

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Organyl-Komplexen mit Olefinen, 13<sup>[ $\diamond$ ]</sup>**Photochemisch induzierte [5+2],*homo*[5+2]-Cycloaddition von 3-Hexin an Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan**

Cornelius G. Kreiter\*, Christian Fiedler, Walter Frank und Guido J. Reiß

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern, Germany

Eingegangen am 22. Dezember 1994

**Key Words:** Manganese / Cycloheptadienyl / Alkyne / [5+2],*homo*[5+2] Cycloadditions / Tricyclo[5.3.1.0<sup>4,10</sup>]undeca-2,5-dien-11-yl**Photochemical Reactions of Transition Metal Organyl Complexes with Olefins, 13<sup>[ $\diamond$ ]</sup>. – Photochemically Induced [5+2],*homo*[5+2] Cycloaddition of 3-Hexyne to Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-cycloheptadien-1-yl)manganese**Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-cycloheptadien-1-yl)manganese (**1**) reacts upon UV irradiation in hexane at 243 K with two equivalents of 3-hexyne (**2**) in successive [5+2],*homo*[5+2] cycloadditions to give tricarbonyl( $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyltricyclo-[5.3.1.0<sup>4,10</sup>]undeca-2,5-dien-11-yl)manganese (**3**). Its crystal and molecular structure was determined by an X-ray diffraction analysis, in solution it was studied also by IR and NMR spectroscopy.

Die Reaktivität ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird durch Koordination an Übergangsmetalle tiefgreifend verändert, was präparativ ausgenutzt werden kann. Beispiele hierfür sind die glatt verlaufenden [6+4]-Cycloadditionen konjugierter Diene an Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0)<sup>[2-10]</sup> sowie die [5+4]-Cycloadditionen konjugierter Diene an Tricarbonyl( $\eta^5$ -pentadienyl)mangan<sup>[11-14]</sup>. Auch [6+2]-Cycloadditionen von Alkinen oder durch Substituenten aktivierter Alkene an Komplexen von Eisen<sup>[15]</sup>, Titan<sup>[16-18]</sup>, Ruthenium<sup>[19]</sup>, Molybdän<sup>[20]</sup> und Chrom<sup>[21-27]</sup> sind möglich. Schließlich wurden auch [5+2]-Cycloadditionen von Alkinen an Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)mangan beobachtet<sup>[28]</sup>.

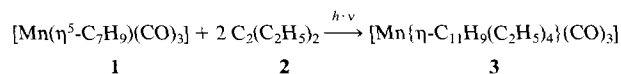
Die Anwendbarkeit metallvermittelter Cycloadditionen wird allerdings häufig durch sterische Faktoren eingeschränkt. Während Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-pentadien-1-yl)mangan mit einfachen, konjugierten Dienen photochemisch bevorzugt [4+5]-Cycloaddukte bildet<sup>[11-13]</sup>, reagiert Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-cyclohexadien-1-yl)mangan nur noch mit 2-Methyl-1,3-butadien oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien vergleichbar zu entsprechend substituierten Tricarbonyl( $\eta^{3:2}$ -bicyclo[4.3.1]deca-3,8-dien-7-yl)mangan-Komplexen<sup>[14]</sup>. An Cycloheptadienyl-Komplexen mit größeren Ringen wie Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan und Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-cyclooctadien-1-yl)mangan konnte dagegen keine [4+5]-Cycloaddition von Dienen beobachtet werden<sup>[29]</sup>.

Vor kurzem haben wir über die Photoreaktion von Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclohexadienyl)mangan mit einigen Alkinen berichtet. In aufeinanderfolgenden [5+2],*homo*[5+2]-Cycloadditionen werden Tricarbonyl( $\eta^{2:2:1}$ -tricyclo[5.2.1.0<sup>4,9</sup>]deca-2,5-dien-10-yl)mangan-Komplexe gebildet. Nur bei

Einsatz von 3-Hexin lagert sich der primär gebildete Komplex in einer nachfolgenden 1,4-H-Verschiebung zu Tricarbonyl( $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethylidetricyclo[5.2.1.0<sup>4,9</sup>]deca-2,5-dien-10-yl)mangan um. Die Frage, ob auch Cycloheptadienyl-Komplexe mit größeren Ringen in ähnlicher Weise mit Alkinen reagieren, wird im folgenden für das System Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan (**1**) und 3-Hexin (**2**) beantwortet.

**Synthese**

Komplex **1** reagiert bei UV-Bestrahlung in *n*-Pentan-Lösung bei 243 K mit zwei Äquivalenten **2** in aufeinanderfolgenden [5+2],*homo*[5+2]-Cycloadditionen zu Tricarbonyl( $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,10</sup>]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**3**). Die gelbe Verbindung wird an Aluminiumoxid mit *n*-Pentan als Laufmittel chromatographisch gereinigt und bei 195 K umkristallisiert.

**Struktur von [Mn(CO)<sub>3</sub>( $\eta^{2:2:1}$ -C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>)] (**3**)**

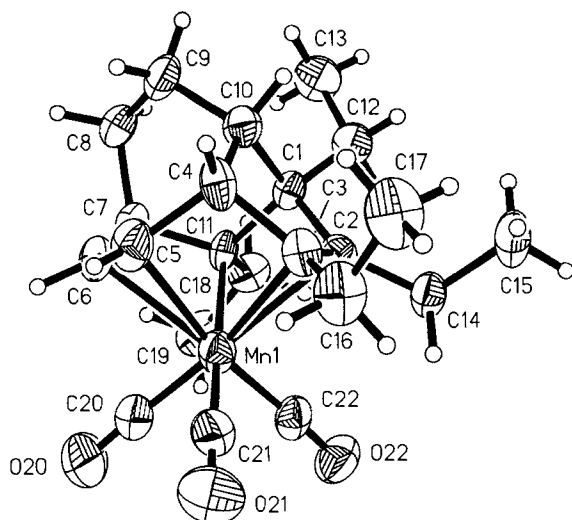
Komplex **3** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n*. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Projektion der Molekülstruktur von **3**.

Formal besetzt der 1,2,3,11-Tetraethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,10</sup>]undeca-2,5-dien-11-yl-Ligand im Koordinationspolyeder drei Positionen. Die drei CO-Liganden, C(11) sowie die Mittelpunkte der koordinierten C–C-Doppelbindungen C(2)–C(3) [M(1)] und C(5)–C(6) [M(2)] sind verzerrt oktaedrisch angeordnet.

Die an das Zentralatom koordinierten Kohlenstoff-Atome C(2), C(3), C(5), C(6) und C(11) liegen in guter Nä-

[ $\diamond$ ] 12. Mitteilung: Lit.<sup>[1]</sup>.

Abb. 1. Perspektivische ORTEP-Projektion von **3**, Ellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. – Ausgewählte Bindungslängen [pm], -winkel [°]: Mn(1)–M(1) 225.2(3), Mn(1)–M(2) 216.9(4), Mn(1)–C(2) 232.6(3), Mn(1)–C(3) 237.8(3), Mn(1)–C(5) 229.4(4), Mn(1)–C(6) 225.3(4), Mn(1)–C(11) 210.7(3), Mn(1)–C(20) 179.2(3), Mn(1)–C(21) 178.4(3), Mn(1)–C(22) 178.3(3), C(1)–C(2) 151.4(4), C(1)–C(10) 151.5(4), C(1)–C(11) 153.8(4), C(2)–C(3) 135.8(4), C(3)–C(4) 150.9(4), C(4)–C(5) 151.0(5), C(4)–C(10) 151.3(5), C(5)–C(6) 136.6(5), C(6)–C(7) 151.0(5), C(7)–C(8) 151.3(4), C(7)–C(11) 149.3(4), C(8)–C(9) 152.3(5), C(9)–C(10) 151.6(5), C(20)–O(20) 114.0(4), C(21)–O(21) 114.5(4), C(22)–O(22) 114.1(4); M(1)–Mn(1)–M(2) 85.5(2), M(1)–Mn(1)–C(11) 76.9(2), M(1)–Mn(1)–C(20) 173.7(2), M(1)–Mn(1)–C(21) 95.7(2), M(1)–Mn(1)–C(22) 97.3(2), M(2)–Mn(1)–C(11) 75.2(2), M(2)–Mn(1)–C(20) 90.8(2), M(2)–Mn(1)–C(21) 99.6(3), M(2)–Mn(1)–C(22) 166.1(3), C(11)–Mn(1)–C(20) 97.2(2), C(11)–Mn(1)–C(21) 171.2(3), C(11)–Mn(1)–C(22) 92.1(2), C(20)–Mn(1)–C(21) 90.0(3), C(20)–Mn(1)–C(22) 85.1(2), C(21)–Mn(1)–C(22) 93.6(3), Mn(1)–C(20)–O(20) 177.6(5), Mn(1)–C(21)–O(21) 174.8(5), Mn(1)–C(22)–O(22) 177.3(5)



herung in einer Ebene (Mittlere Standardabweichung der genannten Atome von der Ebene 5.9 pm), Mn(1) ist hiervon 146.3 pm entfernt. Komplex **3** ist mit Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan vergleichbar. Anstelle des Cyclopentadienyls enthält **3** einen in einem Tricyclus eingebetteten 3,6-Cyclooctadien-1-yl- oder Tris-homo-cyclopentadienyl-Liganden.

### NMR-Spektren

Zwischen  $\delta = 0.7$  und  $3.7$  liefert **3** insgesamt 15 klar voneinander getrennte  $^1\text{H-NMR}$ -Signale (400.13 MHz), deren Intensitäten sich wie 3:3:3:2:1:2:3:1:1:1:4:1:1:2:1 verhalten. Bei der Zuordnung der Signale wird von der bekannten Molekülstruktur ausgegangen. Vier Methyl-Triplets und acht Methylen-Doppelquartetts, von denen allerdings vier bei  $\delta = 2.13$  eng zusammenliegen, beherrschen das Erscheinungsbild des Spektrums. Durch Homo-Entkopplungsexperimente können die zueinander gehörenden Methyl- und Methylen-Signale identifiziert werden. Die verbleibenden sechs Signale sind durch Spin-Spin-Wechselwirkungen zu einem 9-Spin-System verbunden und entsprechen den Protonen der siebengliedrigen Untereinheit des Liganden.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird die erwartete Anzahl von Signalen beobachtet. Ihre Zuordnung basiert auf den che-

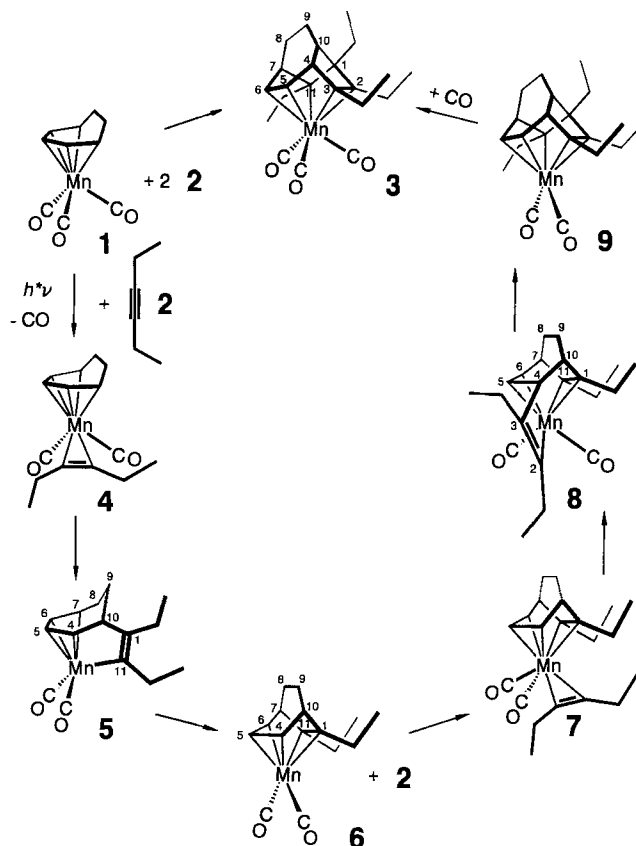
mischen Verschiebungen, der Multiplizität, den C–H-Kopplungskonstanten und soweit als möglich auf selektiven Entkopplungsexperimenten. Für die Carbonyl-Liganden werden drei Signale erhalten, die den starren Aufbau von **3** anzeigen.

### Diskussion

Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclohexadienyl)mangan reagiert photochemisch mit 2-Butin oder Diphenylacetylen in Pentan oder Hexan direkt zu den in 1-, 2-, 3- und 10-Stellung Methyl- bzw. Phenyl-substituierten 1:2-Addukten Tricarbonyl( $\eta^{2:2:1}$ -tricyclo[5.2.1.0<sup>4,9</sup>]deca-2,5-dien-10-yl)mangan. Mit 3-Hexin entsteht in einer vergleichbaren Reaktion gefolgt von einer 1,4-H-Verschiebung Tricarbonyl( $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3-triethyl-10-ethylidetricyclo[5.2.1.0<sup>4,9</sup>]dec-2-en-5-yl)mangan<sup>[1]</sup>. Dagegen wird bei UV-Bestrahlung von **1** und **2** in glatter Reaktion Tricarbonyl( $\eta^{2:2:1}$ -1,2,3,11-tetraethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,10</sup>]undeca-2,5-dien-11-yl)mangan (**3**) gebildet, eine 1,4-H-Verschiebung wird nicht beobachtet.

Die Reaktion von **1** mit **2** dürfte analog wie die Photoreaktion von Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclohexadienyl)mangan mit Alkinen ablaufen. In Schema 1 ist der mögliche Mechanismus der Reaktion dargestellt. Primär wird lichtinduziert ein CO-Ligand von **1** abgespalten. Das 16-Elektronen-Intermediat stabilisiert sich durch Koordination von **2** zu dem Alkin-Komplex **4**.

Schema 1



Durch eine C–C-Verknüpfung zwischen dem Cycloheptadienyl- und dem Alkin-Liganden entsteht Dicarbo-

nyl[ $\eta^{4:1}$ -2-(2,4-cycloheptadien-1-yl)vinyl]mangan (**5**), durch die zweite C–C-Verknüpfung in einer formalen [5+2]-Cycloaddition Dicarbonyl( $\eta^{3:2}$ -bicyclo[3.2.2]nona-3,6-dien-1-yl)mangan (**6**). Beide Intermediate sind koordinativ und elektronisch ungesättigt und können durch ein zweites Molekül **2** zu dem Alkin-Komplex **7** stabilisiert werden. In Komplex **7** erfolgen zwei weitere C–C-Verknüpfungen (**8**, **9**), deren Ergebnis einer *homo*[5+2]-Cycloaddition entspricht. Durch Aufnahme von CO aus der Lösung entsteht schließlich das Endprodukt **3**.

Die beschriebene Photoreaktion zeigt, daß sich aus einfachen Ausgangsmaterialien metallvermittelt komplexere Ringsysteme aufbauen lassen. Bis zu welcher Ringgröße Tricarbonyl( $\eta^5$ -cycloheptadienyl)mangan-Komplexe noch mit Acetylen-Derivaten entsprechend reagieren, sollen weitere Untersuchungen zeigen.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem  $N_2$  durchgeführt. Das als Lösungsmittel verwendete *n*-Pentan wurde mit  $P_4O_{10}$  absolutiert und mit  $N_2$  gesättigt. Aluminiumoxid für die Säulenchromatographie (Macherey-Nagel GmbH u. CO KG, Düren) wurde bei 413 K im Hochvakuum ausgeheizt und mit 5%  $N_2$ -gesättigtem Wasser desaktiviert. – Die *Photoreaktion* wurde in einer mit Aluminiumfolie ummantelten Duran-Glasapparatur (300 ml) mit einer Quecksilbertauchlampe TQ 150 (Noblelight, Kleinostheim) durchgeführt. Zur Kühlung des Photoreaktors und der Chromatographiesäule wurde ein Kryostat Typ SK 30D (Lauda) mit Methanol-Füllung verwendet. – C,H-Analysen: Microanalyzer Modell 240 (Perkin-Elmer). – IR: THF- und Pentan-Lösungen,  $CaF_2$ -Küvetten, Schichtdicke 0,2 mm, Gitterspektrometer Modell 881 (Perkin-Elmer), Bereich  $\tilde{\nu} = 2100$ –1600  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR: AMX 400 (Bruker), 400,13 MHz. –  $^{13}C$ -NMR: AC 200 (Bruker), 50,33 MHz. – MS: Finnigan MAT 90.

Die Synthese von Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan (**1**) erfolgte nach Literaturvorschrift<sup>[30]</sup>. 3-Hexin (Fluka, >98%) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

*Photoreaktion von Tricarbonyl( $\eta^5$ -2,4-cycloheptadien-1-yl)mangan (**1**) mit 3-Hexin (**2**):* In einem 300-ml-Photoreaktor werden 200 mg (0,86 mmol) **1** und 720 mg (8,80 mmol) **2** in Pentan gelöst. Die Lösung wird auf 243 K abgekühlt und 30 min im  $N_2$ -Strom mit UV-Licht bestrahlt, wobei sie sich von Hellgelb nach Gelb verfärbt. Nach Verschwinden der  $\nu(CO)$ -Banden der Ausgangsverbindung wird die Reaktionslösung durch Cellulose-Filterflocken gegossen und im Hochvakuum eingengt. Die konzentrierte Lösung wird an Aluminiumoxid mit *n*-Pentan chromatographiert (Säule:  $l = 25$  cm,  $d = 2$  cm). 1. Fraktion: Unumgesetztes **1**. 2. Fraktion: **3**. Das Eluat wird auf ca. 10 ml eingengt und bei 195 K zur Kristallisation gebracht. Die Mutterlauge wird abpipettiert, die gelben Kristalle werden im Hochvakuum bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 90 mg (26% bez. auf **1**). –  $C_{22}H_{29}MnO_3$  (396,4): ber. C 66,66, H 7,37; gef. C 66,9, H 7,4. – EI-MS (70 eV),  $m/z$  (%): 395 (0,96) [ $M^+$ ], 367 (5,6) [ $M^+ - CO$ ], 339 (27,2) [ $M^+ - 2 CO$ ], 311 (91,5) [ $M^+ - 3 CO$ ], 229 (100) [ $M^+ - 3 CO - C_6H_{10}$ ], 148 (32,1) [ $M^+ - 3 CO - 2 C_6H_{10}$ ], 91 (18,6) [ $C_7H_7^+$ ], 55 (14,0) [ $Mn^+$ ]. – IR:  $\tilde{\nu} = 1997$  (vs), 1924 (vs), 1919 (vs)  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 253 K, in Klammern die Zuordnung und die Aufspaltung der Signale in Hz):  $\delta = 3,73$  (6-H, 7,7, 7,9), 3,22 (5-H, 8,7, 5,8,

1,7), 3,20 (4-H, 7,1, 5,8), 2,74 (7-H, 7,7, 3,2, 3,2), 1,60 (10-H, 7,5, 7,1), 1,36 (9-H, 14,3, 9,3, 7,5), 1,29 (9'-H, 14,3, 9,7, 2,8), 1,06 (8-H, ?, 9,7, 3,2), 1,05 (8'-H, ?, 9,3, 3,2, 2,8); 1- $C_2H_5$ : 1,50 ( $CH_3$ , 7,3, 7,3), 2,00 ( $CH_2$ , 14,6, 7,3), 2,13 ( $CH_2$ , 14,6, 7,3); 2- $C_2H_5$ : 0,94 ( $CH_3$ , 7,3, 7,3), 2,55 ( $CH_2$ , 14,6, 7,3), 2,13 ( $CH_2$ , 14,6, 7,3); 3- $C_2H_5$ : 0,91 ( $CH_3$ , 7,3, 7,3), 2,13 ( $CH_2$ , 14,6, 7,3), 2,13 ( $CH_2$ , 14,6, 7,3); 11- $C_2H_5$ : 0,73 ( $CH_3$ , 7,3, 7,3), 1,67 ( $CH_2$ , 14,6, 7,3), 1,37 ( $CH_2$ , 14,6, 7,3). –  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]Benzol$ ):  $\delta = 229,04$  (s, CO), 224,97 (s, CO), 211,17 (s, CO), 101,61 (s, C-3), 80,43 (s, C-2), 78,75 (d, C-6, 156 Hz), 65,82 (d, C-5, 162 Hz), 53,96 (s, C-1), 48,55 (d, C-4, 135 Hz), 42,01 (d, C-10, 130 Hz), 37,70 (d, C-7, 131 Hz), 23,71 (t, C-8, 125 Hz), 17,62 (t, C-9, 124 Hz), –6,74 (s, C-11); 1- $C_2H_5$ : 22,62 (t,  $CH_2$ , 125 Hz); 14,98 (q,  $CH_3$ , 126 Hz); 2- $C_2H_5$ : 28,87 (t,  $CH_2$ , 125 Hz), 13,01 (q,  $CH_3$ , 126 Hz); 3- $C_2H_5$ : 26,28 (t,  $CH_2$ , 125 Hz), 12,73 (q,  $CH_3$ , 126 Hz); 11- $C_2H_5$ : 21,67 (t,  $CH_2$ , 124 Hz), 10,23 (q,  $CH_3$ , 126 Hz).

*Röntgenographische Kristall- und Molekülstrukturbestimmung von **3***<sup>[31]</sup>: Die Einkristall-Strukturanalyse konnte in Ermangelung besseren Kristallmaterials nur an einem verwachsenen Kristall (Volumenverhältnis Hauptindividuum/Begleiter  $\approx 10:1$ ) durchgeführt werden. Ausdruck der Verwachsung sind insbesondere die verhältnismäßig hohen Standardabweichungen der Gitterkonstanten, die anhand von 27 Reflexen im Bereich  $10^\circ < 2\tau < 24^\circ$  mit einem P4-Diffraktometer (Siemens) bestimmt wurden. Bei der Datensammlung blieben die Intensitäten dreier Standardreflexe, die im Stundenrhythmus bestimmt wurden, konstant. Summenformel:  $C_{22}H_{29}MnO_3$ ,  $M = 396,4$  g  $\cdot$  mol $^{-1}$ ; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe:  $P2_1/n$ ;  $a = 1216,0(10)$ ,  $b = 1196,0(10)$ ,  $c = 1274(2)$  pm;  $\beta = 97,80(10)^\circ$ ;  $V = 1,836(4)$  nm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho(ber) = 1,434$  g  $\cdot$  cm $^{-3}$ ; Kristallgröße:  $0,15 \times 0,16 \times 0,20$  mm; Meßtemperatur: 291 K; Absorptionskoeffizient:  $0,738$  mm $^{-1}$ ; Strahlung: Mo- $K_\alpha$ ; Wellenlänge: 71,073 pm; Monochromator: Graphitkristall; 2 $\theta$ -Meßbereich:  $2,0$ – $63,0^\circ$ ; Scan-Methode:  $\omega$ ; gemessene Reflexe: 7516; unabhängige Reflexe: 5507 ( $R_{int} = 0,0313$ ); beobachtete Reflexe: 2765 [ $F > 2,0\sigma(F)$ ]; Absorptionskorrektur: flächenindiziert, numerisch; Parameterzahl: 274;  $R = 0,0551$ ;  $wR = 0,0452$ ; Wichtungsschema:  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0000F^2$ . – Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXTL Plus) mit einer Anlage Iris Indigo (SGI). Das Mn,C,O-Gerüst wurde anschließend über eine Differenz-Fourier-Synthese vervollständigt. Nach Verfeinerung des Modells (kleinste Fehlerquadratsumme; vollständige Matrix) unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter konnten die Positionen von sieben H-Atomen über eine Differenz-Fourier-Synthese ermittelt werden. Die restlichen H-Atome wurden in berechneten Positionen in das Modell einbezogen. Bei der weiteren Verfeinerung der Struktur wurden die H-Atome der Methyl- und Methylen-Gruppen zusammen mit dem tragenden C-Atom als starre Gruppen [ $d(C-H) = 96$  pm, Winkel H–C–H =  $109,5^\circ$ ] behandelt. Bei den übrigen H-Atomen wurde lediglich der Abstand zum tragenden C-Atom [ $d(C-H) = 96$  pm] fixiert. Allen H-Atomen wurde ein gemeinsamer  $U_{iso}$ -Wert von 0,08 zugewiesen. Einige Reflexe, die nach Analyse ihrer Profile eindeutig von Fremdrelexen überlagert waren, blieben bei der Endverfeinerung unberücksichtigt. Verwendete Programme: Siemens SHELXTL Plus (VMS), XANADU.

[1] C. G. Kreiter, C. Fiedler, W. Frank, G. J. Reiß, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[2] S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 115.

[3] C. G. Kreiter, H. Kurz, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1494.

[4] E. Michels, W. S. Sheldrick, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 964.

[5] C. G. Kreiter, E. Michels, J. Kaub, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1986**, *41*, 722.

- [6] C. G. Kreiter, E. Michels, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 59.
- [7] C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 297.
- [8] J. H. Rigby, *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, New York, **1991**, Bd. 5, S. 617.
- [9] J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Charles, S. V. Cuisiat, M. D. Ferguson, J. A. Henshilwood, A. C. Krueger, C. O. Ogbu, K. M. Short, M. J. Heeg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1382.
- [10] J. H. Rigby, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 579.
- [11] C. G. Kreiter, K. Lehr, M. Leyendecker, W. S. Sheldrick, R. Exner, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 3.
- [12] C. G. Kreiter, K. Lehr, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, 159.
- [13] C. G. Kreiter, K. Lehr, G. Heeb, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, 46, 941.
- [14] C. G. Kreiter, K. Lehr, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, 46, 1377.
- [15] R. E. Davis, T. A. Dodds, T.-H. Hseu, J. C. Wagnon, T. Devon, J. Tancrede, J. S. McKennis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7562.
- [16] K. Mach, H. Antropiusová, P. Sedmera, V. Hanus, F. Turecek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 805.
- [17] K. Mach, H. Antropiusová, L. Petrusová, V. Hanus, F. Turecek, P. Sedmera, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3295.
- [18] R. Klein, P. Sedmera, J. Cejka, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 143.
- [19] H. Nagashima, H. Matsuda, K. Itoh, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, C15.
- [20] D. G. Bourner, L. Brammer, M. Green, G. Moran, A. G. Orpen, C. Reeve, C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1409.
- [21] J. H. Rigby, H. S. Ateeq, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6442.
- [22] J. H. Rigby, J. A. Henshilwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5122.
- [23] J. H. Rigby, K. M. Short, H. S. Ateeq, J. A. Henshilwood, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5290.
- [24] J. H. Rigby, H. S. Ateeq, N. R. Charles, J. A. Henshilwood, K. M. Short, P. M. Sugathapala, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5495.
- [25] J. H. Rigby, G. Ahmed, M. D. Ferguson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5397.
- [26] I. Fischler, F.-W. Grevels, J. Leitich, S. Özkar, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2857.
- [27] K. Chaffee, J. B. Sheridan, A. Aistars, *Organometallics* **1992**, 11, 18.
- [28] C. G. Kreiter, E.-C. Koch, W. Frank, G. Reiß, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 77.
- [29] U. Karcher, Dissertation, Univ. Kaiserslautern, **1993**.
- [30] F. Haque, J. Miller, P. L. Pauson, J. B. Pd. Tripathi, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 743.
- [31] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401569, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[444/94]