

# Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

## CXLVIII. <sup>☆</sup> Alkynylrhenium(VII)-oxide—Synthese, Eigenschaften und Abbaureaktionen

Wolfgang A. Herrmann <sup>\*</sup>, Fritz E. Kühn, Carlos C. Romão <sup>1</sup>

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-85747 Garching, Germany

Eingegangen den 11. Januar 1995

### Abstract

Alkynylrhenium(VII) oxides are synthesized from  $\text{Re}_2\text{O}_7$  and alkynyltris(*n*-butyl)tin. They are moisture- and temperature-sensitive compounds. The organic ligand adopts  $\eta^1$ -coordination. Alkynylrhenium(VII) oxides can be stabilized by Lewis bases such as 2,2'-bipyridine. The resulting adducts are stable at room temperature. The decomposition of the title compounds depends on the concentration.

**Keywords:** Rhenium; Alkynylrhenium(VII)-oxide; Synthesis; Decomposition; NMR spectroscopy

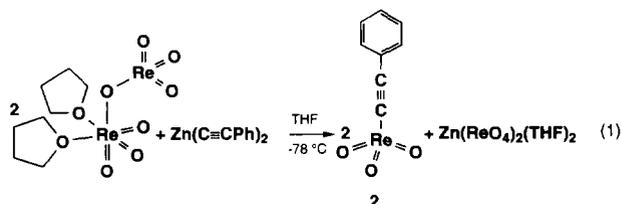
### 1. Einführung

In mehreren Veröffentlichungen konnten wir über die Synthese zahlreicher Organorhenium(VII)-oxide berichten, darunter Verbindungen mit Alkyl- [2], Alkenyl- [3],  $\sigma$ -Aryl- [4] und  $\pi$ -Aryl-Resten [5]. Einige der Komplexe, namentlich der Grundkomplex  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , haben sich als effiziente Katalysatoren in der Oxidationskatalyse erwiesen [6]. Obgleich die Darstellung von Alkynylrhenium(VII)-Komplexen der Imidreihe erfolgreich war [7], haben sich die analogen Oxo-Komplexe der Isolierung entzogen. Wir berichten nun über die gelungene Synthese erster Vertreter dieser Stoffklasse.

### 2. Synthese und Eigenschaften

Hinweise auf die Existenz von Alkynylrhenium(VII)-oxiden erhielten wir bei der Umsetzung von Di(phenylalkinyl)zinn mit  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^\circ\text{C}$  gemäß (Gl. (1)). Aufgrund seiner

extremen Temperatur- und Hydrolyseempfindlichkeit konnte das gebildete (Phenylethynyl)trioxorhenium(VII) nur massenspektroskopisch nachgewiesen werden [8]. Die Aufnahme von in-situ-NMR-Spektren ist bei der Verwendung von Zinkorganyle als Startverbindungen wegen zahlreicher gebildeter Nebenprodukte (teilweise paramagnetisch) und partieller Reduktion des Metalls nicht möglich.



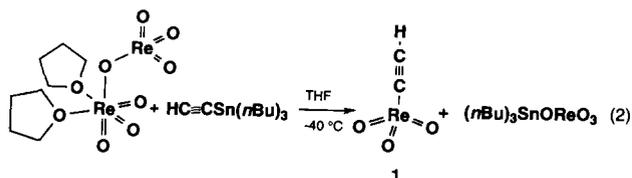
Die Reaktion von Zinnorganyle mit  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ist in NMR-Ansätzen meist problemlos verfolgbar und erlaubt somit den Einsatz der in situ-Spektroskopie. Setzt man Ethynyltris(*n*-butyl)zinn mit  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  um, so erhält man die Stammverbindung Ethynyltrioxorhenium (1) nach Gl. (2). Analog ist auch (Phenylethynyl)trioxorhenium (2) darstellbar. Beide Verbindungen können wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit nicht in Substanz gefaßt werden. Während des

<sup>☆</sup> CXLVII. Mitteilung siehe [1].

<sup>\*</sup> Corresponding author.

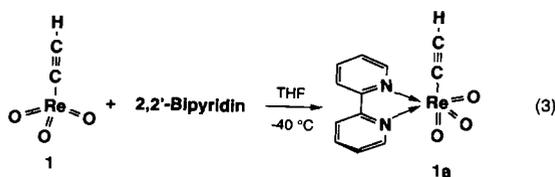
<sup>1</sup> Ständige Anschrift: Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Rua da Quinta Grande 6, P-2780 Oeiras, Portugal.

Abziehens des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum findet auch bei  $-50^{\circ}\text{C}$  erhebliche Zersetzung statt.



Umsetzung mit Lewisbasen wie 2,2'-Bipyridin führt aber beim im Vergleich zu **2** etwas stabileren **1** zur Bildung eines auch bei Raumtemperatur und sogar kurzzeitig an der Luft handhabbaren Addukts **1a**: Diese Verbindung ist das einzige bisher bekannte Organorhenium(VII)-oxid, das im Massenspektrum (CI-MS) mit koordinierender Lewis-Base nachgewiesen werden kann. Das IR-Spektrum belegt die  $\sigma$ -Koordination des Ethynylliganden in **1a** ( $\nu(\text{Re}-\text{C}) = 541$  s und  $525$  sh  $\text{cm}^{-1}$ ).

Sowohl **1** als auch **1a** sind in Lösung beziehungsweise als isolierter Feststoff farblos. Komplex **1a** hydrolysiert an der Luft langsam zu Bipyridinium-perhenat. In Lösung sind **1** und **2** deutlich stabiler als im isolierten Zustand. Wie andere Organorheniumoxide [3,9] zeigen Alkynylrheniumoxide eine Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungstemperatur. Je verdünnter die Lösungen, desto höher ist die Zersetzungstemperatur (Abb. 1). Bei der Zersetzung von Alkynylrheniumoxiden sind neben dem jeweiligen Alkin (GC-MS) noch  $\text{ReO}_2$  und  $\text{ReO}_3$  (IR und Elementaranalysen) als brauner bis schwarzer amorpher Niederschlag nachweisbar.



Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die im Vergleich zu **2** deutlich größere Stabilität von  $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3$  (**3**) [7]. Diese Verbindung ist bei

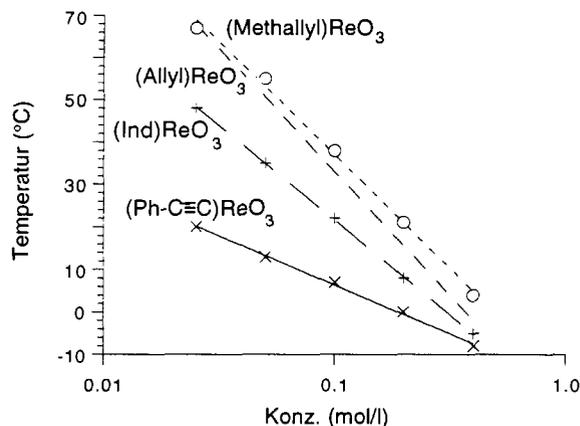


Abb. 1. Konzentrationsabhängige Zersetzungstemperaturen ausgewählter Organorhenium(VII)-oxide. Die Experimente wurden in THF unter strengem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Als Zersetzungstemperatur wurde die Temperatur der Schwarzfärbung der Lösung angenommen.

Raumtemperatur dauerhaft haltbar. Zwei Gründe können dafür verantwortlich sein: (1) Imido-Liganden sind bessere Elektronendonoren als Oxoliganden; (2) das Rheniumzentrum ist bei **3** durch die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen gegen einen nukleophilen Angriff am Rhenium besser abgeschirmt als bei **1** und **2** durch die Oxoliganden.

### 3. NMR-Spektroskopie

Wie bei den thermolabilen Alkynylrhenium(VII)-oxiden [3] ist auch bei den Alkynylrhenium(VII)-oxiden die in situ-NMR-Spektroskopie ein wichtiges Mittel zur Substanzcharakterisierung. Neben den Derivaten **1** und **2** wurden die Verbindung  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{ReO}_3$  (**4**) (das 2,2'-Bipyridinaddukt dieser Verbindung wurde bereits in [10] als Beispiel eines (Pseudohalogen)rhenium(VII)-oxids beschrieben) sowie das extrem thermolabile  $\text{O}_3\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{ReO}_3$  (**5**) NMR-spektroskopisch untersucht.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie kann aussagekräftig nur bei **1** angewendet werden. Mit  $\delta(^1\text{H}) = 4.59$  ppm ist das Ethinylproton stark tieffeldverschoben. Die Ausgangsverbindung  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnBu}_3$  erscheint bei  $\delta(^1\text{H}) = 2.31$  ppm, Ethin bei  $\delta(^1\text{H}) = 1.80$  ppm,  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

Tabelle 1  
 $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Alkynyl-Verbindungen  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^{\text{a}}-\text{C}^{\text{b}}-\text{X}$

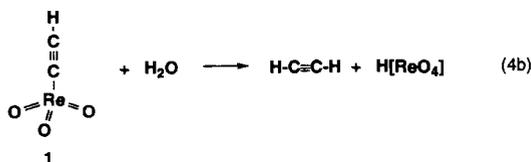
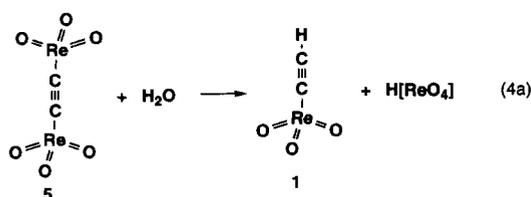
Verbindungen, C-Atom	$\delta$ (ppm)			
	X = $\text{SnBu}_3$	X = $\text{ReO}_3$	X = $\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_3$	X = H
R = H, C <sup>a</sup>	98.3	119.5	–	79.1
R = H, C <sup>b</sup>	88.0	114.8	–	79.1
R = Ph, C <sup>a</sup>	110.7	132.0	124.1 [7]	84.6
R = Ph, C <sup>b</sup>	93.2	120.5	106.3 [7]	78.3
R = X, C <sup>a</sup> = C <sup>b</sup>	116.1	143.7	–	79.1
CN, C	126.5	147.0	–	120.0

bei  $\delta(^1\text{H}) = 3.4$  ppm. In der vergleichsweise starken Tieffeldverschiebung des Ethinylprotons dokumentiert sich erneut deutlich der stark Lewis-acide Charakter der  $\text{ReO}_3$ -Gruppe. Mit  $\delta(^1\text{H}) = 5.37$  ppm ist jedoch das  $\alpha$ -Proton von Indenyltrioxorhenium(VII) noch acider [10], was vermutlich durch die größere Nähe zum Re(VII)-Zentrum bedingt ist. Trotz der ausgeprägten Acidität des Alkynyl-Protons findet der Angriff von Lewis-Basen nicht bevorzugt unter Deprotonierung am Organylrest sondern unter Komplexbildung am Re(VII)-Zentrum statt – wie die Reaktion mit 2,2'-Bipyridin zeigt (vgl. oben).

Einen besseren Vergleich der Alkynylrhenium(VII)-oxide untereinander gestattet die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Tabelle 1 gibt die Verschiebungswerte im Vergleich zu den Organylzinn-Verbindungen, dem Tris(imido)-Komplex **3** und den organischen Alkynylverbindungen an. Deutlich erkennbar ist die durch die  $\text{ReO}_3$ -Gruppe bewirkte Tieffeldverschiebung. Zwei  $\text{ReO}_3$ -Gruppen wie in **5** bewirken gegenüber **1** nochmals eine Tieffeldverschiebung von mehr als 25 ppm, der Unterschied zu  $\delta(^{13}\text{C})$  von den Ethin-Kohlenstoffatomen beträgt etwa 65 ppm. Diese starke Tieffeldverschiebung gibt zugleich den Grund für die Instabilität der Verbindung **5** an. Die beiden Lewis-aciden Rheniumzentren wirken durch ihren starken Elektronenzug destabilisierend.

Mißt man in einem nicht abgeschmolzenen NMR-Röhrchen, so kann man feststellen, daß bereits während der Messung deutliche Hydrolyse erfolgt, die zunächst zur Bildung von **1** und Perrhenat führt. Erst bei noch längerer Wartezeit wird auch die zweite  $\text{ReO}_3$ -Gruppe hydrolytisch abgespalten (Gl. (3)). Komplex **5** ist nochmals signifikant hydrolyseempfindlicher als **1**, der aber seinerseits bereitwillig hydrolysiert:

Bei der Hydrolyse von **4** in feuchtem Solvens bildet sich neben Perrhenat  $\text{HC}\equiv\text{N}$ . Die Bildung von Blausäure kann im NMR-Spektrometer verfolgt werden. Bei der Hydrolyse von **2** entsteht neben Perrhenat (IR-Nachweis) Phenylethin (NMR-Nachweis).



## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur in situ-Darstellung von Alkynylrhenium(VII)-oxiden

250 mg (0.502 mmol)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  werden in 2 ml  $\text{THF-}d_8$  gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wird die stöchiometrische Menge Tris(*n*-butyl)zinn-Verbindung zugegeben. Im Falle von  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{ReO}_3$  färbt sich die Lösung sofort zitronengelb, im Falle von  $\text{O}_3\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{ReO}_3$  muß zur Klärung der Lösung (von ausgefallenem  $\text{Re}_2\text{O}_7\cdot(\text{THF})_2$ ) auf  $-15^\circ\text{C}$  erwärmt werden, im Falle von  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{ReO}_3$  auf  $-20^\circ\text{C}$ . In jedem Fall wird noch bei  $-60^\circ\text{C}$  30 min gerührt. Treten dabei nochmals deutliche Mengen von weißem Niederschlag auf, so ist der Aufwärmvorgang zu wiederholen. Auf keinen Fall darf sich die Lösung dabei dunkler färben (beginnende Zersetzung!). Ein Teil der klaren farblosen beziehungsweise gelben Lösung wird mittels einer Kanüle aus rostfreiem Stahl, die außen mit Trockeneis gekühlt wird, in ein NMR-Röhrchen überführt. (Dieses NMR-Röhrchen befindet sich dabei in einem mit Gummiseptum verschlossenen Schlenkrohr, das mit einer Isopropanol-Trockeneismischung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt wird.) Unmittelbar nach dem Umfüllvorgang wird bei  $-50^\circ\text{C}$  das NMR-Spektrum aufgenommen. Dazu wurde das NMR-Gerät (JEOL JNM GX-400) vor Einführung der Probe auf  $-100^\circ\text{C}$  Meßtemperatur eingestellt. Erst nachdem diese Temperatur erreicht ist, wird die Probe ins Gerät gebracht und danach das NMR-Gerät auf die eigentliche Meßtemperatur eingestellt. Die Bildung von **1**, **2** und **5** ist praktisch quantitativ, da keine beziehungsweise nur äußerst schwache Signale der Sn-Startverbindung im NMR-Spektrum beobachtet werden können. Zu Vergleichszwecken wurden unter gleichen Bedingungen ( $\text{THF-}d_8$  bei  $-50^\circ\text{C}$ ) die NMR-Spektren ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) der Sn-Ausgangsverbindungen aufgenommen. Zur Aufnahme der CI-MS-Spektren wird das Lösungsmittel bei  $-50^\circ\text{C}$  abgezogen und der meist braune Rückstand untersucht.

#### 4.1.1. Ethinyltrioxorhenium(VII) (1)

Ausbeute, laut NMR-Spektren quantitativ, da kein Edukt oder Verunreinigungen erkennbar.

CI-MS ( $^{187}\text{Re}$ );  $m/z$  (rel. Int. (%)) 259 ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 100).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{THF-}d_8$  400 MHz,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  4.59 ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.51 MHz,  $20^\circ\text{C}$ )  $\delta$  114.8 (C–H), 119.5 (Re–C) ppm.

#### 4.1.2. (Phenylethinyl)trioxorhenium(VII) (2)

Ausbeute, laut NMR-Spektren quantitativ.

CI-MS ( $^{187}\text{Re}$ );  $m/z$  (rel. Int. (%)) 335 ( $[\text{M}-\text{H}]^+$ , 26), 235 [ $\text{ReO}_3$ ] $^+$ , 15), 219 ( $[\text{ReO}_2]^+$ , 11.70), 102 ( $[\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ , 100).

$^1\text{H-NMR}$  (THF- $d_8$ , 400 MHz,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  7.62 (d, 2H, *o-H*), 7.46 (dd, 1H, *p-H*), 7.36 (dd, 2H, *m-H*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.51 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  132.0 (Re-C), 120.5 (C-Ph), 133.0 (*o-C*), 129.9 (*m-C*), 129.6 (*p-C*), 123.2 (C-C) ppm.

#### 4.1.3. Bis(trioxorhenyl)acetylen (5)

Ausbeute, laut NMR-Spektrum quantitativ.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.51 MHz,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  143.7 ppm.

#### 4.2. In-situ-Darstellung von Cyanotrioxorhenium(VII) (4)

0.10 g (0.21 mmol)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  werden in 1 ml THF- $d_8$  gelöst und auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann werden 632 mg (0.21 mmol) Tris(*n*-butyl)zinncyanid zugegeben. Die farblose, zunächst von ausgefallenem  $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (\text{THF})_2$  getrübe Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei Hellgelbfärbung auftritt. Ein Teil der Lösung wird mittels einer Stahlkanüle in ein NMR-Röhrchen, überführt, das sich in einem mit Gummiseptum verschlossenen, auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühltem Schlenkrohr befindet. Unmittelbar nach dem Umfüllvorgang wird bei  $-40^\circ\text{C}$  ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Laut NMR ist die Ausbeute quantitativ, Nebenprodukte bzw. nicht umgesetztes Ausgangsprodukt sind nicht zu erkennen.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $d_8$ , 100.51 MHz,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  147.0 ppm.

#### 4.3. Darstellung von 2,2'-Bipyridin-Addukten von Alkinylrhenium(VII)-oxiden

In situ-Darstellung der Alkinylrhenium(VII)-oxide erfolgt analog Vorschriften in Abschnitte 4.1 und 4.2. Zu einer Lösung von 1 mmol Alkinylrhenium(VII)-oxid in 6 ml THF werden bei  $-30^\circ\text{C}$  165 mg (1.1 mmol) 2,2'-Bipyridin gegeben. Innerhalb weniger Sekunden tritt voluminöser Niederschlag auf. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und noch 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abkanüliert und der Rückstand 3  $\times$  mit je 6 ml THF und danach 2  $\times$  mit je 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

##### 4.3.1. (2,2'-Bipyridin)ethinyltrioxorhenium(VII) (1a)

Ausbeute, 0.33 g (81%).

IR (KBr);  $\nu$  3248 w, 3106 sst, 3077 m, 3067 m, 1984 m, 1598 st, 1564 st, 1543 w, 1494 m, 1441 st, 1314 st, 1117 st, 938 m, 921 sh, 911 sh, 778 st, 938 m, 921 sh, 911 sh, 778 st, 732 m, 650 m, 541 w, 525 sh, 422 w  $\text{cm}^{-1}$ .

CI-MS ( $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z$  (rel. Int. (%)) 415 ( $[\text{M} - \text{H}]^+$ , 6), 156 ( $[\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$ , 100).

Anal. Gef.: C, 34.47; H, 2.25; N, 6.83.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$  (415.42) ber.: C, 34.69; H, 2.19; N, 6.47%.

##### 4.3.2. (2,2'-Bipyridin)phenylethinyltrioxorhenium(VII) (2a)

Ausbeute, 0.432 g (87%).

IR (Nujol) (KBr):  $\nu$  3150 m, 3112 sst, 3080 m, 3076 m, 1996 m, 1598 st, 1564 st, 1550 m, 1490 m, 1438 st, 1317 st, 1112 st, 935 m, 919 st, 780 st, 731 w, 653 m, 538 w, 418 w  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. Gef.: C, 44.21; H, 2.72; N, 5.57.  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$  (491.51) ber.: C, 43.99; H, 2.67; N, 5.70%.

##### 4.3.3. (2,2'-Bipyridin)cyanotrioxorhenium(VII) (4a)

1.00 g (2.06 mmol)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  werden in 20 ml THF gelöst und auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann werden 0.632 g (2.06 mmol) Tris(*n*-butyl)zinncyanid zugegeben. Die farblose, zunächst von ausgefallenem  $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (\text{THF})_2$  getrübe Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 20 min bei Raumtemperatur gerührt, dabei tritt Hellgelbfärbung auf. Nun werden 325 mg (2.06 mmol) 2,2'-Bipyridin zugegeben, wobei ein weißer, flockiger Niederschlag ausfällt. Nach 20 min. Rühren bei Raumtemperatur wird abkanüliert, der Rückstand 3  $\times$  mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute, 0.66 g (77%). Ausbeute, 0.74 g (86%).

IR(KBr):  $\nu$  3113 m, 3087 w, 3072 st, 3063 st, 3040 w, 1601 st, 1572 m, 1555 sh, 1528 w, 1499 st, 1474 st, 1445 st, 1316 st, 1275 w, 1247 w, 1228 w, 1178 w, 1160 m, 1105 m, 1076 w, 1064 m, 1036 st, 1022 st, 997 vw, 977 vvw, 943 st, 916 sst, 881 w, 868 w, 855 w, 806 w, 774 st, 728 st, 658 m, 633 w, 543 vw, 511 vvw, 477 vw, 454 w, 423 w, 363 w, 344 m, 317 w, 304 m, 259 m, 246 m, 147 m  $\text{cm}^{-1}$ .

EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) 261 (64)  $[\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2, ^{187}\text{Re}]$ , 235 (2)  $[\text{M}^+ - \text{CN} - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$ , 156 (100)  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+]$ , 78 (26)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+]$ .

Anal. Gef.: C, 32.04; H, 2.09; N, 10.00; Re, 44.15.  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3\text{Re}$  (416.40) ber.: C, 31.73; H, 1.94; N, 10.09; Re, 44.72%.

#### Dank

Diese Arbeit wurde durch die Hermann-Schlosser-Stiftung (Promotionsstipendium für F.E.K.), das Bundesministerium für Forschung und Technologie (JNICT-Protokoll) und die European Economic Community (Network "Selective Processes and Catalysis involving Small Molecules") unterstützt. Wir danken der Degussa AG (Professor Offermanns und Dr. Gerhartz) für die Überlassung von  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , der H.C. Starck GmbH (Professor Winter) für die Überlassung von Rheniumpulver.

**Literatur**

- [1] W.A. Herrmann, P.W. Roesky, R. Alberto, W. Scherer und G. Artus, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [2] W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romão, H. Tran Huy, M. Wang, R.W. Fischer, P. Kiprof und W. Scherer, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 45.
- [3] W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romão und H. Tran Huy, *J. Organomet. Chem.* 481 (1994) 227.
- [4] C. de Méric de Bellefon, W.A. Herrmann, P. Kiprof und C.R. Whitaker, *Organometallics* 11 (1992) 1072.
- [5] F.E. Kühn, W.A. Herrmann, R. Hahn, M. Elison, J. Blümel und E. Herdtweck, *Organometallics* 13 (1994) 1601.
- [6] (a) W.A. Herrmann, W. Wagner, U.N. Flessner, U. Volkhardt und H. Komber, *Angew. Chem.*, 103 (1993) 1704; (b) W.A. Herrmann, R.W. Fischer und D.W. Marz, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1706; (c) W.A. Herrmann und M. Wang, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1709; (d) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, W. Scherer und M.U. Rauch, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1209; (e) S. Yamazaki, J.H. Espenson und P. Houston, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 4683; (f) P. Houston, J.H. Espenson und A. Bakac, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 4517; (g) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch und W. Scherer, *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 243; (h) W.A. Herrmann, R.W. Fischer und J.D.G. Correia, *J. Mol. Catal.*, 94 (1994) 213; (i) W.A. Herrmann, P.W. Roesky, M. Wang und W. Scherer, *Organometallics*, 13 (1994) 4563; (j) W. Adam, W.A. Herrmann, J. Lin, C.R. Saha-Möller, R.W. Fischer und J.D.G. Correia, *Angew. Chem.*, 106 (1994) 2545; (k) C. Huber, C.G. Wu, K. Moller und T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [7] W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R.A. Paciello, R.A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda und D.W. Marz, *Organometallics*, 9 (1990) 489.
- [8] W.A. Herrmann, C.C. Romão, R.W. Fischer, P. Kiprof und C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 183; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 30 (1991) 185.
- [9] W.A. Herrmann, F.E. Kühn und C.C. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 489 (1995) C56.
- [10] W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romão, M. Kleine und J. Mink, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 47.