

Kleine Ringe, 80^[1]

Tri-*tert*-butyl(trimethylgermyl)cyclobutadien und Tri-*tert*-butyl(trimethylgermyl)tetrahedran

Günther Maier*, Reinhard Wolf und Hans-Otto Kalinowski

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen

Eingegangen am 26. Juli 1993

Key Words: Diazo compounds / Homologation / Valence isomerization / Germanium compounds / Tetrahedranes

Small Rings, 80^[1]. – Tri-*tert*-butyl(trimethylgermyl)cyclobutadiene and Tri-*tert*-butyl(trimethylgermyl)tetrahedrane

In the course of our research on silyl-substituted diazo compounds as precursors of cyclobutadienes and tetrahedranes the synthesis of the title compounds **16** and **17** has also been accomplished. Their properties are comparable to those of the silyl-substituted homologous compounds. Tri-*tert*-butyl(trimethylgermyl)tetrahedrane (**17**) melts without decompo-

sition at 143°C and thus proves to be as stable as tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedrane. The interconversion of the rectangular forms of tri-*tert*-butyl(trimethylgermyl)cyclobutadiene (**16**) proceeds with an activation energy below 4 kcal/mol, which is nearly the same as of tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadiene.

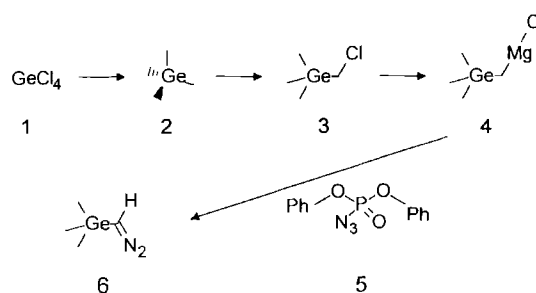
Die fehlgeschlagenen Versuche zur Funktionalisierung von Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedran waren der Auslöser für unsere Bemühungen, weitere Silyl-substituierte Cyclobutadiene und Tetrahedrane in die Hände zu bekommen^[1,2]. Dabei erwies sich die Route über Cyclopropenyl-diazomethan-Derivate als ideale Strategie und auf nahezu beliebige Substituenten übertragbar. Die Ausweitung auf das höhere Homologe Germanium schien uns ein lohnenswertes Ziel. Darstellung und Eigenschaften der beiden Titelverbindungen werden in dieser Mitteilung beschrieben.

Der für das Silicium-Atom diskutierte σ -Donor- π -Acceptor-Effekt sollte aufgrund des nur geringfügig erhöhten Radius des Germanium-Atoms auch bei diesem zu finden sein. Anstelle des 3s- müßte dann allerdings das voluminösere 4s-Orbital diese Funktion übernehmen. Durch den σ -Donor- π -Acceptor-Effekt des Silicium-Atoms werden kleine gespannte Ringsysteme effektiv stabilisiert^[3]. Obwohl die C–Si-Bindung in silylierten Tetrahedranen^[1,2] mit 1.81 Å um mehr als 20% länger als eine C–C-Bindung in Tetra-*tert*-butyltetrahedran^[4] ist und somit die stabilisierende Wirkung des Korsetteffekts deutlich vermindert sein muß, bewirkt die Silyl-Substitution trotzdem eine Stabilisierung. Beim Übergang von Si zu Ge vergrößert sich der Atomabstand nochmals um ca. 5% auf >1.9 Å^[5], was für **17** eine weitergehende Verminderung des Korsetteffekts bedeuten muß. Nur dann, wenn das Germanium-Atom über einen ähnlich effektiven elektronischen Einfluß wie das Silicium-Atom verfügt, kann für das Tetrahedran **17** eine den niederen Homologen entsprechende Stabilität erwartet werden.

A) Darstellung der Diazo-Verbindung **6**

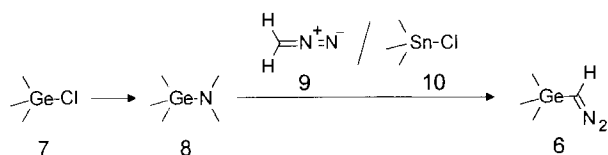
Das erste Synthesziel auf dem Weg zur Diazo-Verbindung **13** war Diazo(trimethylgermyl)methan (**6**). Wir ver-

suchten, dieses wie das Silicium-Analogon darzustellen. Ausgangssubstanz war Germaniumtetrachlorid (**1**), das zunächst mit Methylmagnesiumiodid mit 76% Ausbeute zu Tetramethylgerman (**2**) umgesetzt wurde^[6]. Anschließend radikalische Photochlorierung von **2** lieferte mit 44% Ausbeute (Chlormethyl)german **3**^[7]. Dieses wurde dann mit Bogdanovic-Magnesium^[8] zum Grignard-Reagenz **4** und weiter durch Übertragung einer Diazo-Gruppe mit Diphenylazidophosphat (DPPA) (**5**) zur Diazo-Verbindung **6** umgesetzt^[9]. Die Ausbeute an **6** betrug 30% bezogen auf Tetramethylgerman (**2**).



Der von Lorberth^[10] 1977 bei der Erstsynthese von **6** gewählte Weg bestand in einer aus der Zinn-Chemie bekannten Reaktionsfolge. Chlorgerman **7** wurde in (Dimethylamino)trimethylgerman (**8**) umgewandelt. Anschließend Dimethylamin-Eliminierung und Übertragung des Diazomethyl-Substituenten unter Zuhilfenahme von Diazomethan (**9**) und Chlortrimethylstannan (**10**) gab das Zielmolekül **6** (Ausbeute ca. 33% bezogen auf German **2**).

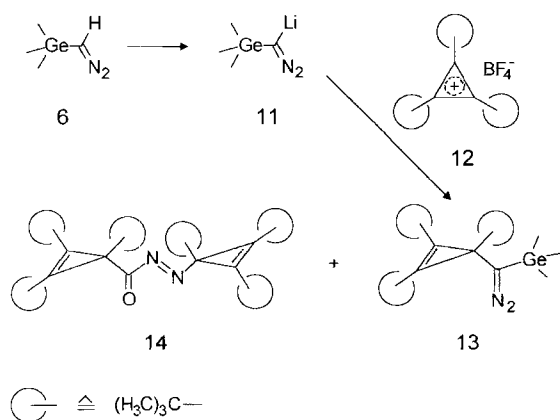
Beim Vergleich der beiden Verfahren ist zu beachten: Bei der zuletzt genannten Route sind die Zwischenprodukte extrem Hydrolyse-empfindlich, und die letzte Umsetzung mit **9** und **10** ist potentiell gefährlich. Beim ersten vorgestellten



Weg, dabei erfolgt die Übertragung der Diazo-Gruppe nach einer Vorschrift von Shioiri^[9], ist das Hydrolyse-beständige (Chlormethyl)german **3** Edukt. Dieses kann dann in vollkommen ungefährlicher und sauberer Reaktionsführung bis zur Diazo-Verbindung **6** weiter umgesetzt werden. Der geringfügige Nachteil in der Gesamtausbeute wird deshalb durch die wesentlich bequemere Handhabung mehr als aufgewogen.

B) Synthese der Diazo-Verbindung **13**

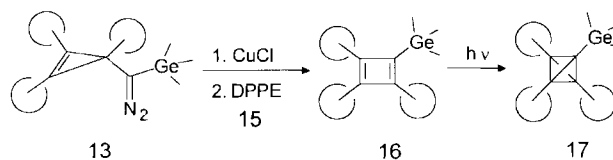
Die Metallierung von **6** zum Derivat **11** ist in der Literatur bisher nicht beschrieben. Setzte man eine Lösung von **6** in absol. Tetrahydrofuran bei -78°C mit einer äquimolaren Menge Methyllithium und anschließend mit Cyclopropenyl-Lithium-Salz **12** um, so konnte anhand des Rohprodukt- ^1H -NMR-Spektrums die Bildung von zwei Produkten, Diazo-Verbindung **13** und Azoketon **14**, festgestellt werden. Die Tieftemperatur-säulenchromatographische Auftrennung des Rohprodukts ergab mit 20% Ausbeute (bezogen auf Salz **12**) die Diazo-Verbindung **13**. Dadurch, daß sich **13** selbst bei mildesten Chromatographiebedingungen schnell auf dem Säulenmaterial zersetzte, waren relativ hohe Substanz-einbußen hinzunehmen. Die tatsächliche Rohausbeute an **13** lag vermutlich bei ca. 40%, wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeschätzt werden konnte. Vergleicht man diese Rohausbeute mit denen, die bei der Synthese der analogen Si-substituierten Diazo-Verbindungen erzielt werden konnten, so fällt auf, daß die Darstellung von **13** offenbar wesentlich ergiebiger verläuft. Der Grund dafür ist im völligen Wegfall des Reaktionspfades zu sehen, der in der Silyl-Reihe über eine 1,3-dipolare Cyclodimerisierung der Diazo-Verbindung zu Tetrazin- und Dihydotetrazin-Derivaten führt^[11].



C) Katalytische Stickstoff-Abspaltung in der Diazo-Verbindung **13**

In Analogie zum Vorgehen bei den Si-substituierten Diazo-Verbindungen (Trimethylgermyl-Gruppe in **13** z.B.

durch Trimethylsilyl-Rest ersetzt)^[1,2] sollte die CuCl-induzierte Stickstoff-Abspaltung aus **13** zur Bildung des Cyclobutadiens **16** führen, das dann zum Tetrahedran **17** photoisomerisiert werden könnte.



Tatsächlich entwickelten sich bei der Umsetzung von **13** mit CuCl schnell Gasblasen, und die Lösung verfärbte sich ins Dunkelrote. Bereits diese Beobachtung ist zusammen mit den früher gemachten Erfahrungen ein sicherer Hinweis auf die Bildung eines Cyclobutadiens. Nach ca. 14 h war die Reaktion beendet. Durch Umsetzung des Rohprodukts mit Bis(diphenylphosphanyl)ethan (DPPE) (**15**), und anschließende Hochvakuumsublimation erhielt man hellbraune Kristalle des Cyclobutadiens **16**. Die NMR-spektroskopischen Daten zeigten, wie auch bei den Vorläufern, eine verblüffende Ähnlichkeit zwischen den Ge-substituierten Verbindungen und deren Si-substituierten Analoga.

D) Photoisomerisierung von Cyclobutadien **16**

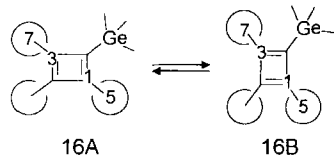
Die Belichtung einer Probe des Cyclobutadiens **16** in inerten entgasten Lösungsmitteln mit Wellenlängen $\lambda > 300$ nm führte erst nach mehreren 100 h Belichtungsdauer zu nachweisbaren Mengen an Tetrahedran **17**. Die Ausbeute lag nach 300 h im Bereich von 5%. Die kurzweilige Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm verlief, wie im Falle der Si-substituierten Derivate, wesentlich schneller und hier auch mit erheblich besserer Ausbeute. Bereits nach 20 h war der größte Teil des Cyclobutadiens **16** verbraucht. Die chromatographische Auftrennung des Belichtungsprodukts ergab mit 20% Ausbeute eine farblose, extrem weiche, wachsartige Substanz, deren spektroskopische Daten ausgezeichnet mit denen von Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedran^[2] übereinstimmen und somit die Tetrahedran-Struktur eindeutig beweisen. Trotz mehrmaliger Chromatographie und Sublimation im Hochvakuum gelang es nicht, eine vollständig reine Probe von **17** zu erhalten.

Das isolierte Tetrahedran **17** schmolz bei 143°C zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die auch nach längerer Zeit ihre Farbe nicht veränderte.

E) Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Untersuchung des Cyclobutadiens **16**

Die unsymmetrische Substitution Silyl-substituierter Cyclobutadiene erlaubte es, unter Zuhilfenahme von DNMR-Methoden die Aktivierungsparameter der Automerisierung zwischen den beiden Cyclobutadien-Rechteckformen zu ermitteln^[1,12]. Für Cyclobutadien **16** kann eine ganz ähnliche Aktivierungsbarriere erwartet werden. Unterstellt man dem Germanium-Atom aufgrund seines, gegenüber dem Silicium-Atom, geringfügig elektropositiveren Charakters^[13] einen vergleichbaren, oder sogar etwas stärkeren σ -Donor-

und π -Acceptoreffekt, so sollte die Aktivierungsbarriere der Automerisierung **16A** **16B** im Vergleich zu der von Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadien^[1] ebenfalls etwas ansteigen. Die an einem 400-MHz-Spektrometer aufgenommene Serie von Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektren bestätigt diese Annahmen. Weder für die olefinischen C-Atome C-1/C-3 noch für die quartären C-Atome C-5/C-7 der *tert*-Butyl-Gruppen kann beim Abkühlen eine Auftrennung in einzelne Signale beobachtet werden. Aus der Linienbreite des gemeinsamen Signals für C-1/C-3 bei verschiedenen Temperaturen kann aber der Wert für die freie Aktivierungsenthalpie des Prozesses **16A** **16B** zu $\Delta G^\ddagger \approx 3.6$ kcal/mol abgeschätzt werden (Tab. 1).



Tab. 1. Abschätzung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Automerisierung **16A** **16B** aus der Linienbreite $\Delta v_{1/2}$

T [K]	$\Delta v_{1/2}$ [Hz]	k [s ⁻¹]
156	18	$3.5 \cdot 10^5$
133	47	$1.3 \cdot 10^5$
113	160	$3.9 \cdot 10^4$
90 ^[a]	2000 ^[b]	$4.4 \cdot 10^3$ ^[c]

^[a] Extrapolierte Koaleszenz-Temperatur. – ^[b] Linienbreite wie bei Tri-*tert*-butyl-4-(isopropoxydimethylsilyl)cyclobutadien^[1]. – ^[c] Aus der Linienbreite abgeleitete Geschwindigkeitskonstante.

Resümee

Das angestrebte Ziel, die Synthese der zu den Trimethylsilyl-substituierten Verbindungen^[2] homologen Germanium-substituierten Derivate **13**, **16** und **17** ist erreicht worden. Die durchgeführten Syntheseschritte und die gemessenen spektroskopischen Daten beweisen die außerordentlich nahe Verwandtschaft zwischen Si- und Ge-organischen Verbindungen. Das Tetrahedran **17** ist mit einem Schmelzpunkt von 143°C von vergleichbarer Stabilität wie Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedran. Die σ -Donor- π -Acceptor-Wechselwirkung des Germanium-Atoms scheint der des Silicium-Atoms zumindest ebenbürtig zu sein. Diese überwiegt den wegen der gegenüber einer C–C- verlängerten C–Ge-Bindung sicherlich abgeschwächten Korsetteffekt. Auch die Höhe der Aktivierungsbarriere bei der Automerisierung im Cyclobutadien **16** (ca. 3.6 kcal/mol) liegt sehr nahe bei dem Wert für das Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadien^[1].

Experimenteller Teil

Darstellung von Diazo(trimethylgermyl)methan (6): 1.06 g (44.0 mmol) Mg wurden ausgeheizt und dazu 160 mg (0.90 mmol) Anthracen gegeben. Nach Lösen in 25 ml absol. Tetrahydrofuran wurde zum Starten der Reaktion ein Tropfen Methyljodid zugegeben. Die Suspension wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 2 h im Ultraschallbad behandelt. Zur Suspension des

Bogdanovic-Magnesiums wurden bei Raumtemp. 6.00 g (36.0 mmol) (Chlormethyl)trimethylgerman, gelöst in 10 ml absol. Tetrahydrofuran, getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Zu einer auf –15°C abgekühlten Lösung von 9.90 g (36.0 mmol) Diphenylazidophosphat (DPPA) in 25 ml absol. Diethylether wurde die oben erhaltene Lösung des Grignard-Reagenz so getropft, daß die Innentemperatur stets unterhalb –5°C blieb. Es wurde 1 h bei ca. –10°C, sowie 3 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die milchigweiße Suspension auf ein Gemisch aus 200 ml Pentan und 400 ml Eis gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Pentan gewaschen. Nach der Abtrennung der intensiv gelben organischen Phase wurde diese ohne weitere Reinigungsschritte in einer Drehbandkolonne vom größten Teil des Pentans befreit. Abschließend wurden die letzten 20–30 ml der konzentrierten Produkt-Lösung durch Umkondensieren im Hochvakuum von noch gelösten festen Bestandteilen befreit. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Auswaage der Gesamtlösung und die quantitative Auswertung der Integrationsverhältnisse des ¹H-NMR-Spektrums. Es wurden 3.90 g (69%) Diazo-Verbindung **6** erhalten.

Synthese von Diazo(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)(trimethylgermyl)methan (13): 2.90 g (18.0 mmol) Diazo-Verbindung **6** wurden in 200 ml absol. THF gelöst und auf –78°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 12.5 ml einer 1.55 M Lösung (19.4 mmol) von Methylolithium in Diethylether getropft. Während des Zutropfens wurde die Innentemperatur unter –65°C gehalten. Die Lösung des Derivats **11** wurde anschließend noch 1 h bei dieser Temperatur belassen. Zur Lösung von **11** wurden schnell 5.30 g (18.0 mmol) Cyclopropenylium-Salz **12** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h bei –78°C gerührt und anschließend auf ca. –20°C aufgewärmt. Das Rohprodukt wurde in ein Gemisch von 100 ml Diethylether und 200 ml einer ges. NaCl-Lösung gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und bis zum Erstarren im Wasserstrahlpumpenvakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde in der doppelten Menge Pentan aufgenommen und säulenchromatographisch bei –35°C an neutralem Aluminiumoxid (10% H₂O) mit Pentan als Laufmittel aufgetrennt. Da während der Chromatographie heftige Gasentwicklung zu beobachten war, wurde die Verweilzeit der Diazo-Verbindung auf dem Säulenmaterial durch Anlegen eines N₂-Drucks minimiert. Es konnten 1.32 g (20%) Diazo-Verbindung **13** isoliert werden.

Diazo(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)(trimethylgermyl)methan (13): Orangefarbenes Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.23$ (s, 18H, *t*Bu), 0.93 (s, 9H, *t*Bu), 0.37 [s, 9H, Ge(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 127.6$ (s, C=C), 42.2 (s, C=N₂), 38.7 (s, Ring-C-1), 34.7 [s, C(CH₃)₃], 31.9 [s, C(CH₃)₂], 31.3 [q, C(CH₃)₃], 30.8 [q, C(CH₃)₃], 0.3 [q, Ge(CH₃)₃]. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2013$ cm⁻¹ (C=N₂), 1477, 1461, 1387, 1362 (*t*Bu), 757 oder 598 (Ge–C). – MS (70 eV): $m/z = 338$ [M⁺ – N₂], 323 [M⁺ – N₂ – CH₃], 207 [Kation von **12**], 119 [⁷⁴Ge(CH₃)₃]. – C₁₉H₃₆⁷⁴Ge: ber. 338.2029; gef. 338.1711 (MS). – C₁₉H₃₆GeN₂ (365.1): ber. C 62.51, H 9.94, N 7.67; gef. C 62.29, H 9.95, N 7.24.

Umsetzung der Diazo-Verbindung 13 mit CuCl: 245 mg (0.67 mmol) der Diazo-Verbindung **13** wurden in 6 ml CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wurde mit Molekularsieb (4 Å) getrocknet, mehrfach entgast und vorsichtig zu ca. 500 mg (ca. 5.00 mmol) CuCl bei 0°C gespritzt. Die Reaktion war nach 15 h beendet. Die überstehende rote Lösung wurde von überschüssigem CuCl abgetrennt und 1.5 h mit einer Lösung von 267 mg (0.67 mmol) DPPE (**15**) in 6 ml CH₂Cl₂ unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Argon-Strom abgeblasen. Durch Erhitzen im Luftbad auf ca. 150°C konnten aus dem Feststoffgemisch im Hochvakuum 90.0 mg

(40%) Cyclobutadien **16** in Form hellroter Kristalle erhalten werden.

1,2,3-Tri-tert-butyl-4-(trimethylgermyl)cyclobutadien (16): Hellrote Kristalle. – Schmp. 89°C. – ¹H-NMR ([D₁₀]Diethylether): δ = 1.17 (s, 9H, *t*Bu), 1.14 (s, 18H, *t*Bu), 0.33 [s, 9H, Ge(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR ([D₁₀]Diethylether): δ = 164.4 (s, C-1/C-3), 148.0 (s, C-2), 144.3 (s, C-4), 34.2 [s, 1-, 3-C(CH₃)₃], 32.8 [s, 2-C(CH₃)₃], 31.7 [q, 2-C(CH₃)₃], 30.7 [q, 1-, 3-C(CH₃)₃], 4.0 [q, Ge(CH₃)₃]. – UV ([D₁₀]Diethylether): λ_{max} = 444 nm.

Photoisomerisierung des Cyclobutadiens 16: 210 mg (0.62 mmol) Cyclobutadien **16** wurden in 10 ml Pentan aufgenommen und mit Licht der Wellenlänge λ = 254 nm (Quarz-Gefäß) bestrahlt. Die Farbe der vormals orangeroten Lösung war nach ca. 20 h nahezu vollständig verblaßt. Das Belichtungsrohprodukt wurde an basischem Al₂O₃ mit Pentan als Laufmittel bei –25°C chromatographiert. Das so erhaltene Tetrahedran **17** wurde anschließend noch im Hochvakuum bei Raumtemp. sublimiert. Es wurden 43 mg (21%) Tetrahedran **20** erhalten.

Tri-tert-butyl(trimethylgermyl)tricyclo[1.1.0.0^{2,4}]butan (17): Farblos, wachsartiger Feststoff. – Schmp. 143°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.16 (s, 27H, *t*Bu), 0.35 [s, 9H, Ge(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 31.3 [q, C(CH₃)₃], 27.1 [s, C(CH₃)₃], 12.4 (s, Ring-C), 0.8 [q, Ge(CH₃)₃], –19.9 (s, Ring-C an Ge). – IR (KBr): ν̄ = 1475 cm⁻¹, 1456, 1359, 1350 (*t*Bu), 820 oder 597 (Ge–C). – MS (70 eV): *m/z* = 338 [M⁺], 323 [M⁺ – CH₃], 183, 117 [⁷²Ge(CH₃)₃]. – C₁₉H₃₆Ge: ber. 337.2056 (⁷³Ge), 338.2029 (⁷⁴Ge); gef. 337.2052, 338.2038 (MS). – C₁₉H₃₆Ge (337.1): ber. C 67.70, H 10.76; gef. C 67.90, H 11.12.

- [1] 79. Mitteilung: G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 191–200, voranstehend.
- [2] G. Maier, D. Born, I. Bauer, R. Wolf, R. Boese, D. Cremer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 173–189.
- [3] D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3811–3819.
- [4] [4a] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 967–968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 993. – [4b] H. Irngartinger, R. Jahn, G. Maier, R. Emrich, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 356–357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 356.
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed., CRC Press, Boca Raton, **1991**.
- [6] [6a] V. F. Mironov, A. L. Kravchenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1965**, 1026–1035; zitiert in *Chem. Abstr.* **1965**, *63*, 8392f. – [6b] R. C. Job, M. D. Curtis, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 251–255.
- [7] V. F. Mironov, S. A. Mikhailyants, T. K. Gar, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *39*, 397–410; zitiert in *Chem. Abstr.* **1969**, *70*, 115 271b.
- [8] [8a] H. Bönnemann, B. Bogdanovic, R. Brinkmann, D. He, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 749–750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 728–729. – [8b] W. Oppolzer, P. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3305–3308.
- [9] S. Mori, I. Sakai, T. Aoyama, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 3380–3382.
- [10] P. Krommes, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 19–31.
- [11] [11a] G. Maier, I. Bauer, D. Born, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1132–1134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1093. – [11b] G. Maier, A. Schick, I. Bauer, R. Boese, M. Nussbaumer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2111–2117.
- [12] G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 764–766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 738–740.
- [13] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9003–9014.

[244/93]