

## KOMPLEXCHEMIE REAKTIVER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

### XVII \*. PERBROMCYMANTREN, TETRABROMJODCYMANTREN, 1,2,3-TRIJODCYMANTREN

WOLFGANG A. HERRMANN \* und MICHAEL HUBER

*Chemisches Institut der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg 1  
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. Juni 1977)

#### Summary

Tricarbonyl( $\eta$ -pentabromocyclopentadienyl)manganese (IIIa), tricarbonyl( $\eta$ -tetrabromiodocyclopentadienyl)manganese (IIIb), and tricarbonyl[ $\eta$ -(1,2,3-triiodo)cyclopentadienyl]manganese (IIIc) are synthesized by the reaction of the pentacarbonylmanganese halides  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$  (Ia, b) ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) with the halogenated diazocyclopentadiene derivatives IIa and IIb, with yields  $\geq 70\%$ . In the same way, tricarbonyl( $\eta$ -tetrachloriodocyclopentadienyl)manganese (IIIId) is formed from tetrachlorodiazocyclopentadiene. The new halogen cymantrenes are yellow, air-stable compounds which are slightly sensitive to light, and can be sublimed in high vacuo without decomposition.

#### Zusammenfassung

Tricarbonyl( $\eta$ -pentabromocyclopentadienyl)mangan (IIIa), Tricarbonyl( $\eta$ -tetrabromjodocyclopentadienyl)mangan (IIIb) und Tricarbonyl[ $\eta$ -(1,2,3-trijod)cyclopentadienyl]mangan (IIIc) werden durch Umsetzung der Pentacarbonylhalogenide  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$  (Ia, b) ( $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$ ) mit den halogenierten Diazocyclopentadien-Derivaten IIa bzw. IIb in Ausbeuten  $\geq 70\%$  synthetisiert. Aus Tetrachlordiazocyclopentadien entsteht auf gleiche Weise Tricarbonyl( $\eta$ -tetrachlorjodocyclopentadienyl)mangan (IIIId). Die neuen Halogencymantrene sind gelbe, luftstabile, im Hochvakuum unersetzt sublimierbare, schwach lichtempfindliche Verbindungen.

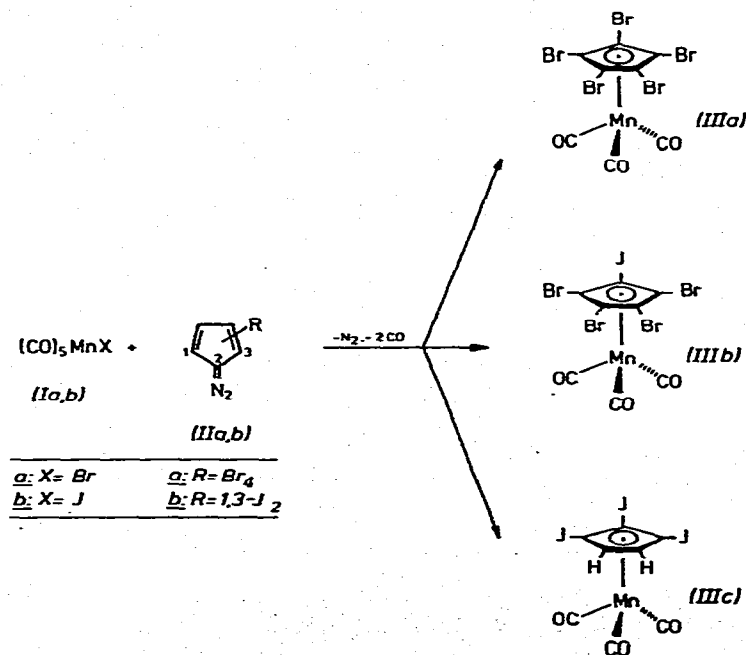
---

Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)mangan ("Cymantren") [2] zählt zu den Pionieren der Halbsandwichkomplexe und ist hinsichtlich der Carbonyl-Substi-

\* XVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

tution sowie der Reaktivität des aromatischen Liganden gut untersucht. Unter seinen zahlreichen Derivaten befinden sich auch Komplexe mit halogensubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Die Halogenocymantrene haben sich jedoch bisher infolge ihrer mühsamen Zugänglichkeit über unergiebige Mehrstufen-Synthesen [3–6] einer umfassenden Untersuchung entzogen. Wir beschreiben hier die im Rahmen unserer Arbeiten zur Komplexchemie der Diazoalkane durchgeführten Synthesen neuer Brom- sowie Jod-haltiger Komplexverbindungen vom Typ  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_n\text{X}_{5-n})\text{Mn}(\text{CO})_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$ ) nach einem Verfahren, das sich bereits für die Darstellung anderer Halogenocymantrene bewährt hat [7,8].

Tricarbonyl( $\eta$ -pentabromcyclopentadienyl)mangan (IIIa), Tricarbonyl( $\eta$ -tetrabromjodcyclopentadienyl)mangan (IIIb) und Tricarbonyl( $\eta$ -(1,2,3-trijod)cyclopentadienyl)mangan (IIIc) bilden sich in Ausbeuten  $\geq 70\%$  bei der Umsetzung der Pentacarbonylhalogenide Ia bzw. Ib mit den entsprechenden halogenierten Diazocyclopentadienen IIa bzw. IIb. Die Komplexverbindungen IIIa, IIIb und IIIc sind gelbe, im festen Zustand luftstabile Substanzen, die sich im Hochvakuum bei Temperaturen oberhalb  $65^\circ\text{C}$  ohne Zersetzung sublimieren lassen. Lösungen in *n*-Pentan, Benzol oder Aceton sind schwach luftempfindlich. Zusammensetzung und Konstitution leiten sich aus den Totalanalysen und den Infrarot-, Massen- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ab (Tab. 1 und 2). Das Perbrom-Derivat IIIa ist bisher nur unter den Umsetzungsprodukten von Tricarbonyl- $[\eta$ -1,3-bis(bromomercurio)cyclopentadienyl]mangan mit Kupfer(II)-bromid neben sechs partiell bromierten Cymantrenen nachgewiesen worden (Ausbeute 14%) [9]; IIIb und IIIc sind auf andere Weise nicht zugänglich.



Schema 1

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN DER HALOGENYMANTRENE IIIa, IIIb UND IIIc<sup>a</sup>

Verbindung	Summenformel	Molmasse gef. (ber.)	Analysenwerte gef. (ber.) (%)						
			C	H	N	Mn	Br	J	O
IIIa	$C_8Br_5MnO_3$	597 (598,6)	16,29 (16,05)	0,27 (0,00)	0,00 (0,00)	9,40 (9,18)	66,62 (66,76)		8,48 (8,02)
IIIb	$C_8Br_4JMnO_3$	690 (645,6)	14,82 (14,88)	0,09 (0,00)	0,00 (0,00)	8,51 (8,51)	49,23 (49,51)	19,56 (19,66)	7,32 (7,44)
IIIc	$C_8H_2J_3MnO_3$	602 (681,8)	16,42 (16,62)	0,76 (0,36)	0,00 (0,00)	8,71 (9,44)		65,03 (65,44)	8,07 (8,25)

<sup>a</sup> Die Elementaranalysen wurden in den Mikroanalytischen Laboratorien A. Bernhardt, Eibach/Engelstirchen, sowie des Chemischen Instituts der Universität Regensburg durchgeführt, Molekülmassen osmometrisch in Chloroform.

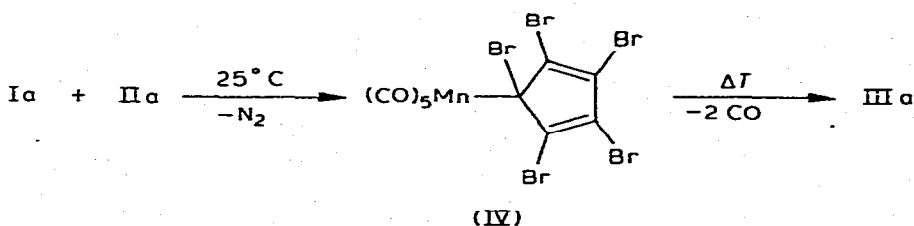
TABELLE 2

## INFRAROT- UND MASSENSPEKTROSKOPISCHE DATEN DER HALOGENCYMANTRENE IIIa, IIIb UND IIIc

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Massenspektren <sup>b</sup>
IIIa <sup>c</sup>	2044 vs (4), 1963 vs (15)	$M^+$ ( $m/e$ 594, rel. Int. 14%); $[M - \text{CO}]^+$ (566, 10); $[M - 2 \text{CO}]^+$ (538, 14); $[M - 3 \text{CO}]^+$ (510, 100); $T_Q$ 80, $T_E$ 50°C.
IIIb	2045 vs (7), 1961 vs (14)	$M^+$ ( $m/e$ 642, rel. Int. 17%); $[M - \text{CO}]^+$ (614, 7); $[M - 2 \text{CO}]^+$ (586, 25); $[M - 3 \text{CO}]^+$ (558, 100); $T_Q$ 150, $T_E$ 40°C.
IIIc <sup>d</sup>	2034 vs (5), 1964 vs (18)	$M^+$ ( $m/e$ 582, rel. Int. 28%); $[M - \text{CO}]^+$ (554, 17); $[M - 2 \text{CO}]^+$ (526, 100); $[M - 3 \text{CO}]^+$ (498, 79); $T_Q$ 140, $T_E$ 10°C.

<sup>a</sup> In  $\text{CCl}_4$ ; Perkin-Elmer-Infrarotgitterspektrometer Modell 325; in Klammern: Halbwertsbreiten. <sup>b</sup> 70-eV-Spektren; Direkteinlass; VARIAN MAT CH 5 ( $m/e$ -Werte bzgl.  $^{79}\text{Br}$ ). <sup>c</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; int.-TMS):  $\delta(\text{C}_5\text{Br}_5)$  86.50;  $\delta(\text{CO})$  220.90 ppm. <sup>d</sup>  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; int.-TMS):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_2\text{J}_3)$  4.93 ppm (Singulett);  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ; int.-TMS):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_2\text{J}_3)$  90.86 (C-H), 72.14 und 55.11 (C-J);  $\delta(\text{CO})$  223.50 ppm.

Die Verwendung von Diazocyclopentadienen zur Synthese ringsubstituierter  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Komplexe unterscheidet sich von anderen Methoden dadurch, dass sämtliche Substitutionspositionen bereits in den Ausgangskomponenten festgelegt sind; die Halogen-Verschiebung vom Metall zum Cyclopentadienyl-Baustein erfolgt spezifisch an das ursprüngliche Diazo-Kohlenstoffatom. Am Beispiel der Reaktion von Bromo-pentacarbonylmangan (Ia) mit Tetra-brom-diazocyclopentadien (IIa) konnte Pentacarbonyl( $\sigma$ -pentabromcyclopentadienyl)mangan (IV), eine gelbe, luftstabile kristalline Verbindung, als stabile Zwischenstufe isoliert werden. Sie geht beim Erhitzen zum Schmelzpunkt unter heftiger Gasentwicklung in das  $\pi$ -Pentabromcyclopentadienyl-Derivat IIIa über



Unsere Befunde bestätigen diesbezüglich die von anderer Seite vorgelegten Ergebnisse zur  $\sigma/\pi$ -Umlagerung derartiger Spezies [7,8].

Im Gegensatz zu früheren Berichten [8] war auch die Synthese von Tricarbonyl( $\eta$ -tetrachlorjodcyclopentadienyl)mangan (IIIId) erfolgreich: Die Verbindung lässt sich in 71% Ausbeute durch Umsetzung von Pentacarbonyl-jodomangan (Ib) mit Tetrachlor-diazocyclopentadien nach 2 h Reaktion in siedendem Benzol gewinnen. In ihren Eigenschaften schliesst sie sich den homologen Derivaten an (vgl. Experimenteller Teil). Weitere Untersuchungen zeigten, dass diese Methode eine breitere Anwendbarkeit besitzt als bisher [8] angenommen. Über die Synthese anderweitig nicht zugänglicher Halogencyclopentadienyl-Komplexe vom Typ  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_{5-n}\text{X}_n)\text{Fe}(\text{CO})_2(\sigma\text{-C}_3\text{F}_7)$  berichten wir in einer gesonderten Mitteilung [15].

## Experimentelles (unter Mitarbeit von Barbara Reiter)

Tetrabrom-diazocyclopentadien (IIa) wurde in Abänderung einer von Cram und Mitarb. [10] gegebenen Vorschrift bereitet, wobei die Reingewinnung der explosiven Zwischenverbindung Diazocyclopentadien umgangen wird (s.u.). 1,3-Dijod-2-diazocyclopentadien (IIb) wird aus rohem Diazocyclopentadien dargestellt [10]. Pentacarbonyl-jodomangan (Ib) wird nach Brimm und Mitarb. [11] durch Umsetzung von Decacarbonyldimangan mit Jod im evakuierten Bombenrohr synthetisiert (3.90 g  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und 2.70 g  $\text{J}_2$ , 15 h bei  $110 \pm 3^\circ\text{C}$ , 100 ml-Bombenrohr) und durch Hochvakuum-Sublimation bei  $45\text{--}50^\circ\text{C}$  gereinigt. Ausb. 5.35 g (83%). Im abgeschmolzenen Röhrchen Dunkelrotfärbung  $>118^\circ\text{C}$  mit anschliessender Zersetzung (Lit. [11] Schmp.  $115^\circ\text{C}$  (Zers.)). Die Halogen-cymantrene IIIa, IIIb, IIIc und IIId wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Verwendung absolutierter Lösungsmittel dargestellt, ebenso der  $\sigma\text{-C}_5\text{Br}_5$ -Komplex (IV). Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in geschlossenen Kapillaren bestimmt (Aufheizgeschwindigkeit  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

### 1. Tetrabrom-diazocyclopentadien (IIa)

Aus 13.2 g (0.2 Mol) Cyclopentadien nach Regitz [12] synthetisiertes, im Wasserstrahlvakuum bei max.  $30^\circ\text{C}$  von flüchtigen Anteilen befreites rohes Diazocyclopentadien wird ohne destillative Nachreinigung in 500 ml Acetonitril z.Synth. gelöst und unter magnetischem Rühren bei  $+15^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 min portionsweise mit insgesamt 142.5 g (0.8 Mol) *N*-Bromsuccinimid z.Synth. versetzt. Die tiefbraune Lösung verdünnt man mit demselben Volumen Wasser und rührt kurzzeitig. Der schwarzbraune, durch Abdekantieren der überstehenden Lösung gewonnene mikrokristalline Niederschlag wird mit 100 ml Wasser gewaschen, in 1 l Diethylether aufgenommen und im Schütteltrichter mit 500 ml Wasser, dann zweimal mit je 250 ml 10%iger wässriger Natriumbisulfid-Lösung (pH 8) und zuletzt noch zweimal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete Etherphase wird am Rotationsverdampfer eingengt, wobei die Diazoverbindung IIa in Form dunkelgelber Nadeln oder brauner Brocken anfällt. Ausb. 20.0 g (24.5%, bez. auf Cyclopentadien) nach Umkristallisation aus Diethylether. Durchscheinende, zentimeterlange, gelbe Nadeln. Dunkelfärbung ab  $145^\circ\text{C}$ , schlagartige Zersetzung bei  $150^\circ\text{C}$ . IIa sublimiert im Hochvakuum bei  $55^\circ\text{C}$  mit mässiger Geschwindigkeit ohne jede Zersetzung. Wie Tetrachlor-diazocyclopentadien [13] ist IIa auf Schlag nicht explosiv.- Analytische Daten: gef.: C, 14.80; H, 0.00; N, 6.86; Molmasse 407 (osmometrisch in Chloroform).  $\text{C}_5\text{Br}_4\text{N}_2$  (407.7) ber.: C, 14.73; H, 0.00; N, 6.87%.

### 2. Tricarbonyl( $\eta$ -pentabromcyclopentadienyl)mangan (IIIa)

2.75 g (10 mMol) Bromo-pentacarbonylmangan (Ia) [14] und 4.08 g (10 mMol) Tetrabrom-diazocyclopentadien (IIa) werden in 150 ml Benzol 15 h bei  $55^\circ\text{C}$  (Innentemperatur) gerührt und zuletzt zur Vervollständigung der Reaktion noch 10 min unter Rückfluss gekocht. Die auf ca. 30 ml eingengte Lösung chromatographiert man an Kieselgel 60 (Merck 7734; Akt. II-III;  $25 \times 3$  cm; Wasserkühlung) mit Benzol als Laufmittel. Die braungelbe Benzol-Zone wird im Wasserstrahlvakuum zur Trockene gebracht. Den Rückstand unterwirft man einer Hochvakuum-Sublimation. Dabei werden zuerst bei  $40^\circ\text{C}$  ca. 30–50 mg

$Mn_2(CO)_{10}$  und anschliessend bei 65°C 4.55 g (76%) Perbromcymantren (IIIa) an einen wassergekühlten Einsatz sublimiert. IIIa ist im festen Zustand luftstabil und schmilzt bei 117–117.5°C unzersetzt. Wegen geringfügiger Lichtempfindlichkeit sollte die Verbindung ebenso wie IIIb und IIIc (vgl. 3 und 4) im Dunkeln aufbewahrt werden. Lichtbrechende gelbe quadratische Platten (aus Petrol-ether/Diethylether 5 : 1).

### 3. Tricarbonyl( $\eta$ -tetrabromjodocyclopentadienyl)mangan (IIIb)

3.22 g (10 mMol) Pentacarbonyl-jodomangan (Ib) und 4.08 g (10 mMol) Tetrabrom-diazocyclopentadien (IIa) werden in 150 ml Benzol 2 h unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie für IIIa (vgl. 2) beschrieben. Die Sublimationstemperatur beträgt 85–95°C. Ausb. 4.65 g (72%). Luftstabile, gelbe Nadeln (aus Petrolether). Schmp. 115°C.

### 4. Tricarbonyl[ $\eta$ -(1,2,3-trijod)cyclopentadienyl]mangan (IIIc)

1.61 g (5 mMol) Pentacarbonyl-jodomangan (Ib) und 1.72 g (5 mMol) 1,3-Dijod-2-diazocyclopentadien werden in 150 ml Benzol zuerst 1 h bei 45°C und dann noch 2 h unter schwachem Rückfluss miteinander umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 2 beschrieben; zur Hochvakuum-Sublimation gelangt jedoch nur der Petrolether-Extrakt der Benzol-Zone aus der Chromatographie. Die Sublimationstemperatur beträgt 65–68°C. Ausb. 2.04 g (70%). Luftstabile, zitronengelbe Nadeln (aus Petrolether). Schmp. 90–91°C.

### 5. Pentacarbonyl( $\sigma$ -pentabromcyclopentadienyl)mangan (IV)

1.38 g (5 mMol) Bromo-pentacarbonylmangan (Ia) [14] und 2.04 g (5 mMol) Tetrabrom-diazocyclopentadien (IIa) werden in 130 ml Benzol-Suspension bei +20°C gerührt. Während der Reaktion nimmt die Gasentwicklung folgenden Verlauf: 1 h/43 ml; 2 h/62 ml; 4 h/84 ml; 6 h/100 ml; 8 h/116 ml; 24 h/165 ml; 26 h/175 ml; 28 h/185 ml (8.3 mMol/Normalbedingungen). Nach 28 h wird das Lösungsmittel bei derselben Temperatur im Ölpumpenvakuum abgezogen. Den gelben Rückstand chromatographiert man an einer wassergekühlten Kieselgel-Säule (vgl. 2), wobei man mit den angegebenen Laufmitteln folgendes Chromatogramm erhält: (a) n-Pentan: Hellgelbe Zone, bestehend aus Ia und  $Mn_2(CO)_{10}$  (ca. 9 : 1, IR-spektroskopisch). (b) n-Pentan/Benzol (2 : 1): Hellgelbe Zone, aus der durch Einengen und Kristallisation des Rückstands (Petrolether/-35°C) 310 mg (9.5%) IV isoliert werden. (c) Benzol: Dunkelgelbe Zone; Aufarbeitung wie unter 2 ergibt 420 mg (14%) IIIa. Analytische Daten von IV: gef.: C, 18.53; H, 0.57; N, 0.00; Mn, 8.28; Molmasse 648 (osmometrisch in Benzol).  $C_{10}Br_5MnO_5$  (654.6) ber.: C, 18.35; H, 0.00; N, 0.00; Mn, 8.39%. Spektraldaten von IV: IR ( $\nu(CO)$   $cm^{-1}$ ): 2124s, 2074 w, 2042 vs, 2008 s ( $CCl_4$ ). Massenspektrum (70 eV;  $T_Q$  150,  $T_E$  20°C;  $^{79}Br$ ):  $M^+$  ( $m/e$  650, rel. Int. bzgl. Gesamt-Brom 16%);  $[M - 2 CO]^+$  (594; 9);  $[M - 3 CO]^+$  (566; 7);  $[M - 4 CO]^+$  (538; 20);  $[M - 5 CO]^+$  (510; 100); ausser  $Mn(CO)_5^+$  (195; 37) keine weiteren wesentlichen Peaks. IV schmilzt bei 115°C unter Gasentwicklung und Bildung von IIIa (Nachweis IR-spektroskopisch). Die kristalline Verbindung ist mässig luftstabil, Lösungen in Benzol zersetzen sich bei Luftzutritt im Laufe von mehreren Tagen.

### 6. Tricarbonyl( $\eta$ -tetrachlorjodocyclopentadienyl)mangan (IIIId)

2.0 g (6.1 mMol) Pentacarbonyl-jodomangan und 1.43 g (6.2 mMol) Tetra-

chlor-diazocyclopentadien [13] werden in 150 ml Benzol-Lösung zuerst 1 h bei Raumtemperatur und dann noch 1 h unter schwachem Rückfluss miteinander umgesetzt (starke Gasentwicklung beim Aufwärmen und Kochen am Rückfluss). Die im Olpumpenvakuum auf 20 ml eingeeengte Reaktionslösung wird an Kieselgel/Benzol (s.o.) chromatographiert. Die dunkelgelbe Benzol-Zone engt man im Vakuum ein und kristallisiert den feinkristallinen Rückstand aus n-Pentan bei  $-35^{\circ}\text{C}$  um. Gelbe Plättchen oder Spiesse, die luftstabil, aber schwach lichtempfindlich sind. Ausb. 2.03 g (71%). Schmp.  $77^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung  $> \text{ca. } 160^{\circ}\text{C}$ ). Analytische Daten: gef. C, 20.67; H, 0.19; N, 0.00; Cl, 30.31; J, 27.02; O, 10.52; Molmasse 470 (osmometrisch in Chloroform).  $\text{C}_8\text{Cl}_4\text{JMmO}_3$  (467.7). ber.: C, 20.54; H, 0.00; N, 0.00; Cl, 30.32; J, 27.13; O, 10.26%. IR-Daten: ( $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ ) 2039 ( $\Delta\nu_{1/2}$  7), 1984 ( $\Delta\nu_{1/2}$  14) ( $\text{CCl}_4$ ). Massenspektrum ( $T_{\text{Q}}$  130,  $T_{\text{E}}$   $10^{\circ}\text{C}$ ; 70 eV):  $M^+$  ( $m/e$  466, rel.Int. 14%);  $[M - \text{CO}]^+$  (438; 9.5);  $[M - 2 \text{CO}]^+$  (410; 26);  $[M - 3 \text{CO}]^+$  (382; 100) [ $m/e$ -Werte bzgl.  $^{35}\text{Cl}$ ].

## Dank

Wir danken Herrn Professor Dr. Henri Brunner für die Unterstützung dieser Arbeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn/Bad Godesberg, und der Firma Riedel-de Haen, Seelze/Hannover, für die Bereitstellung von Sachmitteln. Herrn Dr. K.K. Mayer und Herrn E. Fischer danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dipl. Chem. Th. Burgemeister für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und Frau I. Esprester sowie Herrn G. Wandinger für die Durchführung der Elementaranalysen.

## Literatur

- 1 M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Zeiner, P.S. Skell und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 761; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1976) 695.
- 2 E.O. Fischer und R. Jira, *Z. Naturforschung B*, 9 (1954) 503.
- 3 M. Cais und M. Narkis, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1963) 269.
- 4 H. Goyal und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 972.
- 5 H. Egger und H. Falk, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 1056.
- 6 H. Egger und A. Nikiforov, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 2296.
- 7 V.W. Day, B.R. Stults, K.J. Reimer und A. Shaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1227.
- 8 K.J. Reimer und A. Shaver, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 239; *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2707.
- 9 V.A. Nefedov, *Zh. Org. Khim.*, (1973) 719; vgl. *Russ. J. Org. Chem. (Engl.)*, (1973) 740; *C.A.*, 79 (1973) 18825.
- 10 D.J. Cram und R.D. Partos, *J. Org. Chem.*, 85 (1963) 1276.
- 11 E.O. Brimm, M.A. Lynch jr. und W.J. Sesny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3831.
- 12 M. Regitz und A. Liedhegener, *Tetrahedron*, 23 (1967) 2701; vgl. T. Weil und M. Cais, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2472.
- 13 F. Klages und K. Bott, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 735.
- 14 E.W. Abel und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.*, (1959) 1501.
- 15 W.A. Herrmann und M. Huber, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.