

JOM 23025

# Mechanistische Aspekte zur Übergangsmetall-katalysierten dehydrierenden Polymerisation von Disilanen und höheren Silanen

E. Hengge und M. Weinberger

*Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, 8010 Graz (Austria)*

(Eingegangen den 29. Mai 1992)

## Abstract

The dehydrogenative polymerization of 1,2,3-trimethyltrisilane and a mixture of diastereomers of 1,2,3,4-tetramethyltetrasilane showed evidence that besides the “ $\sigma$ -bond metathesis” mechanism a further mechanism is present. We therefore postulate a silylene mechanism. The silylenes are generated from the transition silyl complex intermediate by well-known  $\alpha$ -elimination and a proposed new type of  $\beta$ -elimination which involves Si–Si bond cleavage, and is designated “ $\beta^*$ -bond elimination”.

## Zusammenfassung

Bei der dehydrierenden Polymerisation von 1,2,3-Trimethyltrisilan und einem Diastereomergemisch von 1,2,3,4-Tetramethyltetrasilan zeigten sich erstmals Beweise, daß außer dem “ $\sigma$ -bond metathesis” Mechanismus noch ein weiterer Mechanismus bei der dehydrierenden Polymerisation gegenwärtig ist. Wir postulieren dafür einen Silylen-Mechanismus. Die Silylene entstehen aus einem Übergangsmetall-silylkomplex-Intermediat durch die bekannte  $\alpha$ -Eliminierung und einer neuen vorgeschlagenen Form einer  $\beta$ -Eliminierung mit Si–Si-Bindungsspaltung, genannt “ $\beta^*$ -bond elimination”.

## 1. Einführung

J.F. Harrod entdeckte und untersuchte die dehydrierende Polymerisation von Monosilanen und beschäftigte sich auch mit mechanistischen Überlegungen zu dieser neuen Methode der Si–Si Bindungsknüpfung. Er schlägt dabei einen Mechanismus vor, der über eine  $\alpha$ -Eliminierung eines Übergangsmetallsilylkomplexes zu einem Übergangsmetallsilylen führt. Durch wiederholende Insertion eines Silylrestes in den  $Cp_2M=SiHR$  Komplex, gemäß Schema 1, kommt es zur Si–Si Bindungsknüpfung [1,2]. Daneben werden auch nicht katalytisch aktive  $\mu$ -H und  $\mu$ -Silyl verbrückte binucleare Komplexe gebildet, die isoliert und charakterisiert wurden [3,4].

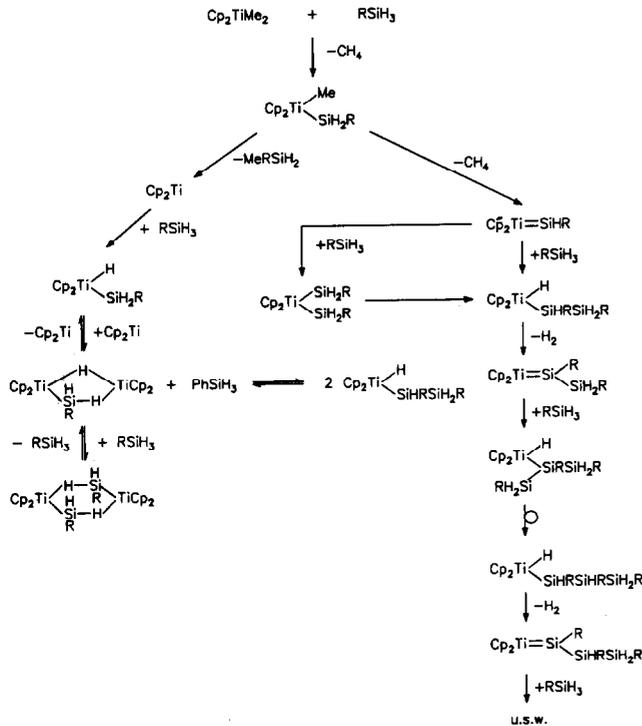
Primäre Monosilane  $RSiH_3$  polymerisieren am besten, sekundäre Monosilane  $R_2SiH_2$  erfordern überwiegend bereits drastischere Reaktionsbedingun-

gen und geben meist nur Dimere und Trimere und in geringen Mengen höhere Oligomere [5]. Tertiäre Monosilane  $R_3SiH$  reagieren nicht, und, falls doch, würde nur eine Kopplung zum Dimer eintreten. Wie auch aus dem Mechanismus (Schema 1) zu erkennen ist, ergeben sekundäre Silane bevorzugt Dimere aber kaum Polymere. Es geben also bevorzugt nur primäre Monosilane entsprechende Polysilane. Die entstehenden Polysilane sind linear mit schwankenden cyclischen Anteilen. Verzweigte oder sogar vernetzte Polysilane wurden bisher bei der dehydrierenden Polymerisation von Monosilanen nicht gebildet.

Ein weiterer sehr interessanter Vorschlag für einen Polymerisationsmechanismus stammt von T.D. Tilley. Diesen Mechanismus bezeichnete er als “ $\sigma$ -bond metathesis mechanism” [6–9] der in Schema 2 veranschaulicht ist.

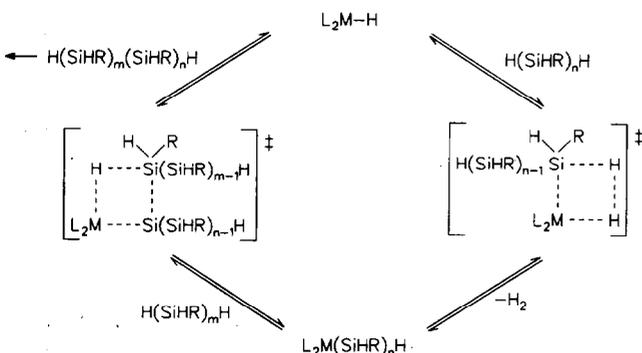
Ein ähnlicher Metathese-prozeß für C–H und H–H Bindungen über eine vier-Zentren Übergangszustand wurde schon früher vorgeschlagen ( $Cp_2^*Sc-R + R'H \rightarrow Cp_2^*Sc-R' + R-H$ ;  $Cp^* = C_5Me_5$ ) [10]. In Bezug auf

Correspondence to: Professor E. Hengge.



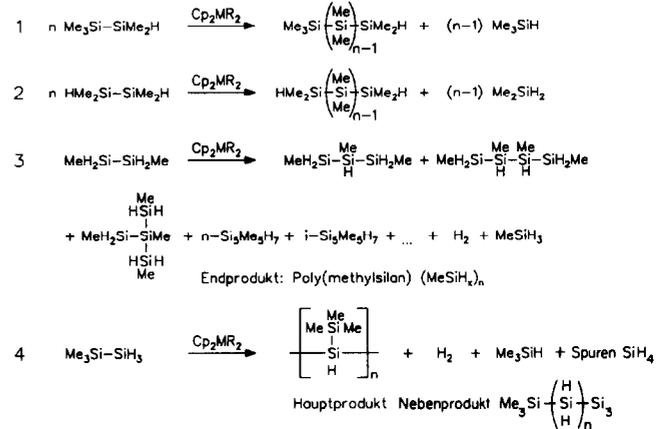
Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Polymerisation von  $\text{PhSiH}_3$  nach J.F. Harrod.

die Silane betrifft der Metatheseprozess M–H, M–Si, Si–H und Si–Si Bindungen. Besonders der letztere Bindungstyp, die Si–Si Bindung, ist interessant, da nun auch eine Si–Si Bindungsspaltung im Mechanismus beinhaltet ist und der Polymerisationsvorgang reversibel wird. Ein Hinweis auf Reversibilität wurde bei der Polymerisation der Monosilane bereits gefunden. Bei der Umsetzung von  $\text{PhH}_2\text{SiSiH}_2\text{Ph}$ , dem ersten Kopplungsprodukt der Polymerisation von  $\text{PhSiH}_3$ , mit  $\text{Cp}_2^*\text{HfH}_2$ , wurden signifikante Mengen  $\text{PhSiH}_3$  detektiert [7]. Außerdem wird diese Si–Si Bindungsspaltung als Hemmnis für einen höheren Polymerisationsgrad herangezogen. Allgemein ist dieser Mechanismus

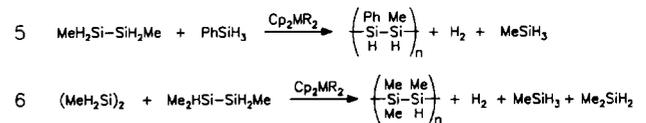


Schema 2. "σ-Bond metathesis" Mechanismus nach T.D. Tilley.

#### HOMOPOLYMERISATION:



#### COPOLYMERISATION:



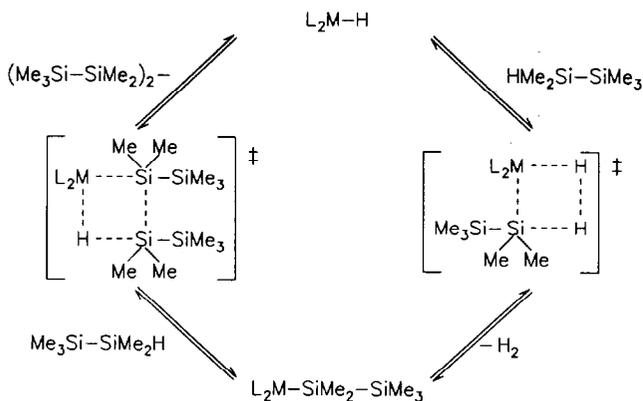
Schema 3. Polymerisationsergebnisse von Disilanen.

bisher am besten untersucht und als gegeben akzeptiert. Auch bei der dehydrierenden Polymerisation von  $\text{PhSiH}_3$  mittels der Lanthaniden Metallocene (z.B.  $\text{Cp}_2^*\text{LnR}$  mit  $\text{Cp}^*=\text{C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Y, Lu}$ ;  $\text{R}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2, \text{H}$ ) kommt ein Metatheseprozess zum Tragen [11].

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Wie wir bereits beschrieben haben, zeigen Disilane ein anderes, ungewöhnliches Verhalten bei der dehydrierenden Polymerisation. So lassen sich bereits Disilane mit nur einer H-Funktionalität am Si polymerisieren und es traten erstmals verzweigte und vernetzte Polysilane auf [12,13]. Zudem kommt es auch zu einer Si–Si Bindungsspaltung. Dies wirft neue Fragen zum Mechanismus auf. Im folgenden Schema 3 sind die Resultate der Polymerisationsergebnisse (Substanzpolymerisation, polymerization in bulk) der Disilane zusammengefaßt ( $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{M}=\text{Ti, Zr}$ ;  $\text{R}=\text{Me}$ ).

Die sehr ungewöhnlichen Polymerisationsergebnisse von Tetramethyldisilan (1) und 1,1,2,2-Tetramethyldisilan (2) zeigen bereits, daß kein Mechanismus über eine α-Eliminierung, aufgezeigt in Schema 1, möglich ist. Bei der α-Eliminierung müßte  $\text{CH}_4$  als einziges Eliminierungsprodukt auftreten. Tatsächlich wird aber  $\text{Me}_3\text{SiH}$  (1) und  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  (2) als jeweils gasförmiges Reaktionsprodukt bei der Polymerisation erhalten. Es findet also eine Si–Si Bindungsspaltung statt, bei der ein Monosilan eliminiert wird. Durch den Bindungs-

Schema 4. Metatheseprozess für  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_2\text{H}$ .

spaltungsprozess werden nun auch Oligomere mit ungerader Anzahl von Si-Atomen gebildet, obwohl von einer Disilanyleinheit ausgegangen wird. Die Si-Si Bindungsspaltung ist der entscheidende Schritt zum Aufbau einer Polymerstruktur, scheinbar ein Paradoxon.

Die " $\sigma$ -bond metathesis" beschreibt einen Mechanismusschritt mit Si-Si Bindungsspaltung, dieser spielt aber bei der Polymerisation der Monosilane eine untergeordnete Rolle und konnte noch nicht als allgemein gültig bei der Polymerisation der Monosilane beobachtet werden. Läuft nun der normale Metatheseprozess ab, müsste bei der Polymerisation von  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{H}$  Decamethyltetrasilan (Schema 4) entstehen. Dies ist aber nicht der Fall, da Decamethyltetrasilan nicht einmal in Spuren gefunden werden konnte. Tatsächlich werden aber Oligomere nach Schema 3, Gl. (1), gebildet. Diese könnten theoretisch durch eine Metathese mit überwiegender Si-Si Bindungsspaltung gebildet werden, jedoch müsste aber auch Decamethyltetrasilan auftreten. Dies ist aber nicht der Fall. Damit kann kein Metatheseprozess nach T.D. Tilley als Erklärung der Polymerisation von  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{H}$  herangezogen werden.

Im Prinzip wäre eine Disproportionierung denkbar, wie sie für diese beiden Disilanderivate mit Pt-Komplexen bereits beschrieben wurde [14,15]. Aber bisher wurde bei der dehydrierenden Polymerisation von Monosilanen mittels Metallocenkomplexen der  $d^2$ -Elemente, nicht einmal als Nebenreaktion, eine Disproportionierung beobachtet. Damit ist es sehr unwahrscheinlich, daß eine Disproportionierung vorliegt.

Alles deutet darauf hin, daß die Polymerisation von  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{H}$  und  $\text{HMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{H}$  über Silylene verläuft. Unser Vorschlag zur Bildung dieser Silylene betrifft eine neue Form der Eliminierung, ausgehend von einem Übergangsmetallsilylkomplex. Es wird nicht wie in der klassischen  $\beta$ -Eliminierung der Organylrest in  $\beta$ -Position eliminiert, sondern die  $\beta$ -Bindung über

einen 4-Zentren Übergangszustand gespalten und der gesamte entsprechende Molekülrest eliminiert. Wir bezeichnen diese in der Chemie neue Form der Eliminierung als " $\beta^*$ -bond elimination". Sie tritt sowohl bei der Startreaktion, der Erzeugung der aktiven Katalysatorspezies aus dem Übergangsmetallsilylkomplex (dieser bildet sich aus dem Metallocenkomplex unter  $\text{CH}_4$ -Abspaltung, welches wir tatsächlich in der Gasphase fanden) (Schema 5(a)), als auch im eigentlichen Polymerisationsprozess auf (Schema 5(b)). Das Resultat ist nun wie bei der  $\alpha$ -Eliminierung, Schema 1, ein Übergangsmetallsilylen  $\text{L}_2\text{M}=\text{SiMe}_2$  (Schema 5(a), 5(b)). Bisher ist es nicht gelungen Übergangsmetallsilylenkomplexe der  $d^2$ -Elemente Ti, Zr und Hf zu isolieren, da sie offenbar äußerst instabil sein dürften (Zerfall in ein freies Silylen und den freien Metallocen-Komplex). Es gibt aber von anderen d-Elementen kinetisch stabilisierte Übergangsmetallsilylenkomplexe, die isoliert und charakterisiert werden konnten [16–20].

Der Wachstumsschritt ist nun die Insertion eines Silylrestes in die M-Si Bindung oder der Komplex zerfällt in ein freies Silylen und dieses insertiert in eine Si-Si und/oder Si-H Bindung (Schema 5(c)).

Ein weiteres sehr überraschendes Ergebnis erbrachte die Polymerisation von  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$ . Dabei bildeten sich neben den linearen Oligosilanen auch verzweigte Oligomere und Endprodukt dieser äußerst heftig und rasch verlaufenden Polymerisation ist das vernetzte Poly(methylsilan)  $(\text{MeSiH}_x)_n$  [12,13] (Schema 3, Gl. (3)). Damit wurden erstmals Isosilane bei der dehydrierenden Polymerisation beobachtet. Neben einer  $\text{H}_2$ -Entwicklung kommt es auch zu einer  $\text{MeSiH}_3$ -Entwicklung während der Polymerisation und zur Bildung von Oligomeren mit ungerader Anzahl von Si-Atomen. Es tritt also auch eine Si-Si Bindungsspaltung ein.

Hier dürften zwei Polymerisationsmechanismen beteiligt sein. Einerseits  $\sigma$ -bond metathesis, die zur Bildung der linearen Anteile ( $\text{H}_2$ -Entwicklung) führt und andererseits  $\beta^*$ -bond elimination ( $\text{MeSiH}_3$ -Entwicklung), die zusätzlich zur Bildung der verzweigten Anteile führt, da das intermediär gebildete Silylen in die Si-H Bindung insertieren kann. Der genaue Polymerisationsablauf von  $\text{MeH}_2\text{SiSiH}_2\text{Me}$  mittels  $\text{Cp}_2\text{MMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) ist bereits beschrieben worden [13].

### 2.1. Dehydrierende Polymerisation von $\text{H}(\text{MeSiH})_3\text{H}$ und $\text{H}(\text{MeSiH})_4\text{H}$ mittels $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$

Die deutlichsten Hinweise, daß zwei Polymerisationsmechanismen auftreten, zeigten sich bei der Polymerisation von 1,2,3-Trimethyltrisilan  $\text{H}(\text{MeSiH})_3\text{H}$  und von 1,2,3,4-Tetramethyltetrasilan  $\text{H}(\text{MeSiH})_4\text{H}$ . Abbildung 1 zeigt das Gaschromatogramm 30 s nach

Polymerisationsbeginn von  $\text{H}(\text{MeSiH})_3\text{H}$  und Abb. 2 zeigt das Gaschromatogramm 30 s nach Polymerisationsbeginn von  $\text{H}(\text{MeSiH})_4\text{H}$ . In Schema 6 sind die Peaks zu den entsprechenden Oligosilanen zugeordnet. An jedem Si ist eine Me-Gruppe, der Rest ist Wasserstoff.

Die Polymerisation des Trisilans und des Tetrasilans verläuft äußerst rasch und liefert nach einigen Minuten als Endprodukt wieder vernetztes, unlösliches, unschmelzbares Poly(methylsilan)  $(\text{MeSiH}_x)_n$ . Neben einer  $\text{H}_2$ -Entwicklung findet sich in der Gasphase auch  $\text{MeSiH}_3$ .

Aus den Gaschromatogrammen und der GLC-MS Analyse und  $^{29}\text{Si}$ -NMR Messungen lassen sich folgende Feststellungen treffen:

(i) Als Hauptprodukt nach 30 s Polymerisation wird aus dem Trisilan ein Hexasilan ( $\text{D} + \text{D}^*$ ) bzw. aus dem Tetrasilan ein Octasilan ( $\text{F} + \text{F}^*$ ) gebildet, also hat eine Kopplung des Trisilans (A) b.z.w. des Tetrasilans ( $\text{B}^*$ ) stattgefunden (keine Si-Si Bindungsspaltung!). Daneben treten durch Si-Si Bindungsspaltung in geringeren Mengen alle anderen Oligomere, sowohl mit gerader als auch mit ungerader Anzahl von Si-Atomen (Isosilane und lineare Silane) auf, bis zu einem Dodecasilan.

(ii) Bei dieser Kopplung des Trisilans und des Tetrasilans wird nicht das lineare Kopplungsprodukt als Hauptprodukt gebildet sondern das entsprechende Isosilan (Isohexasilane D und Isooctasilane F). So beträgt z.B. das Verhältnis Isosilan : linearem Silan  $\text{D} : \text{D}^*$ , 92 : 8 (Abb. 1).

Für die Isohexasilane (Peak D) konnten alle drei möglichen verzweigten Konstitutionsisomere gefunden werden, sodaß für alle weiteren höheren Isosilane alle möglichen Konstitutionsisomere ebenfalls gebildet werden dürften. Der sehr kleine Peak vor dem Peak D, dürfte das entsprechende Cyclohexasilan sein.

Es ist daher offensichtlich, daß mindestens zwei Polymerisationsmechanismen bei der dehydrierenden Polymerisation von Disilanen und höheren Silanen beteiligt sind. Einerseits ein Mechanismus, der das zu polymerisierende Monomer zu höheren Vielfachen des Ausgangsproduktes koppelt ( $\alpha$ -Eliminierung,  $\sigma$ -bond metathesis) und andererseits ein Mechanismus der die Si-Si Bindung spaltet, wobei freie Silylene entstehen ( $\beta^*$ -bond elimination) und es damit zum ungewöhnlich raschen Aufbau einer Polymerkette (siehe Abb. 1 und Abb. 2), innerhalb von Sekunden beobachtet bis zu einem Dodecasilan  $\text{Si}_{12}$ , und Bildung von Verzweigungen kommt.

Auch bei der  $\alpha$ -Eliminierung kann es zu Verzweigungen kommen, wenn das Übergangsmetallsilylen in ein freies Silylen zerfällt. Bei den Monosilanen beobachtete man bisher ausschließlich eine "Lineare Metathesekopplung" (Schema 7(a)). Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die  $\sigma$ -bond metathesis zu Verzweigungen ("Verzweigte Metathesekopplung", Schema 7(b)) führt. Es müßte hierzu ein 4-Zentren Übergangszustand mit sekundären Si-Atomen gebildet werden, was sterisch bereits sehr anspruchsvoll und daher unwahrscheinlich ist. Die beiden Konstitutionsisomere des Isohexasilans (Peak D), 2-(Methylsilyl)-1,2,3,4,5-

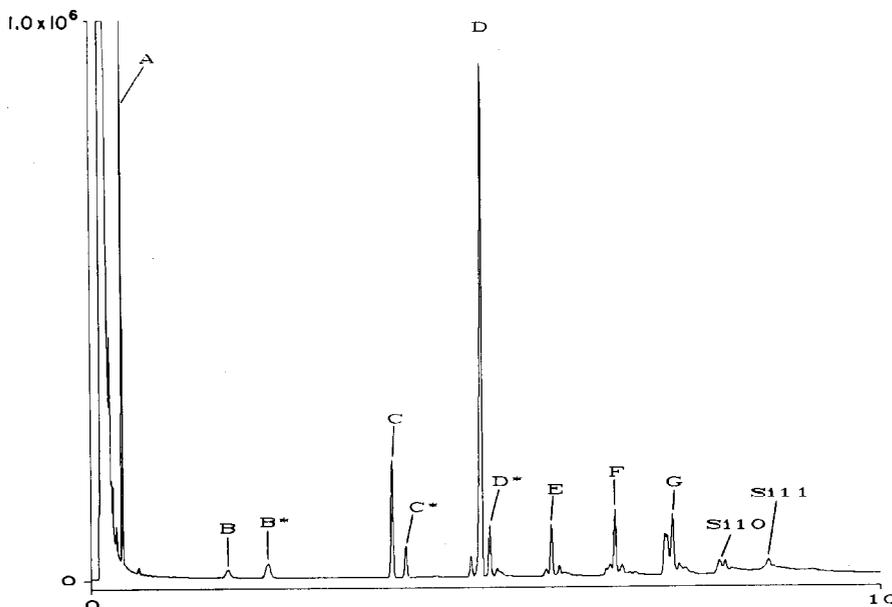
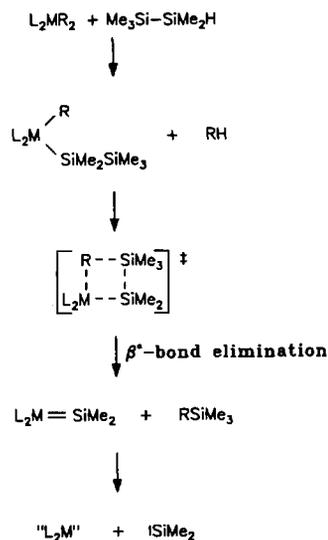
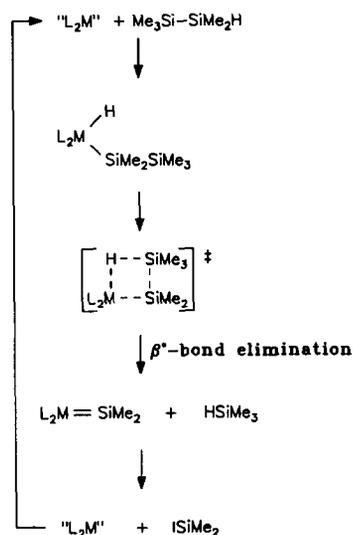


Abb. 1. Polymerisation von  $\text{H}(\text{MeSiH})_3\text{H}$ .

(a)

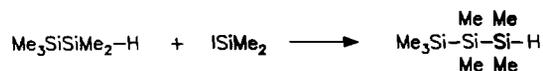
Bildung der aktiven Katalysatorspezies "L<sub>2</sub>M"

(b) Polymerisation

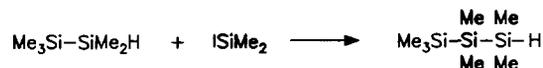


(c)

Insertion des Silylens in eine Si-H Bindung

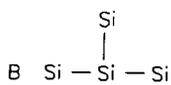


Insertion eines Silylens in eine Si-Si Bindung

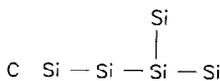


Schema 5. (a) "β\*-bond elimination"; (b) "β\*-bond elimination"; (c) Silyleninsertion.

A Si — Si — Si



B\* Si — Si — Si — Si



C\* Si — Si — Si — Si — Si

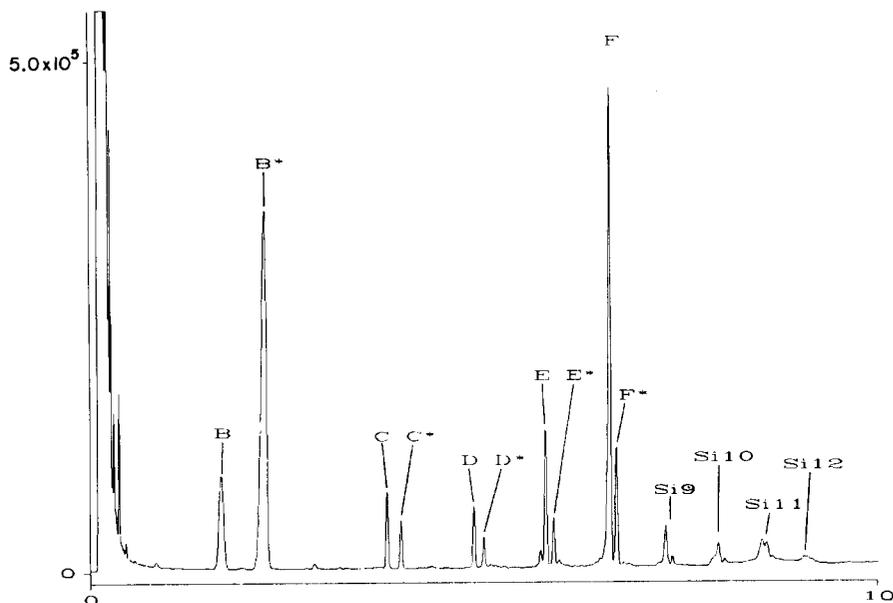
D i-Si<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>H<sub>8</sub>D\* linear H[MeSiH]<sub>6</sub>HE i-Si<sub>7</sub>Me<sub>7</sub>H<sub>9</sub>E\* linear H[MeSiH]<sub>7</sub>HF i-Si<sub>8</sub>Me<sub>8</sub>H<sub>10</sub>F\* linear H[MeSiH]<sub>8</sub>HG i-Si<sub>9</sub>Me<sub>9</sub>H<sub>11</sub>

Schema 6. Produktzuordnung zu Abb. 1 und Abb. 2.

pentamethylpentasilan und 2,3-(Methylsilyl)-1,2,3,4-tetramethyltetrasilan könnten theoretisch durch eine solche "Verzweigte Kopplung" entstehen aber nicht das dritte Isomere 3-(Methylsilyl)-1,2,3,4,5-pentamethylpentasilan.

Dieselben Beobachtungen werden bei der Polymerisation von H(MeSiH)<sub>3</sub>H und H(MeSiH)<sub>4</sub>H mittels Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub> gemacht, wobei die Polymerisation aber wesentlich langsamer verläuft als bei Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> Katalyse. Die Polymerisation führt hier auch zum Endprodukt Poly(methylsilan) (MeSiH<sub>x</sub>)<sub>n</sub>. Hinweise auf eine Reversibilität der dehydrierenden Polymerisation von Disilanen und höheren Silanen konnten wir bisher nicht beobachten.

Zu den katalytisch wirksamen Komplexen sei noch zu erwähnen, daß Metallocenkomplexe von den Elementen der III. Nebengruppe [21] unter der Lanthaniden [11,21–23], sowie der IV.–VI. Nebengruppe und der Actiniden [24], die dehydrierende Kopplung (Polymerisation) von Wasserstoffsilanen bewirken. Wir fanden nun, daß auch Metallocenkomplexe der Metalle der VIII. Nebengruppe offenbar in der Lage sind ein Polysilangerüst aufzubauen. So katalysiert Cobaltocen Cp<sub>2</sub>Co, ein hochreaktiver 19e<sup>-</sup>-Komplex, die Oligomerisation von Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>2</sub>H und von HMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>H zu den selben Oligomeren wie in Schema 3, Gln. (1) und (2) gezeigt. Wir erhielten Oligomere bis zu einem Nonasilan. Auch hier kommt es zur Si-Si Bindungsspaltung und als gasförmige Reaktionsprodukte entweichen Me<sub>3</sub>SiH (1) und Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> (2). Da die Konzentration der Oligomeren mit steigender Kettenlänge stark abnimmt und das Hauptprodukt das Trisilan ist, sowie nach langer Reaktionszeit nur ein geringer Umsatz vorhanden ist, deutet dies eher auf eine Disproportionierung hin als auf eine Polymerisationsreaktion. Es ist bekannt das Me<sub>3</sub>SiSiMe<sub>2</sub>H und HMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>2</sub>H mit Metallkomplexen der VIII. Nebengruppe [14,15] zu den selben Oligomeren disproportionieren wie in Schema 3, Gln. (1) und (2)

Abb. 2. Polymerisation von  $\text{H}(\text{MeSiH})_4\text{H}$ .

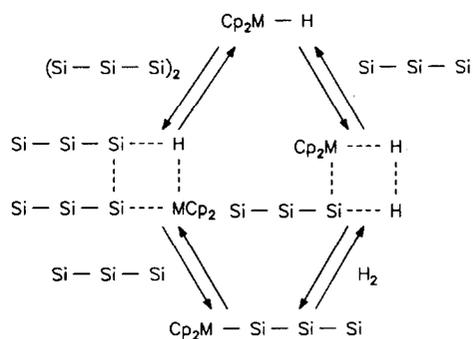
aufgezeigt.  $\text{Cp}_2\text{Co}$  reagiert auch langsam mit  $\text{PhSiH}_3$  bei Temperaturen  $> 100^\circ\text{C}$  zu Oligomeren mit  $\text{PhSiH}$ -Bausteinen ( $^{29}\text{Si}$ -NMR,  $-58$  bis  $-66$  ppm) und dem Disproportionierungsprodukt  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  ( $^{29}\text{Si}$ -NMR,  $-33.28$  ppm;  $^1\text{Si}_{\text{J-H}} = 198.4$  Hz) welches das Hauptprodukt der Reaktion ist. Allgemein scheint nun die Tendenz im Periodensystem so zu sein, daß Metallocenkomplexe der Lanthaniden und III. Nebengruppe [11] sowie Actiniden und der IV.-VI. Nebengruppe [24] dehydrierende Polymerisation (Kopplung) bewirken, hingegen Metallocenkomplexe und andere Metallkomplexe der VIII. Nebengruppe vorwiegend

eine Disproportionierung von Wasserstoffsilanen bewirken.

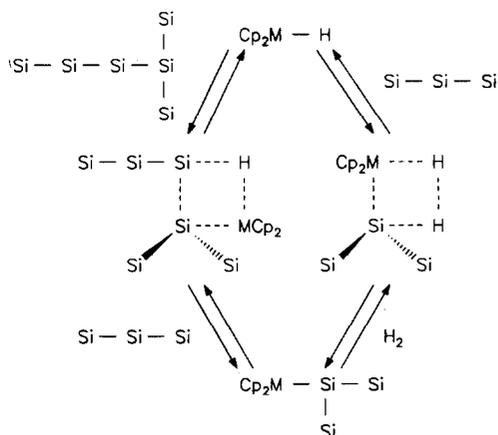
### Literatur

- 1 J. F. Harrod, *ACS Symp. Ser.* 360 (1988) 89.
- 2 J. F. Harrod, *NATO ASI Ser., Ser. E*, 141 (1988) 103.
- 3 J. F. Harrod, C. T. Aitken und E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4059.
- 4 J. F. Harrod und C. T. Aitken, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 1677.
- 5 J. Y. Corey, X. H. Zhu, T. C. Bedard und L. D. Lange, *Organometallics*, 10 (1991) 924.

#### "Lineare Metathesekopplung"



#### "Verzweigte Metathesekopplung"

Schema 7. (a) "lineare  $\sigma$ -Bond metathesis" von  $\text{H}(\text{MeSiH})_3\text{H}$ ; (b) "verzweigte  $\sigma$ -Bond metathesis" von  $\text{H}(\text{MeSiH})_3\text{H}$ .

- 6 T. D. Tilley und H. G. Woo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 3757.
- 7 T. D. Tilley und H. G. Woo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 8043.
- 8 T. D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.*, **10** (1990) 37.
- 9 T. D. Tilley, H. G. Woo und J. F. Walzer, *Polym. Prepr.*, **32** (1991) 441.
- 10 J. E. Bercaw, M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero und W. P. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 203.
- 11 T. J. Marks, C. M. Forsyth und S. P. Nolan, *Organometallics*, **10** (1990) 2543.
- 12 E. Hengge, M. Weinberger und Ch. Jammegg, *J. Organomet. Chem.*, **410** (1991) C1.
- 13 E. Hengge und M. Weinberger, *J. Organomet. Chem.*, **433** (1992) 21.
- 14 M. Kumada, H. Okinoshima und K. Yamaoto, *J. Organomet. Chem.*, **23** (1970) C7.
- 15 M. Kumada, H. Okinoshima und K. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **27** (1971) C31.
- 16 T. D. Tilley, D. A. Straus, A. L. Rheingold und S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 5872.
- 17 C. Zybill, D. L. Wilkinson und G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 583.
- 18 C. Zybill und G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 669.
- 19 C. Zybill und G. Müller, *Organometallics*, **7** (1988) 1368.
- 20 K. Ueno, H. Tobita, M. Shimoi und H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 4092.
- 21 P. L. Watson und F. N. Tebbe, *Chem. Abs.*, **114** (1991) 123331p.
- 22 T. Sakakura, H. J. Lautenschlager, M. Nakajima und M. Tanaka, *Chem. Lett.* (1991) 913.
- 23 P. L. Watson und G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985) 51.
- 24 J. F. Harrod, C. T. Aitken, J. P. Barry, F. Gauvin, A. Malek und D. Rousseau, *Organometallics*, **8** (1989) 1732.