

Reaktivität und Selektivität in der Chemie der Diolefin-Metallkomplexe*

Albrecht Salzer

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

The general reactivity of diolefin tricarbonyliron complexes is discussed with regard to their utility in organic synthesis. They are readily convertible into cationic allyl and dienyl complexes, which react regio- and stereospecifically with a large variety of nucleophiles. Special emphasis is put on the reaction with tertiary phosphines and phosphites, where new routes to β,γ -unsaturated phosphonium salts and phosphonates are opened. The reactivity of novel metal-coordinated ylids is also described.

Functionalised diolefins like hexadien(2,4)al are stabilised against undesirable side reactions by metal complexation. Some of the products are useful for enantioselective natural product synthesis. In some cases, the condensation is accompanied by an unprecedented base-induced metal migration.

Historisches, Bindungs- und Strukturverhältnisse

Als *Wilhelm Zeise* im Jahre 1830 die Synthese des ersten Aethylenkomplexes $K[C_2H_4PtCl_3] \cdot H_2O$ gelang und er auch dessen Zusammensetzung richtig analysierte [1], wurde er damit zum Begründer der modernen metallorganischen Chemie. Diese Entdeckung fällt in eine Zeit, in der die Einheit von anorganischer

und organischer Chemie kurz zuvor von *Wöhler* (1824) erstmals demonstriert worden war und in der auch die anorganische Koordinationschemie mit der Darstellung des ersten Komplexsalzes $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$ (*Magnus's Salz* 1828) gerade ihren Anfang nahm.

Obwohl *Zeise's* Arbeiten keineswegs unbeachtet blieben, sondern vielmehr nach heftigen Kontroversen schliesslich allgemeine Anerkennung fanden, blieb die tatsächliche Struktur des *Zeise'schen* Salzes und anderer analoger Verbindungen und die Natur der Wechselwirkung zwischen Übergangsmetall und organischer Verbindung weitgehend unverstanden. So wurden auch die Bindungsverhältnisse und molekularen Strukturen der ersten Diolefin Komplexe (Dicyclopentadien) $PtCl_2$ (*Hofmann* und *Narbutt*, 1908) [2] und (Butadien) $Fe(CO)_3$ (*Reihlen*, 1930 [3]) zunächst nicht richtig erkannt. Erst die von *Dewar*, *Chatt* und *Duncanson* [4,5] vorgeschlagenen Bindungsmodelle, durch spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen erhärtet, schufen die auch heute noch gültige Grundlage für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen einer ungesättigten organischen Verbindung und den Atomorbitalen eines Metalls [6]. Dieses auf der MO-Theorie basierende Modell beschreibt die Bindung als zweifache

* Redaktioneller Hinweis:

Dieser Artikel ist eine gedrängte Fassung des Vortrages, den der Autor als Empfänger des Werner-Preises 1984 an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 19. Oktober 1984 in Bern gehalten hat.

Wechselwirkung zwischen Metall und Olefin:

- Überlappung der π -Elektronen des Olefins mit leeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie.
- Rückbindung durch Übertragung von Elektronendichte aus gefüllten Metall-d-Orbitalen in das leere π^* -Orbital des Olefins.

Stabile Komplexe entstehen im allgemeinen dann, wenn die Gesamtzahl der Elektronen um das Übergangsmetall die Zahl des nächsthöheren Edelgases erreicht, man spricht deshalb von der Edelgas- oder auch 18 e-Regel.

Wie soll nun der Chemiker einen solchen Bindungsmechanismus in eine einfache Strichformel übertragen? Für Butadien-tricarbonylisen zum Beispiel bieten sich drei Möglichkeiten an (Abb.1):

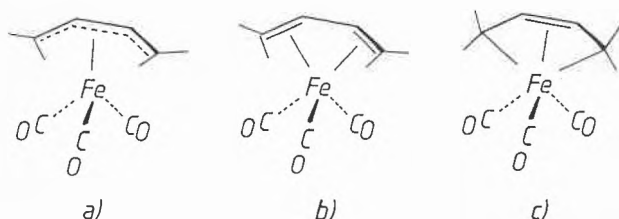


Abb. 1: Grenzstrukturen für Butadien-tricarbonylisen

Aus Röntgenstrukturen wissen wir, dass die drei Bindungen in metallkoordinierten Diolefinen mehr oder weniger gleich lang (ca. 1.42 Å) sind, wobei jedoch Abweichungen in die eine oder andere Richtung bekannt sind [7]. Auch die ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten in Kernresonanzspektren weisen einen ausgeglichenen Satz von $^1J_{\text{CC}}$ -Werten auf, der für η^4 -komplexierte 1,3-Diene typisch ist [8,9]. Dies würde für Struktur a) sprechen. Andererseits zeigen aber Röntgenstrukturen auch, dass die terminalen Substituenten am Dienteil (etwa die Wasserstoffe in Butadien) aus der Ebene des Diolefins herausgedreht sind, die inneren dabei stärker als die äusseren. Dafür sprechen auch die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten [10]. Auch andere Kopplungskonstanten deuten darauf hin, dass die terminalen Kohlenstoffe einen gewissen sp^3 -Charakter aufweisen [8]. Dies wird neuerdings auch durch ^{57}Fe -Kernresonanzmessungen bestätigt, wobei die chemische Verschiebung des Metallkerns sich recht deutlich verändert, wenn am terminalen Kohlenstoff elektronenziehende Substituenten eingeführt werden [9]. Auch dies deutet auf einen σ -Anteil der Metall-C-Bindung hin. Somit scheint auch Grenzstruktur c) ein starkes Gewicht zu haben. Dennoch beschreiben die meisten Chemiker Diolefinmetallkomplexe mit der «klassischen» Schreibweise b), nicht zuletzt, weil nach Ablösen der Metalleinheit wieder eine «normales» Diolefin entsteht.

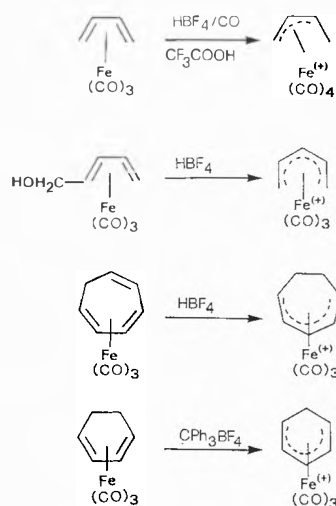
Metall- π -Komplexe werden heute vielfältig eingesetzt oder für verschiedene Anwendungszwecke geprüft,

wobei die Palette vom Antiklopfmittel für Automotoren über den Einsatz als Cytostatika in der Krebstherapie bis hin zur Verwendung als Aufdampfmateriale bei der Herstellung elektronischer Bausteine reicht. Einige grossindustrielle Prozesse, die den Rohstoff Äthylen benutzen, laufen ziemlich sicher über Metall- π -Komplexe als Zwischenstufen ab, so der Wacker-Prozess (Pd), die Hydroformylierung (Co,Rh) und die Ziegler-Natta-Polymerisation (Ti). Hier soll vor allem über ihre Anwendung in der stöchiometrischen organischen Synthese berichtet werden.

Nukleophile Additionsreaktionen an Allyl- und Dienylkomplexen

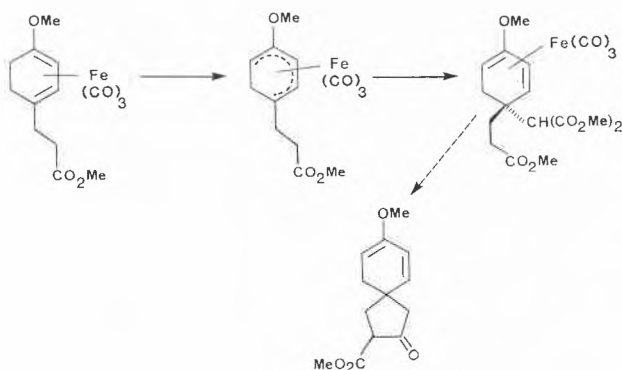
Bei der Umsetzung mit elektrophilen Reagentien gehen Diolefinkomplexe sehr bereitwillig in kationische Allyl- oder Dienylkomplexe über (Schema 1) [11,12,13,14,15].

Schema 1



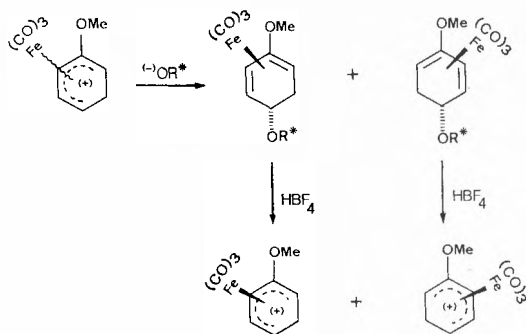
Diese Komplexe (als BF_4^- oder PF_6^- Salze isolierbar) erweisen sich dabei als erstaunlich stabil. Sie sind in einigen polaren organischen Lösungsmitteln unzerlegt lösbar, reagieren jedoch mit einer Vielzahl nukleophiler Reagenzien wie ein Carbokation [12]. Besonders hervorzuheben sind dabei die eleganten Synthesen von Pearson [16,17] und Birch [18]. Beide Arbeitsgruppen beschäftigen sich vor allem mit der Reaktivität von substituierten Cyclohexadienyl-Komplexen, die chemo-, regio- und stereospezifisch mit Nukleophilen zu den entsprechenden (Diolefin)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ Komplexen reagieren. Zwei Beispiele sind in Schema 2 und 3 gezeigt. Pearson setzt dabei einen substituierten Cyclohexadienylkomplex mit dem Anion des Malonesters um und erhält nach einer Reihe weiterer Schritte eine Spiroverbindung (Schema 2).

Schema 2

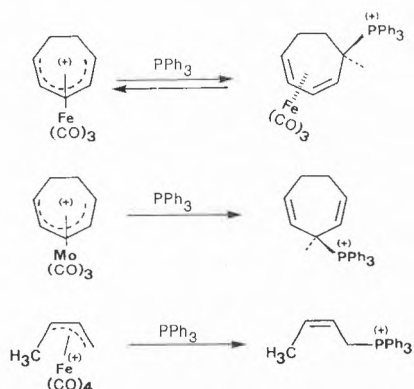


Diese Reaktion, wie auch eine Reihe anderer, wird gegenwärtig als Ausgangspunkt für Naturstoffsynthesen geprüft [16]. In *Birch's* Synthese (Schema 3) wird dagegen ein (racemischer) Methoxycyclohexadienylkomplex durch Umsetzung mit einem chiralen Alkoholat (Mentholat) in zwei diastereomere Äther überführt. Nach säulenchromatographischer Trennung der Äther können die kationischen Cyclohexadienyleinheiten durch Abspaltung der Alkoholgruppe mit HBF_4 enantiomerenrein erhalten werden und für enantioselektive Reaktionen eingesetzt werden [19]. Auf die Bedeutung chiraler Metallkomplexe für enantioselektive Synthesen wird später noch eingegangen.

Schema 3



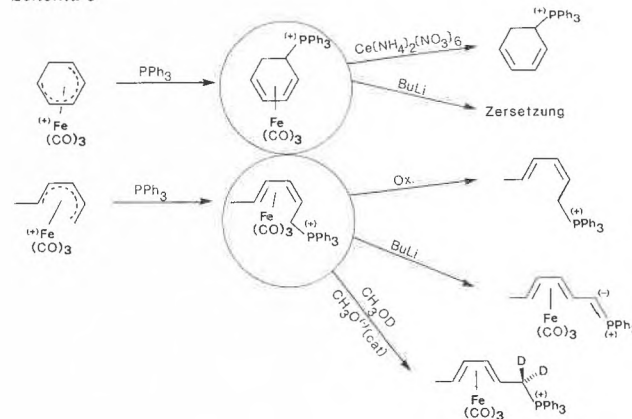
Schema 4



Seit etwa 10 Jahren weiss man auch, dass tertiäre Phosphane quantitativ an kationische Olefinkomplexe addieren, wobei kinetisch immer der Angriff am Kohlenstoffliganden bevorzugt ist (Schema 4) [12].

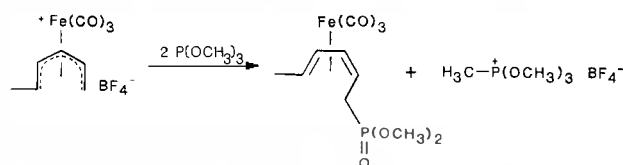
In einzelnen Fällen werden dabei direkt die freien Phosphoniumsalze erhalten [14,20]. Um die metallkoordinierten Dienylphosphoniumsalze [21] für organische Wittig-Reaktionen einsetzen zu können, müssten sie entweder oxidativ von der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe befreit werden können oder direkt in Ylidkomplexe überführbar sein. Wir konnten zeigen, dass oxidative Dekomplexierung unter Verwendung von Ce^{IV} -Salzen in guten Ausbeuten möglich ist (Schema 5) [22]. Umsetzung mit starken Basen führt dagegen bei den zyklischen Systemen zur Zersetzung [21]. Erst bei Verwendung von Dimethylphenylphosphan entstehen mässig stabile Ylide [23]. Die nicht-zyklischen Komplexe sind dagegen problemlos in metallkoordinierte Ylide überführbar. Dabei tritt auf der Ylidstufe eine *cis-trans*-Isomerisierung auf, wie wir durch Deuterierungsexperimente beweisen konnten [22]. Diese Umlagerung ist vermutlich entscheidend für die Stabilität metallkomplexierter Diolefin-Ylide.

Schema 5



Umsetzung des Hexadienylkomplexes mit Trimethylphosphit führt direkt zum metallkoordinierten Phosphonat [24], einer Reaktion, die formal der Michaelis-Arbuzov-Reaktion gleicht [25], jedoch bereits bei Raumtemperatur abläuft und einen anderen Mechanismus besitzt (Schema 6).

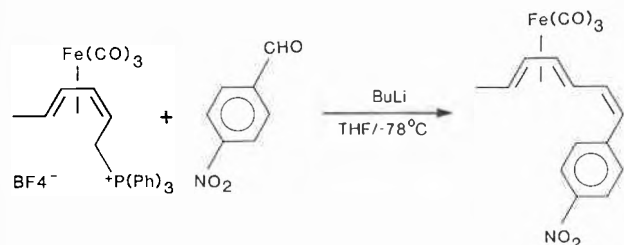
Schema 6:



Sowohl das metallkoordinierte Ylid als auch das vom Phosphonat abgeleitete Carbanion reagieren bereitwillig mit einer Reihe aromatischer Aldehyde unter Wittig-Olefinierung. Die *Wittig-Horner*-Variante

(ausgehend vom Phosphonat) zeigt dabei die erwartete (E)-Selektivität (Schema 8), während die *Wittig*-Reaktion (ausgehend vom Phosphoniumsalz unter Verwendung von Butyllithium) überraschenderweise hauptsächlich das (Z)-Isomere liefert (Schema 7) [24,26].

Schema 7:



Das Produkt der Umsetzung mit p-Nitrobenzaldehyd wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 2) [26].

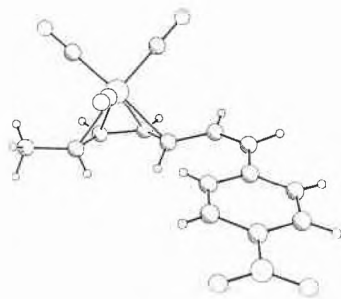
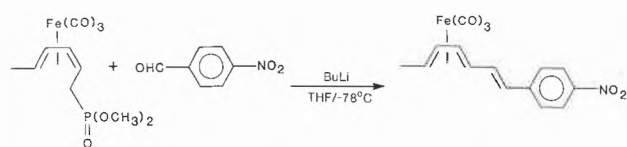
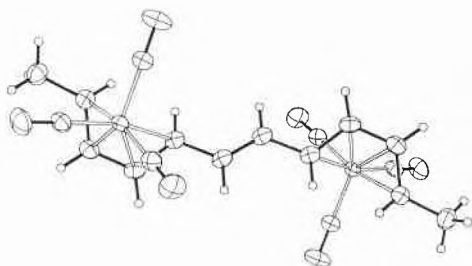


Abb. 2: Röntgenstruktur von Tricarbonyl[2-5η-(7-p-nitrophenyl-2(E),4(E),6(Z)-heptatrien)]eisen

Schema 8:

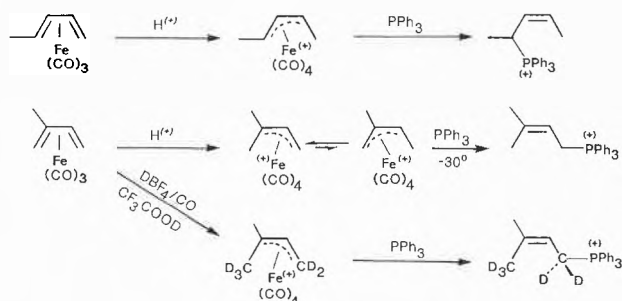


Bei Umsetzung des vom Phosphonat abgeleiteten Ylids mit (Sorbinaldehyd)Fe(CO)₃ entsteht ein hochsymmetrischer zweikerniger Metallkomplex des *all-trans*-Dodekapentaens (Abb.3) [24].

Abb. 3: Röntgenstruktur von Hexacarbonyl-*trans*-μ[2-5:8-11-η-Dodekapentaen]-di-eisen

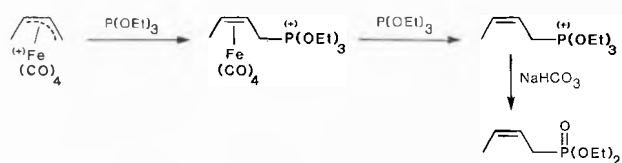
Doch wenden wir uns nun der Umsetzung zu, bei der direkt freie Phosphoniumsalze gebildet werden. Diese Reaktion, erstmals von Whitesides [14] beschrieben, erweist sich als eleganter Zugang zu einer Reihe von β,γ-ungesättigten Phosphoniumsalzen [22]. Sowohl die Protonierung der (Diolefin)-Eisenkomplexe als auch die Addition des Phosphans verläuft streng regio- und stereospezifisch (Schema 9).

Schema 9:

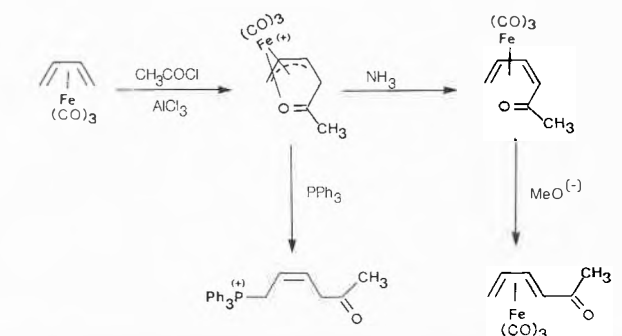


Auch hier ist es möglich, durch Verwendung von Triäthylphosphit als Nukleophil die entsprechenden Phosphonate in ausgezeichneten Ausbeuten zu erhalten [27]. Das zunächst gebildete metallkoordinierte Triäthoxyphosphoniumsalz (-30°) wird in situ bei ca. 0°C von weiterem P(OEt)₃ abgelöst (der entstehende Eisenkomplex Fe(CO)₄P(OEt)₃ kann auf dieser Stufe abgetrennt werden) und bei Raumtemperatur mit NaHCO₃ ins Phosphonat überführt, auch hier nur formal eine Ähnlichkeit mit der *Michaelis-Arbusov*-Reaktion, die normalerweise drastische Reaktionsbedingungen erfordert [25].

Schema 10:



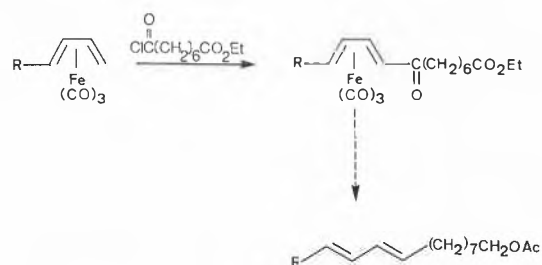
Schema 11:



Die nukleophile Addition mit Phosphanen und Phosphiten kann noch auf weitere Systeme ausgeweitet werden. Schon *Pauson* und *Knox* [28] hatten gezeigt, dass bei der *Friedel-Crafts*-Acylierung von (Butadien) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ein Allylkomplex als Intermediäres durchlaufen wird, bei dem die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zusätzlich über die *endo*-ständige Keto-Gruppe koordiniert ist. Diese Reaktion ist auch auf substituierte Diolefinkomplexe anwendbar [29]. Nach Isolierung dieses Zwischenproduktes und Umsetzung mit Triphenylphosphan erhielten wir in 90% Ausbeute das *cis*-Hexen(2)-on(5)-yl(1)-phosphoniumsalz (Schema 11) [27].

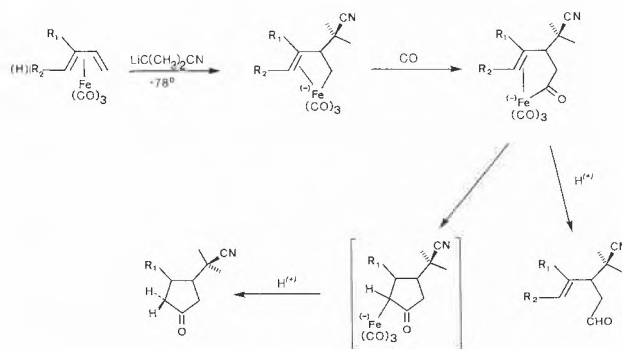
Die *Friedel-Crafts*-Acylierung ist von *Knox* auch auf die stereospezifische Synthese einiger Insektenpheromone angewendet worden (Schema 12), die isomerenreineren Produkte lieferte als konventionelle Synthesen [30].

Schema 12:



Semmelhack gelang kürzlich der Nachweis, dass (Diolefin) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe auch nukleophil mit Lithiumverbindungen angegriffen werden können [31]. Das Nukleophil addiert dabei an C(2), im Gegensatz zu Elektrophilen, die in Übereinstimmung mit der Theorie [6] stets an C(1) angreifen. Die anionischen Zwischenstufen dieser Reaktion sind jedoch nicht isolierbar und müssen bei tiefen Temperaturen durch weitere Umsetzungen direkt in organische Produkte überführt werden, wobei die Art des Produkts durch den Substituenten R_2 bestimmt wird (Schema 13).

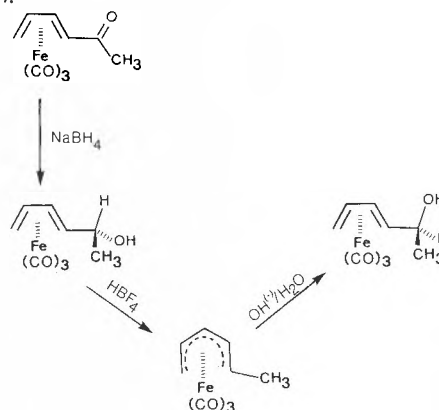
Schema 13:



Viele prochirale Diolefine werden durch Metallkomplexierung chiral [32]; da viele Additionsreaktionen

an racemischen Metallkomplexen diastereoselektiv verlaufen, sollten sie nach Enantiomerentrennung (siehe etwa [19]) auch für enantioselective Reaktionen zugänglich sein. So könnten etwa chirale Alkohole auf dem in Schema 14 gezeigten Weg zugänglich sein; erste Hinweise ergeben sich dazu aus Arbeiten von *Carriè* und *Greè* [33]. Wir wollen uns diesem Thema in Zukunft vermehrt zuwenden.

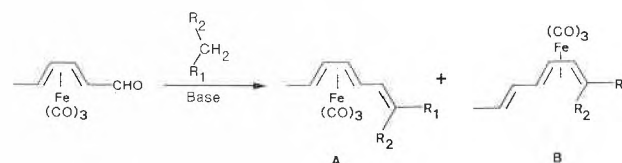
Schema 14:



Kondensationsreaktionen mit funktionalisierten Diolefinen

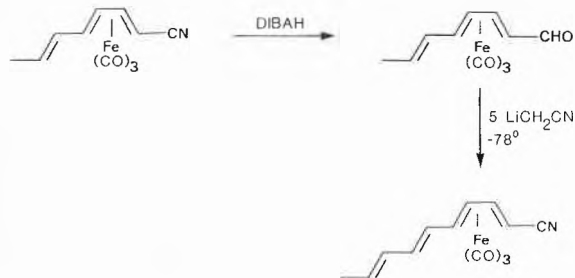
Ungesättigte Aldehyde vom Typ des Croton- oder Sorbinaldehyds eignen sich nur beschränkt zum Aufbau linearer Polyene durch Aldolkondensation, wie schon die klassischen Arbeiten von *R. Kuhn* zeigen [34]. Abhängig vom Nukleophil werden dabei hauptsächlich Selbstkondensation oder Michael-Additionen beobachtet. Wir haben festgestellt, dass Sorbinaldehyd durch Koordination an die Eisentricarbonylgruppe stabilisiert werden kann. Reaktionen mit Grignardreagentien verlaufen nun teilweise mit sehr hoher Diastereoselektivität [27]. Umsetzungen mit einer Reihe C-H-acider Verbindungen (oft werden nur katalytische Mengen Base benötigt) liefern die entsprechenden Triolefinkomplexe (Schema 15) in sehr guten Ausbeuten [35]. Durch oxidative Dekomplexierung können die organischen Liganden nach der Kondensation freigesetzt werden.

Schema 15:

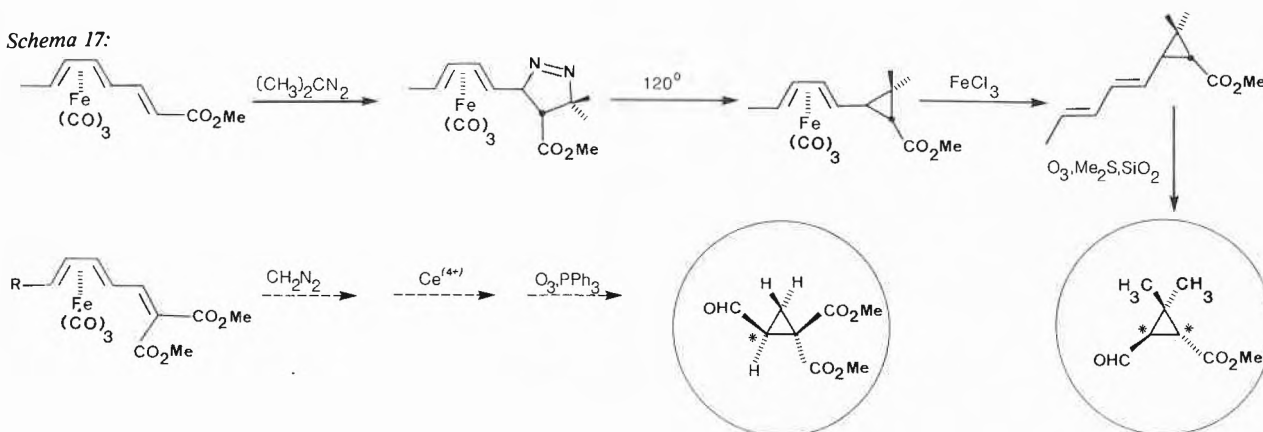


Produkte des Typs A werden gebildet, wenn $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, CN , $\text{R}_1 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CN}$, $\text{R}_1 = \text{NO}_2, \text{COOH}, \text{COCH}_3, \text{CHO}$, $\text{R}_2 = \text{H}$ ist. Bei Verwendung stärkerer Basen und wenn $\text{R}_1 = \text{COCH}_3, \text{CN}, \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$ werden ausschliesslich die Produkte des Typs B in bis zu 90%

Schema 16:



Schema 17:



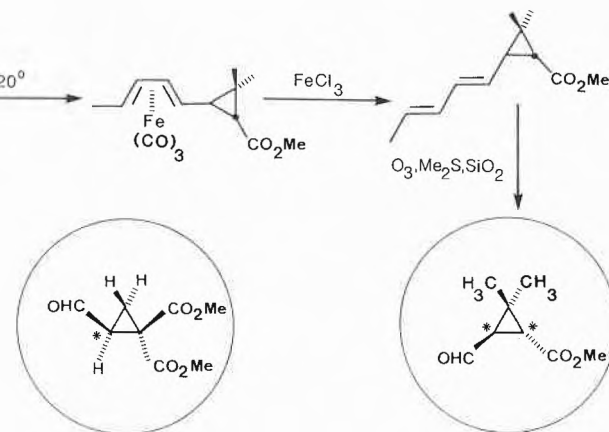
Ausbeute isoliert. Da Verbindungen des Typs A oder B bei Raumtemperatur konfigurationsstabil sind und erst bei 110° teilweise equilibrieren können [36], muss die Wanderung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe, die zu den Komplexen vom Typ B führt, basenkatalysiert sein und über eine bei der Reaktion durchlaufene Zwischenstufe erfolgen. Eine nachträgliche Umlagerung unter Zugabe von Base gelingt dagegen nicht. Wir haben diese Wanderung auch für eine interessante Reptierreaktion ausgenutzt (Schema 16).

Eine Ausdehnung dieser Reaktion auf andere funktionalisierte Diolefine ist kürzlich gelungen [37]. Verbindungen vom Typ A können ebenfalls für Naturstoffsynthesen eingesetzt werden (Schema 17). So gelang sowohl *Franck-Neumann* [38], ausgehend von dem Monoester, als auch *Carriè* und *Greè* ausgehend von dem *Diester* [39], (die in enantiomerenreiner Form eingesetzt wurden), optisch aktiv Cyclopropane in hoher Enantiomerenreinheit zu isolieren. Der Cyclolierungsschritt mit Diazoverbindungen ist zwar nicht vollständig enantioselektiv, die dabei entstehenden diastereomeren Zwischenstufen können jedoch chromatographisch getrennt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einsatz metallkoordinierter Olefine für die stöchiometrische organische Synthese sich als vielseitiger Weg für selektive Reaktionen erwiesen hat und noch erweist [40]. Die metallorganische Chemie schlägt somit, in den

Worten des Nobelpreisträgers *Ronald Hoffmann* «Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie» [41].

Der Autor dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung seiner Studien über die Reaktivität von Metall- π -Komplexen, Projekt Nr. 2.165-0.83. Herrn dipl. chem. *A. Hafner* und dipl. chem. *H.U. Baumann*, die die präparativen, mechanistischen und spektroskopischen Studien durchgeführt haben, danke ich für ihre engagierte Mitarbeit, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seiner Gruppe für viele anregende Diskussionen. Herrn Dr. *J.H. Bieri* und Dr. *R. Prewé* danke ich für die hier gezeigten Röntgenstrukturen.



Literaturverzeichnis

- 1 *M. Herberhold*: «Metal π -Complexes», Vol II, Elsevier, Amsterdam (1972).
- 2 *K.A. Hofmann* und *J.v.Narbutt*: Ber.Dtsch.Chem.Ges., 41 1625 (1908).
- 3 *H. Reihlen, A. Gruhl, G.v.Hessling* und *O. Pfrengle*: Ann., 482 161 (1930).
- 4 *M.J.S. Dewar*: Bull.Soc.Chim.France, 18 C79 (1951).
- 5 *J. Chatt* und *L.A. Duncanson*: J.Chem.Soc., 2939 (1953).
- 6 *M. Elian* und *R. Hoffmann*: Inorg. Chem., 14 1059 (1975).
- 7 *C. Krüger*, in «The Organic Chemistry of Iron» Vol.1, ed. *E.A. Koerner v. Gustorf, F.W. Grevels* und *I. Fischler*: Academic Press, New York (1978).
- 8 *S. Zobl-Ruh* und *W. von Philipsborn*: Helv. Chim. Acta, 64 2378 (1981).
- 9 *G. Cerioni, A. Hafner* und *W. von Philipsborn*: Magn. Res. Chem., in Vorbereitung.
- 10 *K. Bachmann* und *W. von Philipsborn*: Org. Magn. Res., 8 648 (1976).
- 11 *M.A. Haas*: Organomet. Chem. Rev., A4 307 (1969).
- 12 *A.J. Birch* und *I.D. Jenkins*, in «Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis» Vol. 1 ed. *H. Alper*: Academic Press, New York (1976).
- 13 *J.E. Mahler, D.H. Gibson* und *R. Pettit*: J.Amer.Chem.Soc., 85 3959 (1963).
- 14 *T.H. Whitesides, R.W. Arhart* und *R.W. Slaven*: J.Amer.Chem.Soc., 95 5792 (1973).
- 15 *R.B. King*: in [7].
- 16 *A.J. Pearson*: Trans.Met.Chem., 6 67 (1981).
- 17 *A.J. Pearson*: Acc.Chem.Res., 13 463 (1980).
- 18 *A.J. Birch, B.M.R. Bandara, K. Chamberlain, B. Chauncy, P. Dahler, A.I. Day, I.D. Jenkins, L.F. Kelly, T.C. Khor, G. Kretschmer, A.J. Liepa, A.S. Narula, W.D. Raverty, E. Rizzardo, C. Sell, G.R. Stephenson, D.J. Thompson* und *D.H. Williamson*: Tetrahedron 37, Suppl. 1, 289 (1981).
- 19 *B.M. Bandara, A.J. Birch, L.F. Kelly* und *T.C. Khor*: Tetrahedron Lett., 24 2491 (1983).

- 20 A. Salzer und H. Werner: *J. Organometal. Chem.*, 87 101 (1975).
- 21 J. Evans, D.V. Howe, B.F.G. Johnson und J. Lewis: *J. Organometal. Chem.*, 61 C 48 (1973).
- 22 A. Salzer und A. Hafner: *Helv. Chim. Acta*, 66 1774 (1983).
- 23 P. Hackett, B.F.G. Johnson, J. Lewis und G. Jaouen: *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 1247 (1982).
- 24 A. Hafner, J. Bieri, R. Prewo, W. von Philipsborn und A. Salzer: *Angew. Chem.*, 95 736 (1983).
- 25 W. Uhl und A. Kyriatsoulis: «Namen- und Schlagwortreaktionen in der Organischen Chemie», Vieweg, Braunschweig (1984).
- 26 H.U. Baumann, J.H. Bieri, R. Prewo und A. Salzer: unveröffentlicht.
- 27 A. Hafner, W. von Philipsborn und A. Salzer: unveröffentlicht.
- 28 E.O. Greaves, G.R. Knox, P.L. Pauson, S. Toma, G.A. Sim und D.I. Wodehouse: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 257 (1974).
- 29 R.E. Graf und C.P. Lillya: *J. Organometal. Chem.*, 122 377 (1976).
- 30 G.R. Knox und I.G. Thom: *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 373 (1981).
- 31 M.F. Semmelhack, J.W. Herndon und J.K. Liu: *Organometallics* 2 1885 (1983).
- 32 H. Brunner: in [7].
- 33 R. Greè, M. Laabassi, P. Mosset und R. Carriè: *Tetrahedron Lett.*, 25 3693 (1984).
- 34 R. Kuhn, W. Badstübner und Ch. Grundmann: *Chem. Ber.*, 69 98 (1936).
- 35 A. Hafner, W. von Philipsborn und A. Salzer: *Angew. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 36 Z. Goldschmidt und Y. Bakal: *J. Organometal. Chem.*, 269 191 (1984).
- 37 Ch. Adams, A. Hafner und W. von Philipsborn: unveröffentlicht.
- 38 M. Franck-Neumann, D. Martina und M.P. Heitz: *Tetrahedron Lett.*, 23 3493 (1983).
- 39 A. Monpert, J. Martelli, R. Greè und R. Carriè: *Tetrahedron Lett.*, 22 1961 (1982).
- 40 S.G. Davies: «Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis», Pergamon Press, Oxford (1982).
- 41 R. Hoffmann: *Angew. Chem.*, 94 725 (1982).