

Unverbrückte Indenylkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe als Katalysatoren bei der homogenen Olefinpolymerisation

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

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Eingegangen den 3. Juli 1995; in revidierter Form den 20. September 1995

Abstract

The reaction of indenyllithium, IndLi, with CpMCl_3 ($M = \text{Ti, Zr}$) or Cp^*MCl_3 ($M = \text{Zr, Hf}$) leads to complexes of the type $(\text{L})(\text{Ind})\text{MCl}_2$ (1: $\text{L} = \text{Cp}$, $M = \text{Ti}$; 2: $\text{L} = \text{Cp}$, $M = \text{Zr}$; 3: $\text{L} = \text{Cp}^*$, $M = \text{Zr}$; 4: $\text{L} = \text{Cp}^*$, $M = \text{Hf}$). In combination with methylaluminoxan (MAO), complexes 1–4 show a high catalytic activity as homogeneous ethylene polymerization catalysts. The ethylene selective catalyst precursor 3 was characterized by an X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Indenyllithium, IndLi, mit CpMCl_3 ($M = \text{Ti, Zr}$) bzw. Cp^*MCl_3 ($M = \text{Zr, Hf}$) führt zu Komplexen des Typs $(\text{Ind})(\text{L})\text{MCl}_2$ (1: $\text{L} = \text{Cp}$, $M = \text{Ti}$; 2: $\text{L} = \text{Cp}$, $M = \text{Zr}$; 3: $\text{L} = \text{Cp}^*$, $M = \text{Zr}$; 4: $\text{L} = \text{Cp}^*$, $M = \text{Hf}$), die in Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) hochaktive Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation darstellen. Von der ethylen selektiven Katalysatorvorstufe 3 liegt eine Molekülstruktur vor.

Keywords: Zirconium; Hafnium; Indenyl; Polymerization; Catalysis; Ethylene-selective catalysts

1. Einführung

Seit der Entdeckung von Cp_2TiCl_2 [1] haben Metallocendichloridkomplexe mit Metallen der vierten Gruppe eine enorme Bedeutung erlangt. Durch Variation von Anzahl und Art der Substituenten an den beiden π -Liganden konnte eine breite Palette von Komplexen erhalten werden, die bei einer Reihe von katalytischen Prozessen (Hydrozirconierung [2], Hydrosilylierung [3], asymmetrische bzw. enantioselektive Hydrierung [4], Epoxidierung [5], Olefinisomerisierung [6], Olefinpolymerisation [7]) eine Schlüsselrolle spielen.

Komplexe des Typs $(\text{Cp})(\text{L})\text{MCl}_2$ ($\text{L} = \text{Cyclopentadienyl}$ [8], Indenyl- [9] oder Fluorenylderivat [10]; $M = \text{Ti, Zr, Hf}$) sind dagegen vergleichsweise wenig bekannt. Wir berichteten kürzlich über die Darstellung von unverbrückten Fluorenylkomplexen des Typs $(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{Flu}')\text{MCl}_2$ ($R = \text{H, Me}$; $\text{Flu}' = \text{Fluorenylderivat}$; $M =$

Zr, Hf) [11] und haben nun unverbrückte Komplexe des Typs $(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{Ind})\text{MCl}_2$ ($R = \text{H, Me}$; $\text{Ind} = \text{C}_9\text{H}_7$; $M = \text{Ti, Zr, Hf}$) (1–4) synthetisiert, charakterisiert und deren Eigenschaften bei der homogenen Polymerisation von Ethylen und Propylen untersucht.

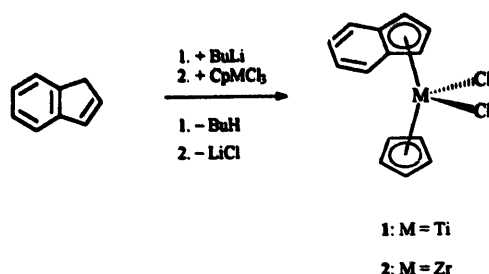
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese von Komplexen des Typs $(\text{Cp})(\text{Ind})\text{MCl}_2$ ($M = \text{Ti}$ (1), Zr (2), und $(\text{Cp}^*)(\text{Ind})\text{MCl}_2$ ($M = \text{Zr}$ (3), Hf (4))

(Cyclopentadienyl)(indenyl)metall-dichloridkomplexe des Typs $(\text{Cp})(\text{Ind})\text{MCl}_2$ ($M = \text{Ti}$ (1), Zr (2)) sind in der Literatur bereits beschriebene Verbindungen, die durch Umsetzung von Indenylthallium mit Cyclopentadienylmetalltrichlorid, CpMCl_3 ($M = \text{Ti, Zr}$), in siedendem Tetrahydrofuran dargestellt wurden [9].

Mit dem Ersatz des sehr giftigen Indenylthalliums durch Indenyllithium und der Verwendung von Diethyl-

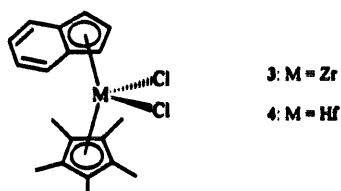
^{*} Corresponding author.



Schema 1.

ether als Lösungsmittel konnte die Synthese nicht nur vom gesundheitlichen Aspekt her entscheidend verbessert, sondern auch hinsichtlich der Reaktionsdauer deutlich verkürzt werden.

Die Komplexe 3 und 4 konnten analog durch Reaktion von Indenyllithium mit Pentamethylcyclopentadienylmetalltrichlorid, $\text{Cp}^* \text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), erhalten werden:



Schema 2.

2.2. Spektroskopische Charakterisierung der Metallocendichloridkomplexe 1–4

Die Komplexe 1–4 wurden mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert. Die NMR-Daten sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Die massenspektroskopischen Daten finden sich im Experimentellen Teil.

2.3. Molekülstruktur von 3

Die Molekülstruktur von 3 zeigt die für Zirconocenkomplexe typische "bent-sandwich"-Struktur mit einem Zentralatom, welches pseudo-tetraedrisch von je einem η^5 -koordinierten Pentamethylcyclopentadienyl- (Cp^*) bzw. Indenylliganden (Ind) sowie zwei σ -gebundenen Chloroliganden umgeben ist.

Der von den beiden Ligand-Fünfringmittelpunkten und dem Zentralatom eingeschlossene Winkel im Molekül 1 beträgt 130.2° und entspricht ebenso wie der Winkel $\text{Cl}(1)\text{--Zr--Cl}(2)$ ($97.8(1)^\circ$) den für $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ZrCl}_2$ bestimmten analogen Werten [8b].

Die Bindungsabstände zwischen dem Zirkonium und den Kohlenstoffatomen $\text{C}(1)\text{--C}(5)$ des Pentamethylcyclopentadienylringes liegen mit $248.7(4)\text{--}253.4(4)$ pm relativ nah beieinander. Im Vergleich dazu unterscheiden sich die Bindungsabstände zwischen dem Über-

Tabelle 1
 ^1H -NMR-spektroskopische Charakterisierung von 1–4 ^a

Komplex	δ (aromat. H) [J(H, H) in Hz]		δ (H) Cp/Cp*-Ligand
1	7.67 (m, 2)	7.38 (m, 2)	6.21 (s, 5)
	6.89 (t, 1) [3.3]	6.68 (d, 2) [3.3]	
2	7.68 (m, 2)	7.29 (m, 2)	6.16 (s, 5)
	6.91 (t, 1) [3.4]	6.53 (d, 2) [3.4]	
3	7.56 (m, 2)	7.25 (m, 2)	2.03 (s, 15)
	6.28 (t, 1) [3.3]	6.18 (d, 2) [3.3]	
4	7.53 (m, 2)	7.24 (m, 2)	2.10 (s, 15)
	6.31 (t, 1) [3.3]	6.05 (d, 2) [3.3]	

^a In Chloroform- d_1 , bei 25°C , δ [ppm] rel. CHCl_3 (7.24), s = Singulett, m = Multiplett, t = Triplett.

gangsmetall und den Fünfringkohlenstoffatomen $\text{C}(11)\text{--C}(19)$ des Indenylliganden deutlich: sie liegen zwischen $249.4(5)\text{--}265.2(4)$ pm, da der Indenylring nicht senkrecht auf der vom Zirkonium und dem Indenyl-Fünfringmittelpunkt gebildeten Verbindungslinie steht. Als Folge dieser unterschiedlichen Bindungssituation ist das Zentrum des Indenyl-Fünfrings (Ind_c) mit 225.3 pm auch mehr als 4 pm weiter vom Zirkonium entfernt als das Pentamethylcyclopentadienyl-Ringzentrum (Cp_c^*). Zudem ist der Indenylring um ca. 45° gegenüber der von den Punkten $\text{Ind}_c\text{--Zr--Cp}_c^*$ gebildeten Spiegelbild-Symmetrieebene verdreht: offenbar besitzt der Indenylligand bei dieser Konformation die geringsten Wechselwirkungen mit den übrigen drei Liganden.

2.4. Polymerisationsreaktionen

Die Metallocendichloridkomplexe 1–4 selbst sind polymerisationsinaktiv und stellen erst in Verbindung mit MAO Katalysatoren für die homogene Ethylenpolymerisation dar. Aus den Polymerisationsdaten (Tabelle 4) ist ersichtlich, daß der Ersatz des Fluorenylliganden durch ein η^5 -koordiniertes Indenyl eine enorme Steigerung der Aktivität bewirkt: so ist der Komplex 3 fünfmal aktiver als der Komplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{ZrCl}_2$ und produziert mit MAO als Cokatalysator unter technisch realistischen Bedingungen ($T_p = 60^\circ\text{C}$; $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 10$ bar) über 70.000 g PE/(mmol Zr h).

Die aus diesem Trend abzuleitende Annahme, daß nun Komplexe mit je einem Cyclopentadienyl- bzw.

Tabelle 2
 ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung von 1–4 ^a

Komplex	δ ($\text{C}_{\text{quart.}}$)	δ (aromat. C)			δ (C) Cp/Cp*-Ligand
1	128.8	128.2	126.2	119.0	110.5
2	126.8	126.3	125.5	122.2	103.1
3	129.0	126.3	125.0	116.9	103.8
					124.5
4	128.7	126.1	125.0	116.3	101.1
					122.3
					122.2

^a In Chloroform- d_1 , bei 25°C , δ [ppm] rel. CDCl_3 (77.0).

Tabelle 3
Bindungsabstände und -winkel von **3** (Molekül 1), pm (°)

Abstände					
Zr(1)–C(1)	249.7(5)	Zr(1)–C(11)	249.7(5)	Zr(1)–Cl(1)	245.2(2)
Zr(1)–C(2)	253.9(4)	Zr(1)–C(12)	265.2(4)	Zr(1)–Cl(2)	242.4(1)
Zr(1)–C(3)	253.4(4)	Zr(1)–C(17)	261.6(5)	Zr(1)–Cp ⁺ (1) _C	221.2
Zr(1)–C(4)	248.7(4)	Zr(1)–C(18)	249.4(5)	Zr(1)–Ind(1) _C	225.3
Zr(1)–C(5)	252.9(5)	Zr(1)–C(19)	249.7(5)		
Winkel					
Cl(1)–Zr(1)–Cl(2)	97.8(1)	Cp ⁺ (1) _C –Zr(1)–Ind(1) _C	130.2	Cp _E ⁺ –Ind(1) _E	54.6

Pentamethylcyclopentadienylliganden noch aktiver sein müßten, erweist sich allerdings als unzutreffend. Offensichtlich wird die Produktivität des jeweiligen Katalysators nicht nur von einem Effekt—beispielsweise von der Größe der π -Liganden, sondern von einer Vielzahl weiterer elektronischer, struktureller und kinetischer Parameter bestimmt, aus deren Zusammenspiel der energetische Zustand des aktiven Zentrums und damit letztlich auch das Polymerisationsverhalten resultiert, wobei eben gerade bei der Ligandkombination Indenyl/Pentamethylcyclopentadienyl ein Optimum erreicht werden kann.

Eine weitere Eigenschaft von **3**/MAO ist seine Inaktivität gegenüber Propylen; die Kombination **3**/MAO stellt somit einen ethylenselektiven Katalysator dar. Vermutlich wird das aktive Reaktionszentrum in diesem Fall durch den raumerfüllenden Pentamethylcyclopentadienyl- und den Indenylliganden derart abgeschirmt, daß die Koordination von Ethylen eindeutig die Oberhand behält [13].

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten routinemäßig unter Argonatmosphäre und mit frisch destillierten, wasserfreien Lösungsmitteln. Zur NMR-spektroskopischen Unter-

suchungen wurde das Gerät Bruker AC 300 eingesetzt. CpTiCl₃ [14], CpZrCl₃ [15], Cp⁺ZrCl₃ [16] und Cp⁺HfCl₃ [16] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Alle anderen Reagenzien waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Nachreinigung verwendet.

3.1. Darstellung der Komplexe 1–4

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 0.28 g (2.4 mmol) Inden gibt man bei Raumtemperatur 1.5 ml BuLi (1.6 M in Hexan) und—nach Beendigung der Gasentwicklung—eine äquimolare Menge an CpMCl₃ (M = Ti, Zr) bzw. Cp⁺MCl₃ (M = Zr, Hf). Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel abgezogen. Der erhaltene Rückstand wird in Toluol aufgenommen und die Suspension über Natriumsulfat filtriert. Nach dem Einengen der Lösung und Kristallisation bei –78°C erhält man einen feinkristallinen Niederschlag.

1: C₁₄H₁₂Cl₂Ti: braune Kristalle, Ausb. 75%. EI-MS: *m/e* 299 (M⁺, 5%), 115 (M⁺–CpTiCl₂, 100%).

2: C₁₄H₁₂Cl₂Zr: gelber Feststoff, Ausb. 65%. EI-MS: *m/e* 342 (M⁺, 11%), 115 (M⁺–CpZrCl₂, 100%).

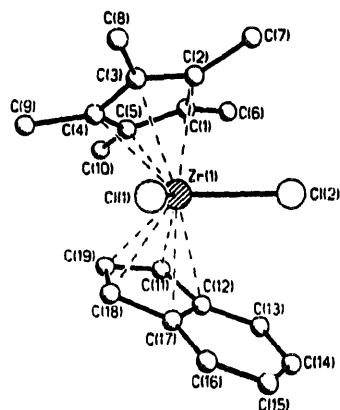


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** (Molekül 1). Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle mit nahezu identischen Bindungsabständen und -winkeln.

Tabelle 4
Ethylenpolymerisationsdaten (*T_p* = 30°C; *p*(C₂H₄) = 10 bar)^a

Komplex	<i>m</i> (Komplex) [mg]	<i>m</i> (PE) [g]	Aktivität/h [g PE/mmol Metall]
(C ₅ H ₅)(C ₅ Me ₅)ZrCl ₂	1.5	87	21.000
1	2.5	23	7.000
3	0.5	77	64.000
3^b	0.5	85	71.000
4	1.6	45	14.000
(C ₅ H ₅)(C ₁₃ H ₉)ZrCl ₂	2.0	80	15.700
(C ₅ Me ₅)(C ₁₃ H ₉)ZrCl ₂	2.1	55	12.500

^a Da der Komplex **2** trotz mehrmaliger Umkristallisation stets mit 3–5% Verunreinigung an (Ind)₂ZrCl₂ erhalten wurde, konnten keine Polymerisationsversuche mit der Initiatorkombination **2**/MAO durchgeführt werden. Allerdings ist wahrscheinlich, daß die Aktivität von **2**/MAO diejenige von **3**/MAO übertrifft, da Katalysatoren mit sterisch weniger anspruchsvollen η^5 -Liganden im Vergleich zu den C₅Me₅-Komplexen eine erhöhte Reaktivität zeigen (vgl. Polymerisationsaktivitäten von (C₅H₅)(C₁₃H₉)ZrCl₂ und (C₅Me₅)(C₁₃H₉)₄ZrCl₂ (Tabelle 4) bzw. [12]).

^b *T_p* = 60°C.

3: $C_{19}H_{22}Cl_2Zr$: hellgelbe kristalline Nadeln, Ausb. 55%. EI-MS: m/e 413 (M^+ , 7%), 298 ($M^+ - C_9H_7$, 100%).

4: $C_{19}H_{22}Cl_2Hf$: hellgelbe kristalline Nadeln, Ausb. 55%. EI-MS: m/e 500 (M^+ , 20%), 385 ($M^+ - C_9H_7$, 100%).

Die von **4** durchgeführte Elementaranalyse lieferte folgendes Ergebnis:

Gef.: C, 45.59; H, 4.52. $C_{19}H_{22}Cl_2Hf$ (499.78), ber.: C, 45.66; H, 4.44%.

3.2. Röntgen-Kristallstrukturanalyse

$C_{19}H_{22}Cl_2Zr$ (**3**): gelbe Prismen der Dimension $0.20 \times 0.20 \times 0.60$ mm³; orthorhombisch; Raumgruppe $Pca2_1$, $a = 18.054(2)$ Å, $b = 13.551(2)$ Å, $c = 14.907(2)$ Å, $\beta = 90^\circ$, $V = 3647.0(8)$ Å³, $Z = 8$, Diffraktometer Siemens P4 (Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å), Graphit-Monochromator, gemessene Reflexe: 4697, unabhängige und beobachtete Reflexe ($F > 0.0 \sigma(F)$): 3980 mit $R_{int} = 0.96\%$, Strukturaufklärung mit Siemens SHELXTL PLUS (VMS), Anzahl der verfeinerten Parameter: 397; $R = 3.06\%$, $wR = 2.03\%$; C- und Zr-Atome anisotrop, semi-empirische Absorptionskorrektur, max./min. Transmissionsfaktoren: 0.3367/0.3106; max./min. Restelektronendichte: $0.36/-0.27$ eÅ⁻³.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401966, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.3. Polymerisationsreaktionen

3.3.1. Aktivierung der Katalysatorvorstufen

2–3 mg des jeweiligen Metallocendichlorids werden in 5 ml Toluol gelöst und mit 2 ml MAO-Lösung (Witco, 30 Massen-% MAO in Toluol, $M_w = 1100$) versetzt. Die Bildung des polymerisationsaktiven Metallocenmonomethylkations zeigt sich in einer Farbänderung.

3.3.2. Polymerisation von Ethylen

In einem 1 l Laborautoklaven (Fa. b.a.r.) werden 500 ml Pentan bei einer Innentemperatur von 20°C vorgelegt und mit 5 ml der Katalysatorlösung versetzt. Danach wird ein Ethylendruck von 10 bar angelegt und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 30°C gerührt. Die Polymerisationsdaten sind in Tabelle 4 angegeben.

3.3.3. Polymerisation von Propylen

500 ml Propylen ('polymerization grade') werden in einen 1 l Laborautoklaven (Fa. b.a.r.) einkondensiert und 30 Minuten mit 5 ml MAO (30 Massen-% in Toluol) bei 20°C gerührt. Anschließend werden 5 ml

Tabelle 5

Propylpolymerisationsdaten ($T_p = 60^\circ$; $p(C_3H_6) \approx 26$ bar)

Komplex	m (Komplex) [mg]	m (atPP ^a) [g]	Aktivität/h [g PP/mmol Metall]
1	2.5	3.5	420
3	0.5	—	—
$(C_5H_5)(C_{13}H_9)ZrCl_2$	2.0	49	9600
$(C_5Me_5)(C_{13}H_9)ZrCl_2$	2.1	21	4600

^a atPP = ataktisches Polypropylen.

der Katalysatorlösung mittels einer Druckburette zugegeben, der Autoklav auf 60°C thermostatiert und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 60°C gerührt. Die Polymerisationsdaten finden sich in Tabelle 5.

Dank

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

Literatur

- [1] G. Wilkinson, P.L. Pauson, J.M. Birmingham und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 1953.
- [2] J. Schwartz und J.A. Labinger, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 402; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 333.
- [3] (a) S.C. Berk, K.A. Kreutzer und S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 5093; (b) R.L. Halterman, *Chem. Rev.*, **92** (1992) 965.
- [4] (a) E. Cesarotti, R. Ugo und H.B. Kagan, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 842; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18** (1979) 779; (b) R.L. Halterman, K.P.C. Vollhardt, M.E. Welker, D. Blüser und R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 8105; (c) R. Waymouth und P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 4911; (d) R.D. Broene und S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 12569; (e) T. Cuenca, J.C. Flores und P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, **463** (1993) 191.
- [5] S.J. Coletti und R.L. Halterman, *Tetrahedron Lett.*, **33** (1992) 1005.
- [6] (a) H. Lehmkuhl und Y. Qian, *Chem. Ber.*, **116** (1983) 2437; (b) M. Akita, H. Yasuda, K. Hagasuna und A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56** (1983) 554; (c) Z. Chen und R.L. Halterman, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1992) 2276.
- [7] (a) W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger und F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 507; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 507; (b) J.A. Ewen, L. Haspeslagh, J.L. Atwood und H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 6544; (c) J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi und J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 6255; (d) W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann und A. Winter, *New J. Chem.*, **14** (1990) 499; (e) J. Okuda, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **41** (1993) 8; (f) M. Bochmann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **41** (1993) 1220; (g) R. Mülhaupt, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **41** (1993) 1341; (h) M. Aulbach und F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, **28** (1994) 197; (i) P.C. Möhring und N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **479** (1994) 1; H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger und R. Waymouth, *Angew. Chem.*, **107** (1995) 1255; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 1143.

- [8] (a) P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, *Organometallics*, **1** (1982) 793; (b) R.D. Rogers, M.M. Benning, L.K. Kurihara, K.J. Moriarty und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **293** (1985) 51; (c) W.C. Finch, E.V. Anslyn und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 2604; (d) P. Courtot, R. Pichon, J.Y. Salaun und L. Toupet, *Can. J. Chem.*, **69** (1991) 661; (e) U. Thewalt und G. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, **412** (1991) 343.
- [9] G.S. Sodhi, A.K. Sharma und N.K. Kaushik, *J. Organomet. Chem.*, **238** (1982) 177.
- [10] (a) A.K. Sharma und N.K. Kaushik, *Acta Chim. Hung.*, **116** (1984) 361; (b) M. Schmid, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1994.
- [11] M.A. Schmid, H.G. Alt und W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [12] A.D. Horton und A.G. Orpen, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 912; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992) 876.
- [13] W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck und W. Spaleck, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1536; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 1511.
- [14] R.D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 4744.
- [15] G. Erker, K. Berg, L. Treschanke und K. Engel, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 1277.
- [16] J. Blenkins, B. Hessen, F. van Bolhuis, A.J. Wagner und J.H. Teuben, *Organometallics*, **6** (1987) 459.