

Direkte und indirekte Metallierung von *endo*-Dicyclopentadien *. ¹¹⁹Sn- und ¹³C-NMR Studie stannylierter Folgeprodukte

J. Blümel und F.H. Köhler*

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 12. August 1987)

Abstract

endo-Dicyclopentadiene (**1**) can be metalated by use of simple procedures with good overall yields. The attack occurs at the various vinyl, rather than at the allyl, positions of **1** as was confirmed by trapping the carbanions with Me₃SnCl. When t-BuLi/TMEDA are used, the 8- and 9-stannyl derivatives (**3** and **4**) are formed, whereas an excess of n-BuLi/t-BuOK leads to doubly stannylated derivatives with Me₃Sn groups in positions 4/8 (**6**), 4/9 (**7**), and 3/9 (**8**) in addition to **3** and **4**. Furthermore the latter reaction yields 5,5-bis(trimethylstannyl)cyclopentadiene (**5**). With stoichiometric amounts of n-BuLi/t-BuOK the formation of **3** and **4** predominates over that of **5–8**. **5** is obtained from **1** after deprotonation at the allyl position, followed by an extremely fast retro-Diels–Alder reaction and then by further deprotonation. This follows from two experiments: (1) *exo*- and *endo*-5-trimethylstannyl-*endo*-dicyclopentadiene (**11** and **12**) which are synthesized from **1** in three steps give cyclopentadienyllithium and **1** when treated with methylolithium at –78°C; (2) cyclopentadiene reacts with an excess of n-BuLi/t-BuOK and Me₃SnCl to give **5**. When **12** is heated *syn*-10-trimethylstannyl-*endo*-dicyclopentadiene (**13**) is obtained. The eight stannyl derivatives of **1** are identified mainly from the following NMR parameters: δ(¹¹⁹Sn), δ(¹³C), δ(¹H), ⁿJ(^{119/117}Sn–¹³C), and ⁶J(¹¹⁹Sn–^{119/117}Sn). The ¹³C NMR satellite spectrum of **1** yields the isotope shifts ¹Δ¹³C(*i*)(¹³C(*j*)) and ¹J(¹³C–¹³C). The latter lead to the revision of earlier signal assignments.

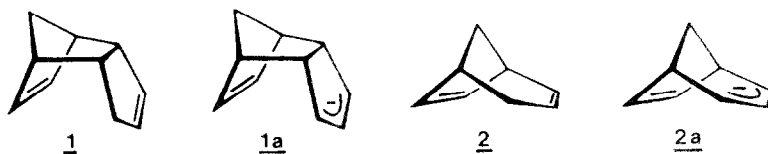
Zusammenfassung

endo-Dicyclopentadien (**1**) lässt sich in einfachen Reaktionen mit brauchbaren Gesamtausbeuten metallieren. Dabei erfolgt der Angriff eher in den verschiedenen

* 3αα,4α,7α,7α-Tetrahydro-4,7-methano-1*H*-inden oder Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien.

Vinyl- als in der Allylposition von **1**, was nach Abfangen der Carbanionen mit Me_3SnCl nachgewiesen wird. Mit $t\text{-BuLi/TMEDA}$ finden sich die 8- und 9-Stannylderivate (**3** und **4**), während ein Überschuss von $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ neben **3** und **4** zu zweifach stannylierten Derivaten führt, die Me_3Sn -Gruppen in den Positionen 4/8 (**6**), 4/9 (**7**) und 3/9 (**8**) haben. Die letzte Reaktion liefert zusätzlich 5,5-Bis(trimethylstannyl)cyclopentadien (**5**). Mit stöchiometrischen Mengen von $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ ist die Bildung von **3** und **4** gegenüber **5–8** bevorzugt, **5** entsteht aus **1** nach Deprotonierung in Allylstellung, extrem schneller Retro-Diels–Alder-Reaktion und weiterer Deprotonierung. Das folgt aus zwei Experimenten: (1) *exo*- und *endo*-5-Trimethylstannyl-*endo*-dicyclopentadien (**11** und **12**), die in drei Schritten aus **1** synthetisiert werden, ergeben mit Methylolithium bei -78°C Cyclopentadienyllithium und **1**; (2) Cyclopentadien reagiert mit $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ im Überschuss und Me_3SnCl zu **5**. Nach Erhitzen von **12** wird *syn*-10-Trimethylstannyl-*endo*-dicyclopentadien **13** erhalten. Die acht Stannylderivate von **1** werden vor allem durch die folgenden NMR-Daten charakterisiert: $\delta(^{119}\text{Sn})$, $\delta(^{13}\text{C})$, $\delta(^1\text{H})$, $^nJ(^{119,117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ und $^6J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn})$. Das ^{13}C -NMR-Satellitenspektrum von **1** liefert die Isotopenverschiebungen $^{\Delta}^{13}\text{C}(i)(\text{C}(j))$ und $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$. Letztere führen zur Revision früherer Signalzuordnungen.

Dicyclopentadien **1** verdient Aufmerksamkeit wegen seiner Ähnlichkeit zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**2**). Für **2** haben wir gezeigt, dass direkte Metallierung möglich ist [1], wobei unter geeigneten Bedingungen das Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-ylanion **2a** entsteht. Es gibt vielfältige Studien von **2a**, die meist von der Frage



beherrscht werden, worauf seine Stabilität zurückzuführen ist [2]: Von den Autoren werden Homoaromatizität [2c,d,f] oder – in Form des Lithium-Derivates – π -Chelatisierung [2h,i] favorisiert. Deprotonierung von **1** in Position 5 sollte zum Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien-5-ylanion (**1a**) führen. Im Vergleich mit **2a** ist zu spekulieren, wie die Stabilität von **1a** durch folgende Faktoren beeinflusst wird: (a) geänderte gegenseitige Orientierung von Olefin- und Allylteil, (b) Trennung der beiden π -Systeme durch zwei weitere sp^3 -C-Atome, (c) Retro-Diels–Alder-Reaktion.

In dieser Arbeit prüfen wir die Frage, wie die Deprotonierung von **1** verläuft. Die Untersuchung ist so konzipiert, dass darüber hinaus ein Satz von ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-Daten stannylierter Dicyclopentadiene erhalten wird. Denn nach Abfangen der Anionen von **1** mit Me_3SnCl sollten, entsprechend unseren Erfahrungen mit **2**, verschiedene Isomere erhalten werden. Die hier verfolgte Bildung von Metall–Kohlenstoff- σ -Bindungen soll das *endo*-Dicyclopentadien-System unverändert lassen. Im Gegensatz dazu haben frühere Arbeiten [3] gezeigt, dass die direkte Metallierung von **1** mit Übergangsmetallverbindungen eine Addition einschliesst und mit bemerkenswerter Selektivität zu Derivaten des 8,9-Dihydro-*endo*-dicyclopentadiens führt.

Ergebnisse und Diskussion

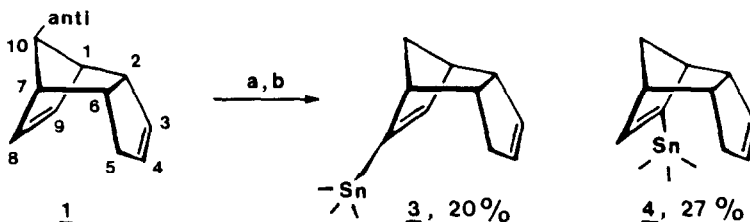
A. Die Deprotonierung von Dicyclopentadien **1**

Mit *t*-Butyllithium, das mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) aktiviert wurde, reagiert **1** bereits bei tiefer Temperatur. Gemäss Schema 1 erfolgt dabei eine Deprotonierung an den C-Atomen 8 und 9, was sich nach Abfangen mit Me_3SnCl bequem nachweisen lässt. Es entstehen die Stannylderivate **3** und **4**, die mittels ^{119}Sn - und ^{13}C -Daten (vgl. Abschnitt D) identifiziert werden können. Daneben liegen nach dem Aufarbeiten unumgesetztes **1** und *N*-Trimethylstannylmethyl-*N,N',N'*-trimethylethyldiamin vor. Letzteres bildet sich nach konkurrierender Deprotonierung von TMEDA [4]. Da das ^{13}C -NMR-Spektrum auch bei gutem Signal/Rausch-Verhältnis keine weiteren Bestandteile zeigt, werden die Ausbeuten unabhängig durch Integrieren des ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-Spektrums bestimmt; die Berechnung erfolgt relativ zu umgesetztem **1**.

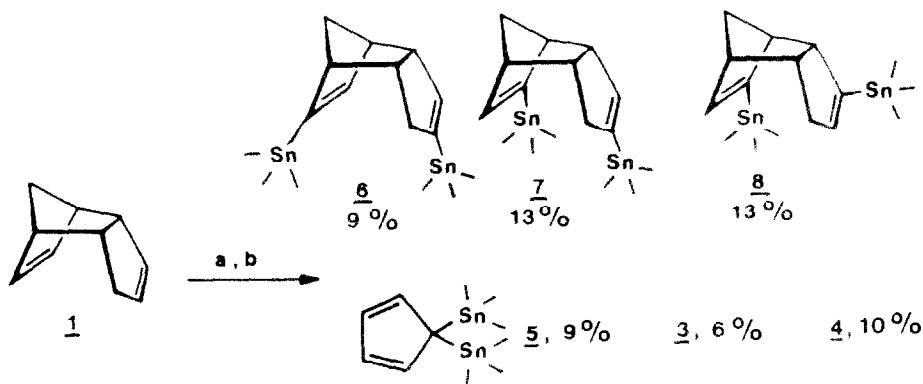
Auch mit *n*-Butyllithium/Kalium-*t*-butylat reagiert **1** bei -78°C schnell. Schema 2 fasst unsere Ergebnisse für den Fall eines grossen Überschusses von Metallierungsreagenz zusammen. Die Schemata 1 und 2 machen deutlich, dass die Metallierung in mehrfacher Hinsicht ungewöhnlich verläuft. Durch *t*-BuLi/TMEDA werden die vermeintlich acidesten Wasserstoffatome in der Allylposition 5 von **1** nicht angegriffen. Stattdessen erfolgt die Metallierung mit bemerkenswerter Regioselektivität in Vinylstellung: nicht die Positionen 3/4, sondern (in den Grenzen der Messgenauigkeit ausschliesslich) 8/9 sind betroffen. Die Regioselektivität lässt sich darauf zurückführen, dass C(3/4) Teil eines Cyclopentens, C(8/9) hingegen Teil eines Norbornens und damit eines gespannten Ringes sind. Es ist seit langem bekannt, dass Protonen an gespannten Ringen erhöhte Reaktivität zeigen [5]. Eine zu **1** analoge Reaktivität haben wir bereits für **2** gefunden [1a,c].

Die Deprotonierung in Allylstellung lässt sich für **2** erzwingen, wenn *n*-BuLi/*t*-BuOK verwendet wird [1b]. **1** hingegen wird unter diesen Bedingungen bevorzugt in den Vinylpositionen angegriffen. Mit einem Äquivalent *n*-BuLi/*t*-BuOK entstehen aus **1** 12.5% **3**, 36.0% **4** sowie geringe Mengen zweifach stannilyierter Verbindungen (**5**, **6**, **7** und **8** mit zusammen < 5%). Mit drei Äquivalenten *n*-BuLi/*t*-BuOK wird **1** gemäss Schema 2 zunehmend doppelt deprotoniert. Das Prinzip der optimalen Ladungstrennung legt nahe, dass die zweite Deprotonierung an den weniger aktiven Positionen 3/4 erfolgt, was durch **6**, **7** und **8** bestätigt wird. Es fehlt ein Isomer, das Stannylreste an C(3/8) trägt. Aus den Ausbeuten von **3** und **4** folgt, dass die Reaktion in Position 9 stets gegenüber Position 8 bevorzugt ist. Entweder bildet sich also das 3,8-Dicarbanion von **1** nicht, oder es kann mit unserer Methodik nicht nachgewiesen werden.

Die Tatsache, dass auch 5,5-Bis(trimethylstannyl)cyclopentadien **5** entsteht (Schema 2), ist ein wichtiger Befund. Demnach muss nämlich für **1** auch eine



Schema 1. a: *t*-BuLi/TMEDA, -78°C ; b: Me_3SnCl , -78°C .



Schema 2. a: $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$, -78°C ; b: Me_3SnCl , -78°C .

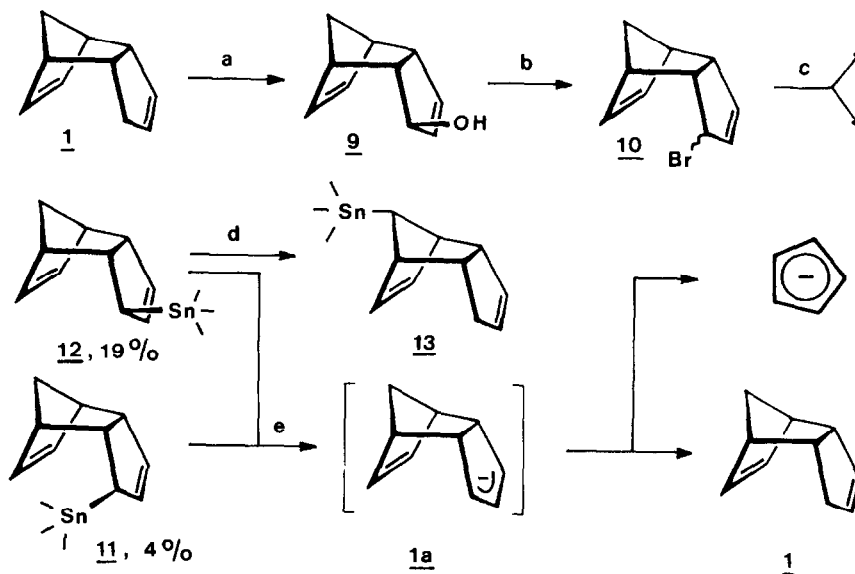
Deprotonierung möglich sein, die zu seiner Spaltung führt. Als Arbeitshypothese bietet sich die gesuchte Metallierung von **1** in Position 5 an. In einer Retro-Diels–Alder-Reaktion entstehen anschliessend Cyclopentadien und das Cyclopentadienylanion, die weiterreagieren. Zur Überprüfung der Hypothese dienen die folgenden Experimente.

B. Synthese von 5-Trimethylstannyldicyclopentadien und dessen Reaktion mit Methylithium

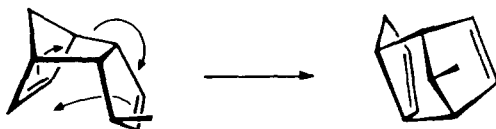
Da bei der direkten Metallierung von **1** stets verschiedene Carbanionen zugleich entstehen, muss zum Studium des Dicyclopentadien-5-ylanions **1a** eine selektive Synthese angewandt werden. Der eingeschlagene Weg ist im Schema 3 skizziert. Die in Schritt a und b hergestellten isomeren Bromide **10** [6] werden in die Stannylderivate **11** und **12** übergeführt, deren destillative Reinigung nicht bei hoher Temperatur erfolgen darf, denn ab 150°C bildet sich **13**. Wir nehmen an, dass **13** gemäss Schema 4 aus **12** durch eine Cope-Umlagerung gebildet wird; denn für *endo*-5-Hydroxy-*endo*-dicyclopentadien ist dieses Verhalten nachgewiesen worden [7]. Auch das zu **13** isomere *anti*-Derivat sollte sich bilden, seine Menge ist für den Nachweis bisher jedoch zu gering.

Der Vorteil des Weges in Schema 3 liegt in den sehr milden Bedingungen für den Stannyl-Lithium-Austausch (Schritt e). Wenn die Umsetzung mit vorgekühlten Reagenzien im NMR-Rohr durchgeführt wird, so lässt sich 10–15 min nach Vereinigung der Reaktanden ein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten, ohne dass ca. -78°C überschritten werden. In wiederholten Ansätzen bildet sich nicht **1a**, sondern das Cyclopentadienylanion (Cp^-) und **1** im Verhältnis 2/1. Zusätzlich finden sich Nebenprodukte, deren Signale folgende Moleküle ausschliessen: **11**, **12** und *exo*-Dicyclopentadien; insbesondere kann kein Cyclopentadien nachgewiesen werden.

Diese Befunde sprechen dafür, dass sich das gesuchte Anion **1a** zwar bildet, dass in einer Retro-Diels–Alder-Reaktion aber sehr rasch Cp^- abgespalten wird. Bedeutung gewinnt die Reaktion im Vergleich mit der Spaltung von **1**, die bekanntlich erst ab ca. 160°C präparativ nutzbar wird. Der Gang zum Anion setzt also die Aktivierungsbarriere der Retro-Diels–Alder-Reaktion herab; entsprechendes ist bereits am 7-Phenylbornenylanion [8] und an Cyano-*endo*-dicyclopentadienen [9] eindrucksvoll gezeigt worden. Eine so drastische Beschleunigung der Spaltung wie für **1a** ist unseres Wissens bisher jedoch unbekannt.



Schema 3. a: $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}$, Dioxan; b: $\text{PBr}_3/\text{Et}_2\text{O}$, Pyridin; c: $\text{Me}_3\text{SnLi}/\text{THF}$, -78°C ; d: ΔT ; e: $\text{MeLi}/\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$, -78°C .



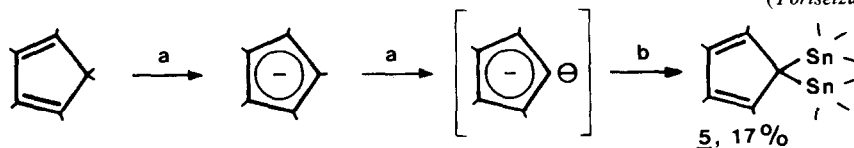
Schema 4

Neben Cp^- sollte sich aus **1a** Cyclopentadien bilden; stattdessen finden wir bereits nach 15 min Reaktionsdauer bei -78°C nur sein Dimer **1**. Eine Dimerisierung von Cyclopentadien ist wenig wahrscheinlich, da eine 0.3 molare Lösung bei 25°C nach 46 h nur 3% **1** bildet [10]. Wir nehmen an, dass zwischen **1a** und Cyclopentadien eine schnelle Ummetallierung zu **1** und Cp^- stattfindet.

C. Hinweise auf zweifach deprotoniertes Cyclopentadien

Die Ergebnisse in Abschnitt B sprechen dafür, dass auch bei der direkten Metallierung von **1** mit $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ neben anderen Anionen (vgl. Schema 2) **1a** entsteht, das sofort gespalten wird. Während nach dem Stannyl-Lithium-Austausch mit **11** und **12** (Schema 3) Cp^- entsteht, finden wir nach Abfangen der Anionen in Schema 2 nicht Mono- sondern Distannylcyclopentadien **5**. Wir führen das darauf zurück, dass $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$ verglichen mit MeLi wesentlich stärker metalliert und

(Fortsetzung s. S. 310)



Schema 5. a: $n\text{-BuLi}/t\text{-BuOK}$, -78°C ; b: Me_3SnCl , -78°C .

Tabelle 1
 $\delta(^{13}\text{C})$, $\delta(^{119}\text{Sn})$, $\eta(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})^a$ und $^6J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn})^a$ von stannylierten *endo*-Dicyclopentadienen^b sowie $\delta(^{13}\text{C})$ und $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ von **1**^b

Kern und Position ^c X(i)	1 ^d	3	4	6 ^e	7 ^e	8 ^e	11	12	13
C(1)	45.86 28.9,C(2) 38.9,C(9) 32.2,C(10)	47.68 51.4 49.9	50.61 39.1 37.4	47.17 51.4/7.1 48.9/	50.02 39.4/6.6 37.4/	50.89 39.6/2.4 37.7/	45.53 5.4	45.83 7.9	49.19 /
C(2)	55.45 28.9,C(1) 43.5,C(3) 36.6,C(6)	55.42 10.7	55.27 3.4	57.43 11.0/63.6 /60.6	57.11 3.9/63.1 /60.4	61.97 4.2/54.5 /52.1	55.46 11.5	54.51 <1	56.91 58.4 55.9
C(3)	132.33 43.5,C(2) 8, C(4)	131.89 ^h 1.1	132.18 ^h 1.2	142.28 8.6/42.5 /40.6	141.90 <1/42.8 /41.1	144.89 <1/454.1 /434.0	127.65 58.6 56.1	126.38 49.9 47.7	132.15 ^h 7.3
C(4)	132.43 8, C(3) 8, C(5)	132.94 ^h <1	132.86 ^h 1.2	144.96 <1/455.8 /435.3	144.86 <1/464.4 /443.6	142.00 <1/48.9 /46.7	135.50 26.3	135.30 38.6 36.9	131.40 ^h 4.4
C(5)	35.18 1, C(4) 36.9,C(6)	35.09 <1	35.26 1.2	40.63 <1/54.0 /51.6	40.68 <1/53.8 /51.4	36.91 <1/64.8 /62.1	36.75 369.5 353.3	34.14 371.3 354.8	34.63 7.0
C(6)	41.87 36.6,C(2) 36.9,C(5) 29.9,C(7)	41.72 3.4	42.01 10.3	42.58 3.9/36.9 /35.0	42.91 36.9/10.0 35.5/	42.93 10.5/39.9 /38.4	46.37 16.6 15.9	45.86 27.6 26.4	43.30 59.8 57.0

C(7)	46.84 29.9,C(6) 38.1,C(8) 31.8,C(10)	51.56 39.6 37.9	48.30 50.9 48.7	50.86 40.1/<1 38.1/	47.59 51.6/<1 49.6/	47.69 51.4/<1 48.4/	47.67 39.9 38.0	47.12 35.6 34.0	50.22 5.4
C(8)	132.71 g, C(7) 66.0,C(9)	145.99 /	144.00 28.9 27.4	145.84 472.4/<1 451.4/	143.27 28.6/<1 27.4/	146.18 27.6/<1 26.7/	132.47 <1	131.86 <1	133.24 6.8
C(9)	136.43 38.9,C(1) 66.0,C(8)	148.66 28.9 27.4	149.90 477.6 456.5	147.70 28.6/<1 27.1/	148.75 476.3/<1 455.1/	149.43 477.8/<1 456.3/	137.60 <1	136.48 <1	137.02 7.1
C(10)	50.78 32.2,C(1) 31.8,C(7)	51.34 20.8 19.8	50.99 23.0 21.5	51.46 19.6/7.8	51.10 21.8/8.1	52.04 20.5/<1	50.51 2.3	49.26 2.0	52.10 /
C(α3-5)				-9.73 344.3 328.7	-10.07 344.8 329.4	-9.18 344.8 329.4	-8.08 310.2 296.6	-11.05 309.0 295.3	
C(α8-10)		-9.41 351.6 336.2	-9.50 352.9 337.2	-9.43 349.4 333.8	-9.56 350.7 335.0	-8.63 350.2 334.5			-9.21 319.5 305.3
Sn(3-5)				-52.1 3.1	-51.3 5.0	-50.1 6.2	-15.7	-3.8	-15.3
Sn(8-10)		-49.9	-52.8	-49.5 3.1	-53.0 5.0	-51.5 6.2			

^a Kursiv, Werte in Hz; der obere Wert betrifft ¹¹⁹Sn, der untere ¹¹⁷Sn; sofern die Auflösung die Unterscheidung ^{119/117}Sn nicht erlaubt, ist nur ein Wert angegeben.
^b 1,3,4,6,7,8 gelöst in Aceton-d₆, 11-13 in CDCl₃. ^c vgl. Schema 1. ^d Kursiv: ¹J(¹³C-¹³C(*j*)) in Hz. ^e Die jeweils rechts stehenden Werte von ¹J(^{119/117}Sn-¹³C) stammen von Sn(3) bzw. Sn(4). ^f Nicht beobachtet wegen schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis. ^g Satelliten wegen Signalüberlagerung nicht gesichert. ^h Vertauschung von C(3/4) nicht ausgeschlossen.

Cp⁻ ein weiteres Proton entreisst. Diese Interpretation wird durch die scharfe Deprotonierung von Cyclopentadien gemäss Schema 5 gestützt, die nach Abfangen 17% **5** (nicht optimiert, daneben entstehen höher stannylierte Derivate) ergibt. Auch aus präparativer Sicht ist diese Reaktion von Wert: Einerseits ist **5** eine nützliche Startverbindung für die Chemie von π -Komplexen, deren Reaktivität im Cp-Liganden liegen soll, andererseits war **5** bisher nur auf Umwegen zugänglich [11].

D. ¹¹⁹Sn- und ¹³C-NMR-Daten

Die Signalzuordnung erfordert aus zwei Gründen Erläuterung: zum einen gründet sich die Beweisführung in Abschnitt A–C auf die NMR-Daten, zum anderen sind die meisten Moleküle sehr unsymmetrisch. Selbst vom bekannten und mehrfach mit ¹³C-NMR untersuchten **1** ist nur C(5/10) gut gesichert [12]. Ausgehend von Inkrementrechnungen an **3** und **4** erweist sich die Zuordnung von C(3/9) in **1** als unzutreffend. Unabhängige Überprüfung mit ¹J(¹³C–¹³C) ergibt die eindeutige Zuordnung in Tabelle 1. Verunreinigungen im Intensitätsbereich der ¹³C-Satelliten können die Unterscheidung von C(8/9) erschweren. Die Daten in Tabelle 1 stimmen mit dem zweidimensionalen INADEQUATE-Experiment [13] überein.

Für die restlichen ¹³C-Signale in Tabelle 1 gelten folgende Zuordnungskriterien. (1) Die C(α) folgen aus den typischen δ -Werten; die Unterscheidung C(α 4/8), C(α 4/9) und C(α 3/9) in **6–8** erfolgt durch ¹J(¹¹⁹Sn–¹³C) im Vergleich mit **3** und **4**. (2) Sämtliche C(5) und C(10) sind mittels δ (im Vergleich zu **1**) und mittels ¹J(¹³C–¹H)-Multipllett bzw. ¹J(¹¹⁹Sn–¹³C) (**11–13**) zu erkennen. (3) Unter den tertiären sp³-C-Atomen C(1/7) und C(2/6) geben sich alle C(2) nach Vergleich mit **1** durch die typischen δ -Werte zu erkennen. Eine Bestätigung dafür ergibt sich im Fall von **3**, **4** und **6–8** aus ^{3/4}J(¹¹⁹Sn(8/9)–¹³C) und ^{2/3}J(¹¹⁹Sn(8/9)–¹³C), die zugleich C(2/6) von C(1/7) unterscheiden (für typische Werte von ⁿJ(¹¹⁹Sn–¹³C) vgl. Ref. [14]). Damit liegen auch die C(6) von **3**, **4** und **6–8** fest. (4) Für **11** und **12** wird C(6) durch das β -Inkrement von 4.0 und 4.5 ppm (vgl. unten) identifiziert. Zugleich finden sich typische Werte für ²J(¹¹⁹Sn–¹³C). Für **13** ergibt sich C(6) aus ³J(¹¹⁹Sn–¹³C) in guter Übereinstimmung mit dem in (3) bereits zugeordneten C(2). (5) Die Unterscheidung von C(1/7) der Moleküle **3**, **4** und **6–8** basiert auf dem β -Inkrement (vgl. (4)) und ^{2/3}J(¹¹⁹Sn–¹³C). (6) Für **11** und **12** unterscheiden sich C(1) und C(7) durch ^{3/4}J(¹¹⁹Sn–¹³C), für **13** durch den Vergleich mit **1**, wobei das β -Inkrement für δ (¹³C(1/7)) erwartungsgemäss praktisch gleich gross ist. (7) Unter anderem aus dem kleinen Wert für J(¹¹⁹Sn–¹³C(5)) folgt, dass der Me₃Sn-Rest in **3** und **4** an C(8/9) sitzen muss. C(8/9) sind durch ^{1/2}J(¹¹⁹Sn–¹³C) zu unterscheiden, nicht hingegen C(3/4); der Zuordnungsvorschlag in Tabelle 1 orientiert sich an **1**. (8) Für **6–8** folgt z.B. aus ⁶J(¹¹⁹Sn–^{119/117}Sn), dass die Me₃Sn-Reste nicht an zwei benachbarten sp²-C-Atomen sitzen können. Daraufhin gelingt die Unterscheidung von C(4/8) in **6**, von C(4/9) in **7** und von C(3/9) in **8** durch ¹J(¹¹⁹Sn–¹³C) im Vergleich mit **3** und **4**. Analog können C(3/9) in **6**, C(3/8) in **7** und C(4/8) in **8** durch ²J(¹¹⁹Sn–¹³C) identifiziert werden. (9) ^{4/5}J(¹¹⁹Sn–¹³C) und ^{2/3}J(¹¹⁹Sn–¹³C) grenzen C(8/9) von **11** und **12** gegenüber C(3/4) ab. Die Zuordnung von C(8) und C(9) folgt der in **1**, während die von C(3) und C(4) aus ^{2/3}J(¹¹⁹Sn–¹³C) hervorgeht. Hier findet sich ³J > ²J, weil für ³J ein günstiger Diederwinkel vorliegt [15]. Die olefinischen C-Atome C(8/9) in **13** heben sich von C(3/4) durch das γ -Inkrement ab: wie in **3**, **4**, **6**, **7**, **8**, **11** und **12** sind die C-Atome in γ -Stellung zum Me₃Sn-Rest bis zu 2.4 ppm gegenüber **1** zu hoher Frequenz verschoben. Im Vergleich mit **1** sind

darüber hinaus zwar C(8) und C(9) durch ihre $\delta(^{13}\text{C})$, nicht aber C(3/4) einzeln zu identifizieren. Unterstellt man, dass ${}^4J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) > {}^5J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$, so folgt für C(3/4) von **13** der Zuordnungsvorschlag in Tabelle 1. Argumente für die Zuordnung der ^{119}Sn -NMR-Signalpaare für **6–8** sind der relative Isomerenanteil und der Vergleich mit den gesicherten $\delta(^{119}\text{Sn})$ von **3** und **4**.

Einige der Isomeren liegen im Gemisch vor. Die Trennung der ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Signalsätze ist jedoch aufgrund verschiedener Intensitäten, insbesondere wenn der Kern-Overhauser-Effekt vermieden wird, möglich. Die weitere Zuordnung der Signalsätze erfolgt für **3** und **4** mittels ${}^{2/3}J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ zu C(1/7). Was die zweifach stannylierten *endo*-Dicyclopentadiene angeht, so werden **6** und **7** durch Vergleich der NMR-Daten mit **3** und **4** erkannt; **8** bleibt übrig. Schliesslich sind auch **11** und **12** durch die charakteristischen ^1H -Resonanzen für die *endo/exo*-Protonen in Position 5 zu unterscheiden (^1H -NMR-Daten vgl. Experimenteller Teil).

Hinweise auf ausgewählte NMR-Daten. Vergleicht man in Tabelle 1 die $\delta(^{13}\text{C})$ von **1** mit den $\delta(^{13}\text{C})$ der stannylierten Derivate, so spiegelt sich der Einfluss des Me_3Sn -Restes in typischen Inkrementen wider. Wie üblich ist zu beachten, welche Hybridisierung am beobachteten C-Atom vorliegt, wieviele Bindungen es vom Sn-Atom entfernt ist (zwei Bindungen ergeben ein β -Inkrement usw.) und von welcher Art das C-Atom ist, an dem der Me_3Sn -Rest sitzt. Me_3Sn in Vinylstellung bewirkt für Signale von sp^2 -C-Atomen ein α -Inkrement von 12.3–13.5 ppm sowie ein β -Inkrement von 9.6–13.5 ppm, was erste Erfahrungen [16] bestätigt. Für Signale von sp^3 -C-Atomen ergibt sich ein β -Inkrement von 4.0–6.5 ppm. Das γ -Inkrement beträgt -0.2 – 2.0 ppm und ähnelt dem Befund in Ref. 17. Es ist im Mittel grösser, wenn sp^2 - statt sp^3 -C-Atome die Weiterleitung des Effektes besorgen; Signale von C-Atomen, auf die zwei Inkremente wirken, fallen aus dem Rahmen. Aus Tabelle 1 lassen sich weitere Inkremente ableiten, die jedoch meist nur durch zwei Beispiele belegt sind. Das γ -Inkrement von ca. -5 ppm, das allylständige Me_3Sn -Reste auf Signale von sp^2 -C-Atomen ausüben, weicht dabei aber so auffällig von anderen Inkrementen ab, dass es als typisch gelten kann.

Die Ermittlung von $J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ macht ^{13}C -Isotopenverschiebungen $\Delta^{13}\text{C}(i)$ zugänglich, die durch benachbarte ^{13}C -Atome $^{13}\text{C}(j)$ verursacht werden. Die Analyse der ^{13}C -Satellitenspektren von **1** als AB-Spinsysteme ergibt die Daten in Tabelle 2.

Tabelle 2

^{13}C -Isotopeneffekte über eine Bindung ${}^1\Delta^{13}\text{C}(i)(^{13}\text{C}(j))$ auf $\delta(^{13}\text{C}(i))$ in ppb^a für **1**^b

<i>i, j</i>	${}^1\Delta^{13}\text{C}(i)$ ($^{13}\text{C}(j)$)	<i>i, j</i>	${}^1\Delta^{13}\text{C}(i)$ ($^{13}\text{C}(j)$)	<i>i, j</i>	${}^1\Delta^{13}\text{C}(i)$ ($^{13}\text{C}(j)$)
1,2	16	2,6	10	6,7	11
2,1	6	6,2	11	7,6	10
1,9	13	3,4	<i>d</i>	7,8	14
9,1	9 ^c	4,3	<i>d</i>	8,7	8
1,10	10	4,5	5 ^e	7,10	12
10,1	10	5,4	9	10,7	9
2,3	11	5,6	6	8,9	29
3,2	6	6,5	10	9,8	30

^a Genauigkeit 1.1 ppb/Datenpunkt. ^b Numerierung vgl. Schema 1. ^c Nur durch Satelliten am Signal des sp^3 -C-Atoms belegt. ^d Satelliten wegen Signalüberlagerung nicht gesichert.

Gemessen an Literaturdaten [18] sind $\Delta^{13}\text{C}(8)(^{13}\text{C}(9))$ und $\Delta^{13}\text{C}(9)(^{13}\text{C}(8))$ besonders gross. Dies ist ein Hinweis darauf, dass $\Delta^{13}\text{C}(i)(^{13}\text{C}(j))$ wächst, wenn der Abstand zwischen den beteiligten Atomen sinkt. Ähnliches hat sich bei $\Delta^{13}\text{C}(^2\text{H})$ gezeigt [19]. Auffällig sind auch einige kleine Werte in Tabelle 2; eine Systematik ist derzeit jedoch nicht abzuleiten. Unter den Kopplungen sind ${}^nJ(^{119,117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ von grösstem Wert für die Signalzuordnung. Dabei reichen für $n=3$ selbst grobe Abschätzungen des zugehörigen Diederwinkels aus, um C-Atome zu unterscheiden; eine genauere Korrelation vom Karplus-Typ ist in Arbeit. Die weitesten Kopplungen entsprechen $n=5$ mit Werten zwischen < 1 bis 7.8 Hz. Die Tatsache, dass ${}^6J(^{119}\text{Sn}-^{119,117}\text{Sn})$ zu beobachten ist, liegt möglicherweise an den Doppelbindungen, die auf den Kopplungswegen liegen. Hier sind weitere Daten wünschenswert, denn andererseits variiert ${}^5J(^{119}\text{Sn}-^{119,117}\text{Sn})$ zwischen < 5 und 370 Hz, ohne dass eine klare Abhängigkeit von ungesättigten Bindungen erkennbar wird [20].

Schlussfolgerungen

Lithium- oder kaliumorganische Derivate von *endo*-Dicyclopentadien **1** sind ausreichend stabil, um sie in Form von Abfangprodukten zu charakterisieren, solange die Vinylpositionen von **1** betroffen sind. Bei geeigneter direkter Metallierung reagiert selektiv die norbornen-artige Doppelbindung. Die andere Doppelbindung lässt sich nur in einer Zweit-Deprotonierung angreifen.

Die Zusammenhänge können bequem entschlüsselt werden, wenn man die Trimethylstannylderivate herstellt. Denn die ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen sofort, ob in Vinyl- oder Allylstellung deprotoniert worden und ob zweifache Deprotonierung eingetreten ist. Die Produkte lassen sich dann im Verein mit den ^{13}C -NMR-Daten identifizieren.

Alkaliorganische Allylderivate von **1** sind im Gegensatz zu vielen anderen Allylverbindungen extrem instabil. Offenbar reicht die Wechselwirkung z.B. von Li^+ mit der Doppelbindung zwischen C(8) und C(9) nicht aus, um die Retro-Diels-Alder-Reaktion zu unterbinden. Nur mit speziellen Übergangsmetallfragmenten [21] können zunächst die Doppelbindungen von **1** komplexiert und dann das Allylsystem gebildet werden.

Experimenteller Teil

Die Metallierungsversuche wurden in Standard-Schlenk-Technik unter Inertgas und mit Lösungsmitteln durchgeführt, die trocken und frei von Sauerstoff waren. Diese Schutzmassnahmen entfielen nach Abfangen mit Me_3SnCl . Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor dieses Instituts durchgeführt.

1. Umsetzung von *endo*-Dicyclopentadien **1** mit *t*-BuLi/TMEDA

26.7 ml einer 1.7 molaren Lösung von *t*-BuLi (45.4 mmol) in Pentan wurden mit 200 ml Pentan verdünnt und auf -78°C gekühlt. Dazu wurden 6.8 ml (45.4 mmol) TMEDA getropft, was zu einem farblosen Niederschlag und einer zitronengelben Lösung führte. Diese Suspension wurde mit 6.00 g (45.4 mmol) **1**, gelöst in 30 ml Pentan, versetzt und unter Rühren über Nacht auf 25°C gebracht. Dabei entstand eine klare Lösung, die von orange nach farblos umschlug, als bei -78°C 17.60 g (88.3 mmol) Me_3SnCl in 50 ml Pentan zugegeben wurden. Nach Erwärmen auf

25 °C wurde hydrolysiert, die Phasen getrennt, aus der organischen Phase Pentan entfernt und in einer Kurzwegapparatur [22] destilliert. Es wurden zwei Fraktionen gewonnen: (a) 20–32 °C, 0.1 Pa; 4.05 g *N*-Trimethylstannylmethyl-*N,N',N'*-trimethylethylendiamin $C_9H_{24}N_2Sn$ und **1** im Molverhältnis 10.0/13.3 (^{13}C -NMR). (b) 32–40 °C; 0.1 Pa; 6.52 g $C_9H_{24}N_2Sn$, 8-Trimethylstannyl-*endo*-dicyclopentadien **3** und 9-Trimethylstannyl-*endo*-dicyclopentadien **4** im Molverhältnis 5.3/5.5/7.3 (^{13}C - und ^{119}Sn -NMR). Gesamtausbeuten: 20.4% **3**, 27.0% **4** (beide relativ zu umgesetztem **1**) und 34.1% $C_9H_{24}N_2Sn$. $C_9H_{24}N_2Sn$: ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): δ –8.87, 46.08, 46.89, 48.43, 58.55 und 60.09; ^{119}Sn -NMR (Aceton- d_6): δ –24.0; alle Daten sind in sehr guter Übereinstimmung mit Ref. [4].

2. Umsetzung von **1** mit *n*-BuLi / *t*-BuOK (1 / 3)

Zu einer Suspension von 15.28 g (136.2 mmol) *t*-BuOK in 400 ml Pentan wurden bei –78 °C 60 ml einer 2.27 molaren Lösung von *n*-BuLi (136.3 mmol) in Hexan gegeben. Nach Zutropfen einer Lösung von 6.23 g (47.1 mmol) **1** in 30 ml Pentan wurde das Kühlbad entfernt und über Nacht gerührt. Es entstand ein karamelbraunes Gemisch, das auf –78 °C gekühlt und mit 37.00 g (186.0 mmol) Me_3SnCl , gelöst in 200 ml Pentan, versetzt wurde. Beim langsamen Erwärmen auf 25 °C trat bei –30 °C schnelle Entfärbung ein. Das Produktgemisch wurde wie oben aufgearbeitet, wobei zwei Fraktionen erhalten wurden: (a) 42–48 °C, 13 Pa; 3.83 g **3**, **4** und 5,5-Bis(trimethylstannyl)cyclopentadien (**5**) im Molverhältnis 2.7/4.8/4.4 (^{13}C - und ^{119}Sn -NMR, die Elementaranalyse bestätigte ein Molverhältnis von 7.5/4.4 für **3** + **4**/**5**), entsprechend 5.6% **3**, 9.9% **4** und 9.1% **5** relativ zu **1**. Bezüglich der Identifizierung von **5** siehe 4. (b) 84–86 °C, 13 Pa; 7.64 g 4,8-Bis(trimethylstannyl)-*endo*-dicyclopentadien (**6**), 4,9-Bis(trimethylstannyl)-*endo*-dicyclopentadien (**7**) und 3,9-Bis(trimethylstannyl)-*endo*-dicyclopentadien (**8**) im Molverhältnis 2.8/3.8/4.0 (^{13}C - und ^{119}Sn -NMR) entsprechend 9.7% **6**, 12.7% **7** und 13.4% **8** relativ zu **1**.

$C_{16}H_{28}Sn_2$ (Isomerengemisch). Gef.: C, 42.09; H, 6.33. Ber.: C, 41.98; H, 6.17%.

3. Umsetzung von **1** mit *n*-BuLi / *t*-BuOK (1 / 1)

Mit 4.62 g (38.0 mmol) *t*-BuOK, 21.5 ml einer 1.77 molaren Lösung von *n*-BuLi (38.0 mmol) in Hexan, 5.00 g (38.0 mmol) **1** und 15.14 g (76.0 mmol) Me_3SnCl wurde wie unter 2. verfahren. Es fielen 6.33 g eines gelben Öls an, das **3** und **4** im Molverhältnis 6.3/18.2 enthielt (neben Spuren von **5**, **6**, **7** und **8**: Molverhältnis 0.7/0.3/0.7/1.0, entsprechend Ausbeuten von 0.2%, 0.6%, 1.4% und 2.0%). Ausbeute: 12.5% **3**, 36.0% **4**.

4. Umsetzung von Cyclopentadien mit *n*-BuLi / *t*-BuOK

2.61 g (39.5 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden mit 66.67 ml einer 1.77 molaren Lösung von *n*-BuLi (118.0 mmol) und 13.24 g (118.0 mmol) *t*-BuOK wie unter 2. beschrieben metalliert und aufgearbeitet. Die Destillation lieferte bei 20–22 °C und 0.1 Pa 2.68 g (17.3%) ^{119}Sn - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch reines 5,5-Bis(trimethylstannyl)cyclopentadien **5**.

^{119}Sn -NMR (Aceton- d_6): δ 9.8 im Einklang mit [23]. ^{13}C -NMR (Aceton- d_6): $\delta(C(1/4))$ 135.52, $^2J(^{119/117}Sn-^{13}C)$ 9.1 Hz; $\delta(C(2/3))$ 126.82, $^3J(^{119/117}Sn-^{13}C)$ 24.7/23.2 Hz; $\delta(C(5))$ 53.67, $^1J(^{119/117}Sn-^{13}C)$ 193.9/185.5 Hz; $\delta(C(\alpha))$ –8.58, $^1J(^{119/117}Sn-^{13}C)$ 347.7/332.3 Hz, $^3J(^{119/117}Sn-^{13}C(\beta))$ 4.4 Hz im Einklang mit [24].

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta(\text{H}(1/4))$ 6.51; $\delta(\text{H}(2/3))$ 6.69; $\delta(\text{H}(\alpha))$ 0.06, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$ 55/53 Hz im Einklang mit [25].

5. *Exo- und endo-5-Trimethylstannyl-endo-dicyclopentadien (11 und 12)*

18 g (ca. 85 mmol) rohes *exo/endo-5-Brom-endo-dicyclopentadien* (**10**) [6] wurden bei -78°C mit Me_3SnLi , bereitet aus 9 g (1.3 mol) Lithium-Spänen in 400 ml THF und 18.8 g (94.3 mmol) Me_3SnCl in 100 ml THF [26], versetzt. Nach Entfernen des Kühlbades wurde gerührt, bis 25°C erreicht waren. Das Gemisch wurde mit 500 ml Wasser versetzt, viermal mit 100 ml Pentan extrahiert, die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und in einer Kurzwegapparatur destilliert. Bei $32-38^\circ\text{C}$ und 0.1 Pa gingen 6.11 g **11** und **12** im Molverhältnis 3.5/13.3 (^{119}Sn - und ^{13}C -NMR) entsprechend 3.5% **11** und 19.2% **12** relativ zu **10** über.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Sn}$ (Isomergemisch). Gef.: C, 51.74; H, 6.82. Ber.: C, 52.93; H, 6.83%.

11: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{H}(1))$ 3.02 (m); $\delta(\text{H}(2))$ 3.36 (m); $\delta(\text{H}(3))$ 5.53 (m); $\delta(\text{H}(4))$ 5.31 (m); $\delta(\text{H}(\text{endo-5}))$ 2.50 (m); $\delta(\text{H}(6))$ 2.8–2.9 (überlagert durch das H(1)-Signal von **12**); $\delta(\text{H}(7))$ 2.73 (m); $\delta(\text{H}(8))$ 5.81 (d,d); $\delta(\text{H}(9))$ 5.87 (d,d); $\delta(\text{H}(\text{syn-10})) \approx 1.4$ (überlagert durch das H(*syn-10*)-Signal von **12**); $\delta(\text{H}(\text{anti-10}))$ 1.24 (d); $\delta(\text{H}(\beta))$ 0.11. $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$ 50.9/48.7 Hz.

12: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{H}(1))$ 2.84 (s,breit); $\delta(\text{H}(2))$ 3.18 (m); $\delta(\text{H}(3))$ 5.48 (m); $\delta(\text{H}(4))$ 5.24 (m); $\delta(\text{H}(\text{exo-5}))$ 1.58 (m); $\delta(\text{H}(6))$ 2.66 (d,tr); $\delta(\text{H}(7))$ 2.80 (s, breit); $\delta(\text{H}(8))$ 5.90 (d,d); $\delta(\text{H}(\text{syn-10}))$ 1.39 (d); $\delta(\text{H}(\text{anti-10}))$ 1.18 (d); $\delta(\text{H}(\beta))$ 0.02, $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$ 51.5/49.1 Hz.

6. *Umsetzung von 11 und 12 mit MeLi*

0.30 g (1.0 mmol) des Gemisches von **11** und **12** wurden bei -78°C in einem 5 mm-NMR-Rohr mit 0.83 ml einer 1.24 molaren Lösung von MeLi (1.0 mmol) in Ether versetzt. Dabei trat keine NMR-spektroskopisch erkennbare Reaktion ein (auch bis 25°C nicht). Daraufhin wurden einige Tropfen vorgekühltes THF so zugegeben, dass sie langsam an den gekühlten Wänden des NMR-Rohrs hinabließen, was zum Start der Reaktion führte. Die unmittelbar folgende Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums zeigte, dass **11** und **12** verschwunden und Cp sowie **1** im Molverhältnis 2/1 entstanden waren.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden die Geräte JEOL JNM-GX 270 bzw. Bruker CXP 200 verwendet. Als interner Standard dienten Aceton- d_6 mit $\delta(\text{C}^1\text{HD}_2)$ 2.04 und $\delta(^{13}\text{CD}_3)$ 29.80, Benzol- d_6 mit $\delta(^{13}\text{C})$ 128.00, Chloroform- d_1 mit $\delta(\text{C}^1\text{HCl}_3)$ 7.24 und $\delta(^{13}\text{C})$ 77.00, und Me_4Sn mit $\delta(^{119}\text{Sn})$ 0. Die Genauigkeit in ppm/Datenpunkt bzw. Hz/Datenpunkt betrug für ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -Spektren 3.4×10^{-4} bzw. 0.09, 1.8×10^{-3} bzw. 0.12 und 9.9×10^{-3} bzw. 0.22. Für **1** gilt: $\delta(^{13}\text{C}) = \pm 1.1 \times 10^{-3}$ ppm und $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C}) = \pm 0.075$ Hz. Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **11** und **12** wurde durch selektive Homoentkopplung und durch Vergleich mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1** [27] gesichert.

Dank

Wir danken Herrn Dr. W. Dietrich, Ruhr-Universität Bochum, für wertvolle Informationen aus einem unveröffentlichten INADEQUATE-Experiment, Herrn Dr. N. Hertkorn für die Aufnahme einiger Spektren und hilfreiche Diskussionen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 (a) F.H. Köhler und N. Hertkorn, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 407; (b) F.H. Köhler und N. Hertkorn, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3274; (c) N. Hertkorn, Dissertation TU München, 1987.
- 2 Neuere Arbeiten mit teilweise Review-Charakter: (a) J.B. Grutzner und W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1372; (b) E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *ibid.*, 103 (1981) 1375; (c) J.M. Brown, R.J. Elliott und W.G. Richards, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1982) 485; (d) W.N. Washburn, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 4287; (e) N. Hertkorn, F.H. Köhler, G. Müller und G. Reber, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 462; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 468; (f) M. Christl und D. Brückner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2025; (g) R.E. Lee und R.R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5078; (h) R. Lindh, B.O. Roos, G. Jonsäll und P. Ahlberg, *ibid.*, 108 (1986) 6554; (i) P. v. R. Schleyer, E. Kaufmann, A.J. Kos, H. Mayr und J. Chandrasekhar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1583.
- 3 (a) J. Chatt, L.M. Vallarino und L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2496; (b) *ibid.*, (1957) 3413; (c) T.G. Traylor und A.W. Bakes, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2746; (d) J.K. Stille und S.C. Stinson, *Tetrahedron*, 20 (1964) 1387; (e) J.K. Stille, R.A. Morgan, D.D. Whitehurst und J.R. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3282; (f) J.K. Stille und R.A. Morgan, *ibid.*, 88 (1966) 513.
- 4 F.H. Köhler, N. Hertkorn und J. Blümel, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 A. Streitwieser, Jr. und D.W. Boerth, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 750.
- 6 V.A. Mironov, V.T. Luk'yanov und A.A. Bernardskii, *J. Org. Chem. USSR*, 20 (1984) 61.
- 7 R.B. Woodward und T.J. Katz, *Tetrahedron*, 5 (1959) 70.
- 8 E.S. Bowman, G.B. Hughes und J.B. Grutzner, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8273.
- 9 W. Neukam und W. Grimme, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2201.
- 10 A. Streitwieser, Jr., M.J. Kaufman, D.A. Bors, J.R. Murdoch, C.A. MacArthur, J.T. Murphy und C.C. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6983.
- 11 (a) F.H. Köhler und W.A. Geike, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 35; (b) F.H. Köhler, W.A. Geike und N. Hertkorn, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 359.
- 12 (a) K. Nakagawa, S. Iwase, Y. Ishi, S. Hamanaka und M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50 (1977) 2391; (b) K. Roth, *Org. Magn. Reson.*, 10 (1977) 56; (c) L.F. Johnson und W.C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley, New York, 1967, S. 372.
- 13 W. Dietrich, unveröffentlicht.
- 14 B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73.
- 15 D. Young und W. Kitching, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 4098, zit.Lit.
- 16 (a) H.G. Kuivila, J.L. Considine, R.H. Sarma und R.J. Mynott, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 179; (b) T.N. Mitchell und C. Kummetat, *ibid.*, 157 (1978) 275.
- 17 T.N. Mitchell, *Org. Magn. Reson.*, 8 (1976) 34.
- 18 P.E. Hansen, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 15 (1983) 106.
- 19 (a) H. Günther, H. Seel und M.-E. Günther, *Org. Magn. Reson.*, 11 (1978) 97; (b) R. Aydin, H. Günther, J. Runsink, H. Schmickler und H. Seel, *ibid.*, 13 (1980) 210.
- 20 T.N. Mitchell, persönliche Mitteilung.
- 21 (a) J. Lewis und A.W. Parkins, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 953; (b) C. White, S.J. Thompson und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1305.
- 22 F.H. Köhler und W. Prössdorf, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1026.
- 23 N.M. Sergejev, *Progr. NMR Spectrosc.*, 9 (1973) 71.
- 24 (a) Yu.K. Grishin, N.M. Sergejev und Yu.A. Ustynyuk, *Org. Magn. Reson.*, 4 (1972) 377; (b) Yu.K. Grishin, Yu.A. Lutzikov und Yu.A. Ustynyuk, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 216 (1974) 321.
- 25 Yu.A. Ustynyuk, A.V. Kisin und A.A. Zenkin, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) 101.
- 26 W. Kläui und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 331.
- 27 (a) K.C. Ramey und D.C. Lini, *J. Magn. Reson.*, 3 (1970) 94; (b) N.M. Sergejev, G.I. Avramenko, V.A. Korenevsky und Yu.A. Ustynyuk, *Org. Magn. Reson.*, 4 (1972) 121.