

# Chirale Titan- und Zirkoniumkomplexe mit dem 1-(8-Chinolyl)-2,3-dimethylcyclopentadienyl-Liganden<sup>1</sup>

Markus Enders<sup>\*</sup>, Ralph Rudolph, Hans Pritzkow

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, Heidelberg D-69120, Germany

Eingegangen 27 Juni 1997

## Abstract

Reaction of 8-lithioquinoline with 2,3-dimethylcyclopent-2-en-1-one leads to 1-(8-quinolyl)-2,3-dimethyl-cyclopentadiene (**1**) after hydrolysis and H<sub>2</sub>O elimination in acidic solution. With strong bases **1** is deprotonated to the intensively red coloured anion **2**. **2** was converted to the trimethylsilyl derivative **3**, which could be characterized by crystal structure analysis. **3** reacts with group 4 transition metal chlorides to the chiral trichlorotitanium and trichlorozirconium complexes **4** and **5**. **4** was examined by crystal structure analysis and shows the expected interaction between the quinolyl nitrogen atom and the metal centre.

## Abstract

Reaktion von 8-Lithiochinolin mit 2,3-Dimethylcyclopent-2-en-1-on führt nach Hydrolyse und H<sub>2</sub>O-Eliminierung in saurer Lösung zu 1-(8-Chinolyl)-2,3-dimethyl-cyclopentadien **1**. Mit starken Basen wird **1** zum intensiv rotfarbigen Anion **2** deprotoniert. **2** wurde in das Trimethylsilyl-Derivat **3** überführt, welches durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. **3** reagiert mit Metalltetrachloriden der 4. Gruppe zu den chiralen Trichlor Titan- und Trichlorzirkonium-Komplexen **4** und **5**. **4** wurde mittels Kristallstrukturanalyse untersucht und zeigt die erwartete Koordination zwischen dem Chinolyl-Stickstoffatom und dem Metallzentrum. © 1997 Elsevier Science S.A.

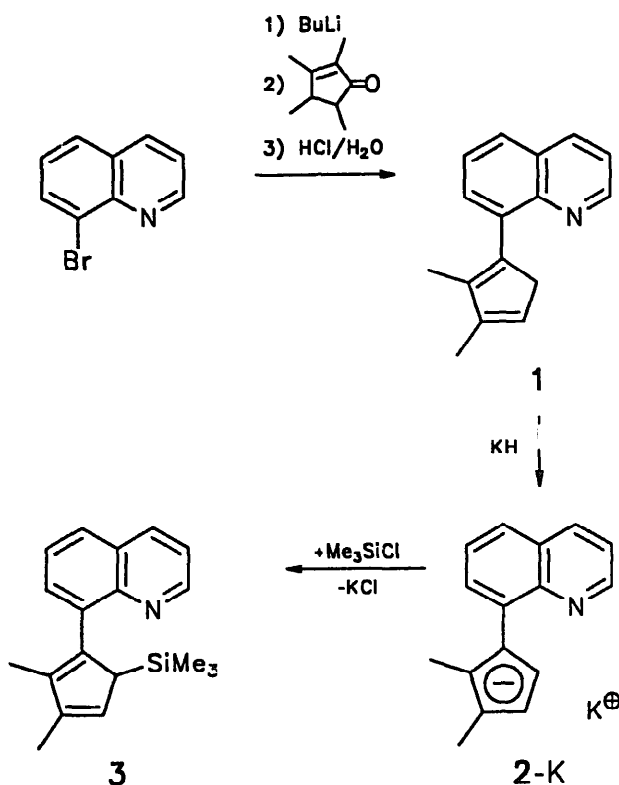
*Keywords:* N-functionalized cyclopentadienyl; Donor ligands; Titanium; Zirconium

## 1. Einleitung

Metallocene sowie Metallocenderivate finden zunehmendes akademisch als auch industrielles Interesse als Vorläufer für Katalysatoren zur Olefinpolymerisation bzw. als lösliche, homogen katalysierende Systeme, die das mechanistische Studium der Ziegler–Natta Katalyse erlauben [1,2]. Während die unsubstituierten bzw. nicht derivatisierten Metallocendihalogenide der 4. Gruppe in Verbindung mit MAO vergleichsweise geringe Aktivitäten gegenüber Substraten wie Ethen und vielmehr Propen zeigen, gelang es durch Darstellung verschiedenartiger Derivate, die Aktivitäten zu erhöhen und die Eigenschaften des polymeren Produkts gezielt zu beeinflussen [3–10]. Anwendung können hierbei auch Mono-Cp-Übergangsmetallkomplexe des Halbsandwich-Typs finden, die an ihrem Cyclopentadienyl-Liganden mit zusätzlichen Donorfunktionen substituiert sind [11–16]. Diese Verbindungen besitzen zum Teil hemilabile Liganden, bei denen eine reversible Koordination der Donorfunktion an das Metallzentrum die Eigenschaften der Katalysatoren und damit der Produkte beeinflussen kann. In der Reihe der mit Stickstoff-Donoren funktionalisierten Halbsandwich-Komplexe von Metallen der 4. Gruppe wurde von uns bereits über die Synthese chinolinsubstituierter Tetramethylcyclopentadiene und ihrer Titan- bzw. Zirkonium-Komplexe berichtet [17]. Im Folgenden wird hier die Darstellung des 1-(8-Chinolyl)-2,3-dimethyl-cyclopentadienyl-Liganden sowie seiner Titan-

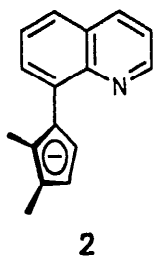
<sup>\*</sup> Corresponding author. Fax: +49-6221-545609; e-mail: markus.enders@urz.uni.heidelberg.de.

<sup>1</sup> Herrn Professor Dr. Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.



Scheme 1.

und Zirkonium-Komplexes vorgestellt. Aufgrund der unsymmetrischen Substitution der Cyclopentadienyl-liganden ergeben sich chirale Komplexe. Im Gegensatz zu Liganden, in denen der Stickstoff-Donor aus einer Amino- oder Pyridyl-Gruppe besteht, die über eine Alkylkette mit dem Cyclopentadienyl verknüpft ist [18–25], erlaubt im hier beschriebenen Fall die Einbettung der C<sub>2</sub>-Brücke in ein planares, heterocyclisches System nur noch die Rotation um eine C–C Einfachbindung. Die resultierende konformative Starrheit führt zu einer begünstigt chelatisierenden Koordination des Liganden an das Metallzentrum sowie zu guten Kristallisationseigenschaften.



## 2. Ergebnisse und diskussion

Die Synthese von **1** erfolgte analog der Darstellung von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>H [26]. Zunächst wurde 8-Bromchinolin mit *n*-BuLi lithiiert und das entstehende Lithiochinolin mit 2,3-dimethylcyclopent-2-en-1-on umgesetzt. Nach Hydrolyse und H<sub>2</sub>O-Eliminierung wurde das Cyclopentadien **1** im Vakuum destilliert. Obwohl substituierte Cyclopentadiene häufig als Isomerengemische vorliegen, wird bei **1** nur ein Isomer gefunden (Schema 1).

Mit Kaliumhydrid wird **1** zum intensiv rotfarbigen Anion **2** deprotoniert. Reaktion von **2** mit Me<sub>3</sub>SiCl liefert das Trimethylsilylderivat **3** als gelbes, hochviskoses Öl. Bei –30°C wurden aus Pentan Kristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 1).

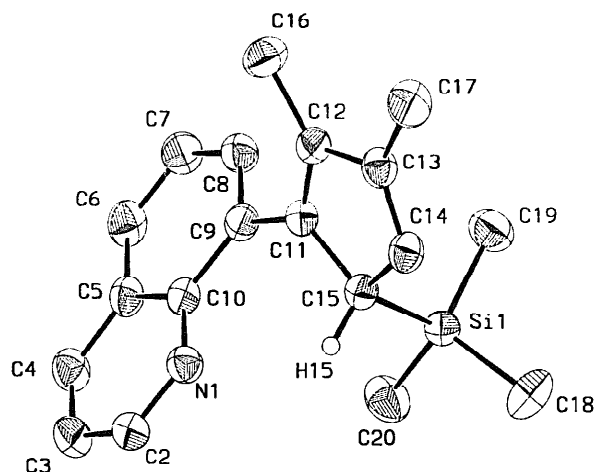
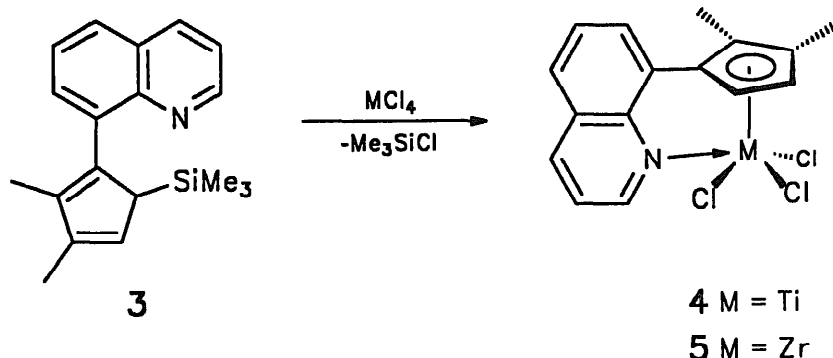


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Abstände [Å]: Si1–C15 1.907(2); Si1–C18 1.866(2); Si1–C19 1.862(2); Si1–C20 1.864(2); C9–C11 1.484(2); C11–C12 1.367(2); C12–C13 1.468(2); C13–C14 1.348(2); C14–C15 1.491(2); C15–C11 1.506(2). Ausgewählte Winkel [°]: C2–N1–C10 117.8(1); N1–C10–C9 118.4(1); C10–C9–C8 118.0(1); C8–C9–C11 120.1(1); C10–C9–C11 121.9(1); C11–C12–C13 109.1(1); C12–C13–C14 108.4(1); C13–C14–C15 110.7(1); C14–C15–C11 102.8(1); C15–C11–C12 109.0(1); Si1–C15–H15 104.0(9); C14–C15–H15 113.0(9); C14–C15–Si1 111.1(1); C11–C15–H15 111.5(9); C11–C15–Si1 114.8(1).

Der Cyclopentadien-Ring in **3** ist weitgehend planar mit einer maximalen Abweichung von der Idealebene von 0.012 Å. Beim Chinolinsystem liegt die maximale Abweichung von der Idealebene bei 0.019 Å, beide Ebenen sind um 48° gegeneinander verdreht. Bei anderen pyridinsubstituierten Cp-Derivaten geeigneter Symmetrie wurde eine C–H–N Wechselwirkung in Lösung vermutet [17,20]. In der Festkörperstruktur von **3** sind die beiden Ringsysteme zwar so angeordnet, daß H15 zum Lonepair von N1 zeigt, der Abstand N1–C15 ist mit 3.07 Å aber relativ lang für eine Wasserstoffbrücke.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindung **3** zeigen eine komplexe Vielzahl von Signalen, da in Lösung ein dynamisches System von SiMe<sub>3</sub>- und H-Verschiebungen am Cp-Ring vorliegt [27–29]. Nach Auflösen von kristallinem **3** in CDCl<sub>3</sub> tritt ein Hauptisomer auf, dessen Signale zum Teil von denen verschiedener anderer Isomere überlagert sind. Die Signale der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe liegen im Bereich zwischen –0.46 und 0.22 ppm, die der Methylgruppen zwischen 1.89 und 2.13 ppm. Zwei breite Signale bei 4.51 und 6.27 ppm sind den olefinischen Protonen des Cyclopentadiens zuzuschreiben, die Signale im Bereich zwischen 7.30 und 8.90 ppm den Chinolin-Protonen. Das Massenspektrum von **3** zeigt den Molpeak, Fragmente sukzessiver Methyl-Abspaltungen sowie als Basispeak das Fragment C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N, welches durch SiMe<sub>3</sub>-Abspaltung entsteht.



Die Komplexe **4** und **5** wurden durch Umsetzung von **3** mit TiCl<sub>4</sub> bzw. ZrCl<sub>4</sub> in Toluol als orangefarbene bzw. gelbe Feststoffe erhalten. **4** und **5** sind über mehrere Tage an der Luft stabil und lösen sich in polaren Solventien. Während sich **4** in polar protischen teilweise zersetzt, ist **5** selbst in Alkohol oder Wasser unzersetzt löslich. Das Massenspektrum von **4** zeigt keinen Molpeak, der Basispeak bei m/z 338 entspricht einer HCl-Abspaltung; bei **5** tritt der wenig intensive Molpeak m/z 417 auf, der Basispeak m/z 381 entspricht auch hier einer HCl-Abspaltung. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegen, daß neben den η<sup>5</sup>-gebundenen Cp-Ringen auch die N-Atome an die Metallzentren koordinieren. Charakteristisch hierfür sind die Tieffeldsignale der C2-H-Atome (9.22 ppm in **4** und 9.29 ppm in **5**).

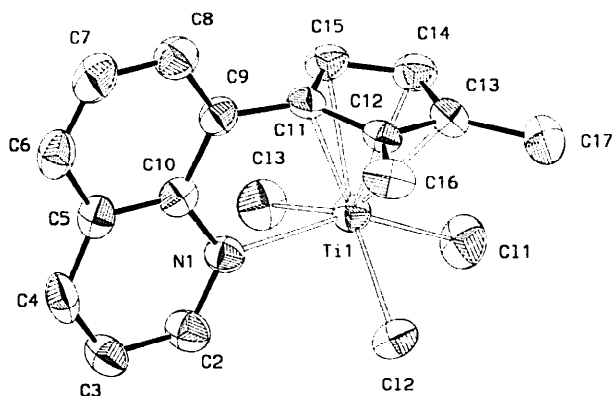


Abb. 2. Molekülstruktur von **4**. Ausgewählte Abstände [Å]: Ti1–N1 2.274(4); Ti1–C11 2.326(2); Ti1–C12 2.322(2); Ti1–C13 2.300(2); Ti1–C11 2.340(5); Ti1–C12 2.405(5); Ti1–C13 2.396(6); Ti1–C14 2.342(6); Ti1–C15 2.325(6); C9–C11 1.492(7). Ausgewählte Winkel [°]: C2–N1–C10 117.4(5); N1–C10–C9 117.5(5); C10–C9–C8 119.3(5); C8–C9–C11 125.3(5); C10–C9–C11 115.4(5); C10–N1–Ti1 120.6(4); C2–N1–Ti1 121.7(4); C10–C9–C11 115.4(5).

Kristalle von **4** wurden bei Raumtemperatur aus Methylenchlorid erhalten; die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes zeigt die erwartete Koordination des Chinolin-Stickstoffatoms an das Titan-Zentrum. Die maximale Abweichung von der Idealebene beträgt im Heterocyclus 0.021 Å, im Cyclopentadienylring 0.005 Å, das Chinolinsystem steht mit 86° nahezu orthogonal zum Cyclopentadienylring. Das Stickstoffatom und die drei Chlorliganden spannen die Basis einer verzerrten quadratischen Pyramide auf, in deren Zentrum sich das Titanatom und an deren Spitze sich der Cp-Ligand befindet. Der Winkel C9–C10–C11 ist etwa 5° kleiner als die idealen 120°, wodurch der Abstand zwischen Stickstoff- und Titanatom verkürzt wird (Abb. 2).

Die Strukturanalyse zeigt, daß mit Hilfe des Cyclopentadienylliganden **2** ein Metallatom von mehreren Seiten umgeben und somit abgeschirmt werden kann. Gegenwärtig untersuchen wir katalytische Olefinpolymerisationen mit den chiralen Komplexen **4** und **5**.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Material und Methoden

Alle Reaktionen wurden unter Inertgas durchgeführt. THF wurde über Kalium, Toluol über Natrium und Methylenchlorid über Calciumhydrid destilliert und entgast. 8-Bromchinolin [30,31] und 2,3-Dimethylcyclopent-2-en-1-on [32] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

#### 3.2. (8-Chinolyl)-2,3-dimethylcyclopentadien (**1**)

5 ml (12.5 mmol) *n*-BuLi (2.5 M in *n*-Hexan) werden bei –95°C zu einer Lösung von 2.5 g (12 mmol) 8-Bromchinolin in 120 ml THF binnen 5 min zugetropft, 15 min nachgerührt, und anschließend 1.3 g 2,3-Dimethylcyclopent-2-en-1-on in 10 ml THF zugetropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Lösung 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 100 g Eis hydrolysiert, mit Salzsäure angesäuert und nach 30 min mit Ammoniaklösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird mit 3 × 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das dunkelbraune Öl im Hochvakuum destilliert. **1** wird in 40% Ausbeute (1.1 g) als gelbes, viskoses Öl erhalten.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N (*M* = 221.30 g/mol). Sdp. 150°C/0.05 mbar. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 1.90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 6.19 (s, 1H, CH); 7.32–7.73 (m, 4H, Chinolin-H); 8.13 (dd, 1H, H<sup>4</sup>); 8.89 (dd, 1H, H<sup>2</sup>). <sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.4, 14.1 (CH<sub>3</sub>); 44.4 (CH<sub>2</sub>); 120.5, 125.8, 126.3, 127.1, 129.8, 135.9, 149.4 (CH); 128.5, 135.9, 139.1, 140.0, 143.8, 146.8 (quart. C). MS (EI): *m/z* (%) 221 (86) [M<sup>+</sup>]; 220 (100) [M<sup>+</sup> – H]; 206 (31) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>]; 191 (9) [M<sup>+</sup> – 2CH<sub>3</sub>].

#### 3.3. (8-Chinolyl)-2,3-dimethyl-trimethylsilylcyclopentadien (**3**)

0.24 g (6 mmol) Kaliumhydrid werden in 20 ml THF vorgelegt und unter Eiskühlung 1.1 g (5 mmol) **1** in 40 ml THF zugetropft, wobei sich die Lösung intensiv rot färbt. Anschließend wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Tabelle 1  
Kristallographische Daten und Parameter der Strukturuntersuchungen an **3** und **4**

Verbindung	<b>3</b>	<b>4</b>
Formel	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NSi	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> NCl <sub>3</sub> Ti
Formelgewicht	293.5	374.6
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P1	P2 <sub>1</sub> /c
Zellkonstanten		
<i>a</i> [Å]	8.097(4)	8.716(1)
<i>b</i> [Å]	8.620(4)	13.203(2)
<i>c</i> [Å]	13.423(7)	13.693(2)
$\alpha$ [°]	71.84(4)	90.00
$\beta$ [°]	73.88(4)	95.71(1)
$\gamma$ [°]	78.43(4)	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	849	1568
<i>Z</i>	2	4
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	1.3	10.5
<i>d</i> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.15	1.59
$2\theta_{\max}$	52.99	50
hkl Bereich	-9/+10, -10/+10, 0/+16	0/+13, 0/+15, -16/+16
Gemessene reflexe	3508	3088
Unabhängige reflexe	3508	2764
Beobachtete reflexe	3177	1812
Parameter	282	225
<i>R</i> 1	0.034	0.064
<i>wR</i> 2	0.094	0.132
$\Delta\rho$ [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.24/+0.25	-0.4/+0.4
Temperatur [°C]	-70	RT

1.7 g (6 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl werden unter Eiskühlung zugetropft, und danach 1.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das THF im Vakuum, nimmt den Rückstand in 50 ml Pentan auf und filtriert das gebildete Kaliumchlorid ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird **3** im Hochvakuum als gelbes Öl in 60% Ausbeute (0.88 g) destilliert.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NSi (*M* = 293.48 g/mol). Sdp. 150°C/0.05 mbar. <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = -0.46–0.22 (m, 9H, SiCH<sub>3</sub>); 1.88–2.13 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 4.51 (m, 1H, CH); 6.27 (m, 1H, CH); 7.33 (q, 1H); 7.49–7.54 (m, 2H); 7.68 (m, 1H); 8.12 (m, 1H); 8.88 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = -2.7, -0.1 (SiCH<sub>3</sub>); 12.3, 14.2 (CH<sub>3</sub>); 52.1 (CHSi); 120.6, 120.7, 125.9, 126.0, 127.4, 135.9 (CH), 137.9, 138.2, 138.3, 140.1, 141.7 (quart. C). MS (EI): *m/z* (%) 293 (57) [M<sup>+</sup>]; 278 (33) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>]; 262 (10) [M<sup>+</sup> - 2CH<sub>3</sub>-H]; 220 (100) [M<sup>+</sup> - SiMe<sub>3</sub>]; 73 (46) [SiMe<sub>3</sub>].

#### 3.4. $\eta^5$ -[1-(8-Chinoly)-2,3-dimethylcyclopentadienyl]-trichlortitan (**4**)

Zu einer Lösung von 0.75 g (4 mmol) Titanatetrachlorid in 30 ml Toluol werden 1.13 g (4 mmol) **3** in 20 ml Toluol unter Eiskühlung zugetropft und 12 Stunden nachgerührt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte gewonnen und aus 50 ml Methylenchlorid umkristallisiert. **4** fällt als orangefarbene Kristalle in 40% (0.58 g) Ausbeute an.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NCl<sub>3</sub>Ti (*M* = 374.53 g/mol). <sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 2.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.01 (d, <sup>3</sup>*J* = 3.3 Hz, 1H, H<sup>CP</sup>); 7.20 (d, <sup>3</sup>*J* = 3.3 Hz, 1H, H<sup>CP</sup>); 7.61 (dd, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); 7.75–7.65 (m, 2H); 7.99 (dd, 1H); 8.40 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1H, H<sup>1</sup>); 9.22 (dd, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1H, H<sup>2</sup>). <sup>13</sup>C NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 14.1, 16.4 (CH<sub>3</sub>); 122.1, 123.7, 124.9, 127.9, 128.3, 130.5, 138.8, 152.0 (CH); 129.3, 132.0, 136.5, 137.7, 141.8 (quart. C). MS (EI): *m/z* (%) 338 (100) [M<sup>+</sup> - Cl]; 302 (31) [M<sup>+</sup> - Cl-HCl]; 220 (98) [M<sup>+</sup> - TiCl<sub>3</sub>]; 204 (80) [M<sup>+</sup> - TiCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]. C,H,N-Analyse: ber. C 51.31%, H 3.77%, N 3.74%; gef. C 51.18%, H 4.03%, N 3.64%.

<sup>2</sup> Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturanalysen können über das Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380143 für **3** und CSD-380144 für **4** angefordert werden.

### 3.5. $\eta^5$ -[1-(8-Chinoly)-2,3-dimethylcyclopentadienyl]-trichlorzirkonium (5)

Zu einer Suspension von 0.93 g (4 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 30 ml Toluol werden 1.13 g (4 mmol) **3** in 20 ml Toluol unter Eiskühlung zugetropft und 12 Stunden nachgerührt. Der entstandene Niederschlag wird über eine Umkehrfritte gewonnen und aus 50 ml Methylenchlorid umkristallisiert. **5** fällt als gelbes Pulver in 60% (0.98 g) Ausbeute an.

$C_{16}H_{14}NCl_3Zr$  ( $M = 417.87$  g/mol).  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 1.91$  (s, 3H,  $CH_3$ ); 2.38 (s, 3H,  $CH_3$ ); 6.64 (d, 1H); 7.02 (d, 1H); 7.87–7.52 (m, 4H); 8.38 (dd, 1H,  $H^1$ ); 9.29 (dd, 1H,  $H^2$ ).  $^{13}C$  NMR (50.3 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 12.9, 14.3$  ( $CH_3$ ); 119.8, 121.7, 121.9, 127.6, 127.7, 131.3, 139.8, 151.0 (CH); 127.2, 128.9, 130.3, 133.0 150.6 (quart. C). MS (EI):  $m/z$  (%) 417 (4) [ $M^+$ ]; 381 (100) [ $M^+ - HCl$ ]; 220 (95) [ $M^+ - ZrCl_3$ ]; 204 (83) [ $M^+ - ZrCl_3 - CH_3$ ]. hi-res MS:  $C_{16}H_{14}NCl_3Zr$ , berechnet 416.9221, gefunden 416.9197.

### 3.6. Kristallstrukturanalyse von **3** und **4**<sup>2</sup>

Die Messung von **3** wurde auf einem Siemens-Stoe AED2 Diffraktometer bei  $-70^\circ C$  und von **4** auf einem Syntex R3 bei Raumtemperatur vorgenommen (Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -scan). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXS 86) gelöst und mit SHELXL 93 gegen  $F^2$  verfeinert [33,34] (Nichtwasserstoffatome anisotrop). Alle Wasserstoffatome in **3** und in **4** (außer den Methylwasserstoffatomen) wurden in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Methylgruppen in **4** wurden als starre Gruppen eingegeben. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem. 18 (1980) 99.
- [2] M. Bochmann, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1996), p. 255.
- [3] M. Aulbach, F. Küber, Chemie in unserer Zeit 28 (1994) 197.
- [4] H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 107 (1995) 1255.
- [5] M. Bochmann, Nachr. Chem. Tech. Lab. 41 (1993) 1220.
- [6] A.H. Hoveyda, J.P. Morken, Angew. Chem. 108 (1994) 1378.
- [7] J.J.W. Eshuis, Y.Y. Tan, A. Meetsma, J.H. Teuben, J. Renkema, G.G. Evens, Organometallics 11 (1992) 362.
- [8] L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 1025.
- [9] B. Temme, J. Karl, G. Erker, Chem. Eur. J. 2 (1996) 919.
- [10] J. Okuda, Nachr. Chem. Tech. Lab. 41 (1993) 8.
- [11] J.C. Flores, J.W.C. Chien, M.D. Rausch, Organometallics 13 (1994) 4140.
- [12] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, Organometallics 8 (1989) 105.
- [13] J. Okuda, Chem. Ber. 123 (1990) 1649.
- [14] J. Okuda, T. Eberle, T.P. Spaniol, Chem. Ber. Recueil 130 (1997) 209.
- [15] P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, Organometallics 9 (1990) 867.
- [16] W.E. Piers, J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw, Synlett 2 (1990) 74.
- [17] M. Enders, R. Rudolph, H. Pritzkow, Chem. Ber. 129 (1996) 459.
- [18] J. Okuda, Comm. Inorg. Chem. 16 (1994) 185.
- [19] P. Jutzi, M.O. Kristen, B. Neumann, H.G. Stammler, Organometallics 13 (1994) 3854.
- [20] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.G. Stammler, Chem. Ber. 128 (1995) 481.
- [21] G. Paolucci, R.D. Fischer, F. Benetollo, R. Seraglia, G. Bombieri, J. Organomet. Chem. 412 (1991) 327.
- [22] G. Paolucci, F. Ossola, M. Bettinelli, R. Sessoli, F. Benetollo, G. Bombieri, Organometallics 13 (1994) 1746.
- [23] G. Paolucci, R. D'Ippolito, C. Ye, C. Qian, J. Gräper, R.D. Fischer, J. Organomet. Chem. 471 (1994) 97.
- [24] J.R. van den Hende, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, T.A. Nile, J. Organomet. Chem. 472 (1994) 79.
- [25] T.J. Clark, T.A. Nile, D. McPhail, A.T. McPhail, Polyhedron 8 (1989) 1804.
- [26] F.X. Kohl, P. Jutzi, J. Organomet. Chem. 243 (1983) 119.
- [27] E.W. Abel, M.O. Dunster, J. Organomet. Chem. 33 (1971) 116.
- [28] A. Davison, P.E. Rakita, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 4479.
- [29] A. Davison, P.E. Rakita, Inorg. Chem. 9 (1970) 289.
- [30] J. Mirek, Roczn. Chem. 34 (1960) 1599.
- [31] J. Mirek, Chemical Abstracts 55 (1961) 22314g.
- [32] V. Jäger, M. Dorsch, W. Spönlein, Angew. Chem. 96 (1984) 815.
- [33] G.M. Sheldrick, SHELXS 86, Universität Göttingen (1986).
- [34] G.M. Sheldrick, SHELXL 93, Universität Göttingen (1993).