

Nickel(0) induzierte und katalysierte CC-Verknüpfungen von Styrol mit α,ω -Diisocyanaten

Heinz Hoberg*, Elisa Hernandez und Dieter Guhl

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. Juli 1987)

Abstract

The reaction of 1,6-Hexamethylenediisocyanate with styrene at the $(\text{lig})\text{Ni}^0$ system (lig = TCP) is dependent on the molar ratio to either the mono- or the bisazanickele 5-rings. Under certain conditions the normally stoichiometric reaction changes into one which is catalytic. In a regioselective C–C coupling reaction *N,N'*-(hexanediyl)biscinnamic amide is formed after about 7 catalytic cycles.

Spectroscopic and chemical methods were used to identify the structures. Some special features of the C–C coupling reactions and the mechanism of the catalysis are described.

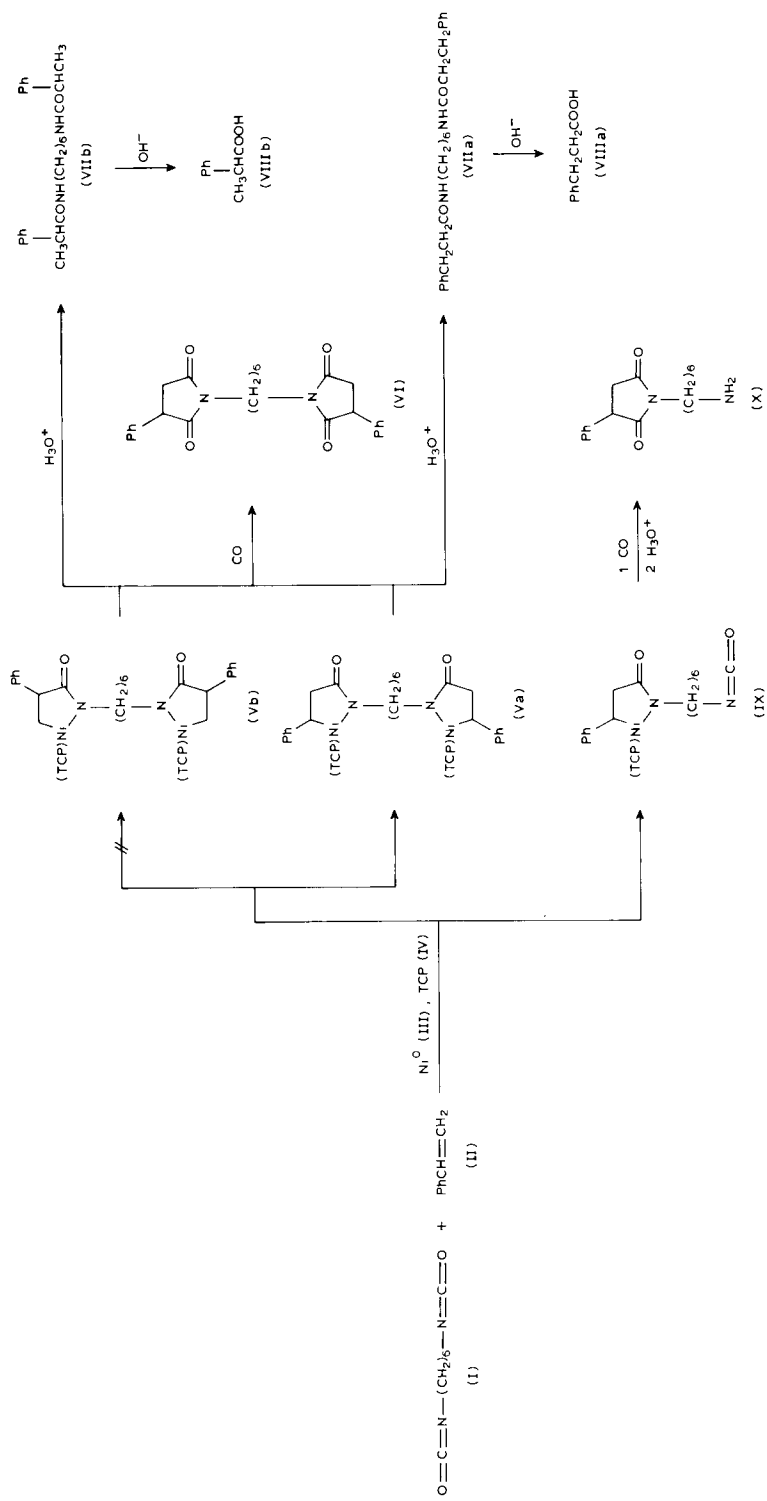
Zusammenfassung

Am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System (Lig = TCP) reagiert 1,6-Hexamethylenendiisocyanat mit Styrol in Abhängigkeit vom Molverhältnis wahlweise zu Mono- oder Bisazanickelelufünfringen. Durch Variation bestimmter Bedingungen lässt sich die zunächst nur stöchiometrische Umsetzung in eine Katalyse umwandeln. Unter regioselektiver C–C-Kupplungsreaktion wird hierbei *N,N'*-(Hexandiyl)biszimtsäureamid in einer Umsatzzahl von ca. 7 gebildet.

Zur Strukturabsicherung wurden spektroskopische und chemische Abbaumethoden herangezogen. Besonderheiten der CC-Verknüpfungsreaktion werden aufgeführt und der Katalysemechanismus diskutiert.

Einleitung

An $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Komplexen (Lig = Phosphine, Amine etc.) werden Isocyanate so aktiviert, dass sie sowohl mit CX (X = O [1], NR [2]), als auch mit CC-Mehrfachbindungssystemen im Sinne einer oxidativen Kupplung zu Nickelalufünfringen abreagieren.



Scheme 1

Weiterhin konnten wir belegen, dass die zunächst entstehenden 1:1-Verknüpfungsprodukte Vorstufen für Katalysen darstellen. So ist es möglich, aus Phenylisocyanat und Ethen wahlweise Acryl- oder n-Pentensäureanilid [3] auf katalytischem Wege herzustellen. In entsprechender Weise entstehen aus 1,3- [4], 1,5- [5] sowie 1,6-Alkadienen [5] sowohl lineare als auch cyclische Carbonsäureamide. Während wir bisher nur Mono-Isocyanate als Substrate testeten, galt es nun zu prüfen, ob diese neuartigen Reaktionsprinzipien auch auf Di-Isocyanate übertragbar sind.

Zur Ermittlung des Reaktionsverhaltens wurde zunächst das industriell zugängliche 1,6-Hexamethylen-diisocyanat [6] verwandt. Wir stellen nun neuartige stöchiometrisch und katalytisch verlaufende Umsetzungen zwischen dem Di-Isocyanat und Styrol am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System vor.

Ergebnisse

Stöchiometrische Reaktionen

Wird eine Suspension aus 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (I), Styrol (II), Bis(cyclooctadien-1,5)nickel (III) und Tricyclohexylphosphan (IV) im Molverhältnis 0.5/1/1/1 zunächst bei -78°C in THF hergestellt und erwärmt sie dann langsam auf Raumtemperatur, so erfolgt unter Farbänderung von gelb nach rotviolett die Abscheidung eines Niederschlages (V).

Die Elementaranalyse zeigt, dass in V die signifikanten Elemente N, Ni und P im Atomverhältnis 1/1/1 vorliegen. Das IR-Spektrum (KBr) weist eine starke Bande bei 1538 cm^{-1} auf, die einer CO-Schwingung zuzuordnen ist und deren Lage auch hier auf ein Assoziat hindeutet [7]. Hinweise auf das Vorliegen einer nicht umgesetzten Isocyanatgruppe, deren Bande im Bereich von $2275\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ auftreten sollte, finden sich nicht.

Zur Strukturabsicherung von V wurden weitere Umsetzungen durchgeführt. Durch Einwirkung von Kohlenmonoxid entsteht unter Abspaltung von Ni^0 VI. Da die Bildung von VI jedoch keinen Rückschluss auf die Regioselektivität der CC-Verknüpfung zwischen I und II zu Va bzw. Vb ermöglicht, müssen zur Unterscheidung weitere Reaktionen herangezogen werden. So sollte das bei der Hydrolyse anfallende Diamid eine Zuordnung gemäss VIIa bzw. VIIb erlauben. Das Hydrolyseprodukt zeigt im MS-Spektrum den erwarteten Molekülpeak m/z 380; die auftretenden Bruchstücke lassen allerdings eine Differenzierung zwischen VIIa und VIIb nicht zu.

Infolge der Schwerlöslichkeit von VII in den gebräuchlichen Solventien konnten NMR-Messungen nicht ohne weiteres durchgeführt werden. Eine schlüssige Beweisführung und damit eine Unterscheidung zwischen Va und Vb ergab die alkalische Verseifung von VII mit ca. 10 M KOH . Hierbei entsteht ausschliesslich VIIa und kein VIIb.

Dieses Ergebnis belegt eindeutig, dass die CC-Kupplung zwischen I und II nur zu Va und nicht zu Vb erfolgt (Schema 1).

In der vorstehend aufgeführten CC-Kupplungsreaktion wurden die Edukte I und II im Molverhältnis 0.5/1 eingesetzt, wobei beide Isocyanatfunktionen zu V abreagieren.

Es galt nun zu prüfen, ob es auch möglich ist, I mit II so an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ zur Reaktion zu bringen, dass nur eine Isocyanatgruppe unter CC-Verknüpfung umgesetzt wird.

Zur Realisierung wurde hierbei eine Suspension aus I, II, III und IV jetzt jedoch im Molverhältnis 1/1/1/1 in THF bei -78°C hergestellt und anschliessend auf RT erwärmt. Hierbei trat wiederum Farbänderung ein, wobei sich ein dunkelroter Niederschlag abschied. Die Elementaranalyse des isolierten Komplexes IX zeigt für N, Ni und P nun ein Atomverhältnis von 2/1/1 auf, was darauf hindeutet, dass nur eine Isocyanatgruppe mit $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ reagiert hat.

Das IR-Spektrum (KBr) liefert dafür einen weiteren Beleg, denn es zeigt, wie bei V, eine starke Bande bei 1538 cm^{-1} , die einer CO-Schwingung zuzuordnen ist. Im Vergleich zu V unterscheidet sich das Spektrum von IX signifikant: im Bereich von 2266 cm^{-1} tritt eine intensive Bande auf, die durch die Absorption einer nicht reagierten Isocyanatfunktion hervorgerufen wird. Da auch hier die Schwerlöslichkeit des Komplexes IX eine NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht erlaubt, wurde zur Strukturabsicherung die Umsetzung mit CO herangezogen. So entsteht durch die Einwirkung von CO (1 bar) auf IX unter Abspaltung von $(\text{Lig})\text{Ni}(\text{CO})_n$ die monocyclische Verbindung X. Die Bildung von X ist ein eindeutiger Beleg, dass durch die Variation der Stöchiometrie wahlweise eine oder beide Isocyanatgruppen des Di-Isocyanates I zur CC-Verknüpfung mit dem Alken II ausgenutzt werden können.

Katalytische Umsetzungen

Schon mehrfach haben wir belegt, dass $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Systeme Umsetzungen von Alkenen mit Isocyanaten unter Bildung ungesättigter Carbonsäureamide zu katalysieren vermögen. Als Zwischenstufe werden 1/1 C-C-Kupplungsprodukte postuliert, die in Form der Azanickelafünfringe isoliert und charakterisiert wurden. Die wesentlichen Schritte dieser katalytischen Reaktionsfolgen sind: Zunächst entsteht das 1:1-Intermediat, welches im Zuge einer β -H-Eliminierung zum H-Ni-Amid führt, worauf in einer nachfolgenden reduktiven Eliminierung das Produkt freigesetzt und gleichzeitig der $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ Startkomplex regeneriert wird [3,4,5,8].

Es galt nun zu prüfen, ob das bei Mono-Isocyanaten ausgewiesene Katalyseprinzip sich auch auf den Einsatz des Di-Isocyanates I, zunächst in Kombination mit Styrol (II), ausdehnen lässt. Dies würde bedeuten, dass der in einer stöchiometrischen Reaktion aus I und II hergestellte Bisazanickelafünfringkomplex V eine Vorstufe der Katalyse darstellt. Wenn dies der Fall ist, so sollte ein Erhitzen von V ebenfalls eine β -H-Eliminierung induzieren. Zu unserer Überraschung stellten wir jedoch fest, dass auch ein mehrstündiges Erwärmen auf 60°C (THF) keine Veränderung zur Folge hatte. Die Ursache des unerwarteten Reaktionsverhaltens lässt sich folgendermassen deuten. Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Katalysen wird im vorliegenden Fall statt eines Aryl- erstmals ein Alkylisocyanat eingesetzt.

Der Alkylrest der Amidgruppe bewirkt offenbar zweierlei:

- (a) Auf Grund des $+I$ -Effektes wird die Elektronendichte am zentralen Ni-Atom erhöht und dadurch gleichzeitig der für eine β -H-Eliminierung erforderliche elektrophile Charakter vermindert.
- (b) Die für eine Katalyse ungünstige Assoziatbildung [7] wird favorisiert.
Dennoch wollen wir belegen, wie I mit II am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System so umgesetzt werden kann, dass eine katalytische Reaktionsfolge realisiert wird.
Folgende Rahmenbedingungen haben sich zweckmässig erwiesen:
 - (a) Keine Vermischung der Reaktionspartner in der Kälte und anschliessende Erwärmung auf die für eine Katalyse erforderliche Temperatur, da unter diesen

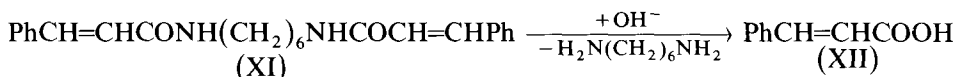
Bedingungen naturgemäss ein Molverhältnis von $\text{Ni}^0/\text{I} \sim 1/\gg 2$ vorliegt, welches zu C–N-Verknüpfungen des Isocyanates führen kann [9].

- (b) Zugabe von I zur Suspension besteht aus Ligand, Ni^0 und II bei der zur Katalyse erforderlichen Reaktionstemperatur.
- (c) Die Geschwindigkeit der Zudosierung sollte weiterhin so bemessen sein, dass während der Umsetzung immer ein Molverhältnis an $(\text{Lig})\text{Ni}^0/\text{I}$ von ca. 2/1 besteht, denn nur so lassen sich Nebenreaktionen des 1/1 C–C-Verknüpfungsprodukte IX unterdrücken.

In einem Stahlautoklaven werden bei -40°C II, III und IV im Molverhältnis 20/1/1 in THF vorgelegt. Unter intensivem Rühren wird allmählich auf ca. 50°C erwärmt, wobei gleichzeitig eine automatische Dosiervorrichtung [10] ca. 10 Moläquivalente (I) (1 M Lösung, THF) im Verlauf von ca. 11 h zugibt. Die hydrolytische Aufarbeitung (2N H_2SO_4) der gesamten Reaktionslösung liefert einen in den gängigen Lösungsmitteln (z.B. Ether, Toluol, Ethanol) schwerlöslichen farblosen Niederschlag, der sich als das angestrebte katalytische Produkt (XI) erwies.

Der Schmelzpunkt beträgt ca. 210°C und differiert damit deutlich von dem des stöchiometrisch hergestellten Diamides VII (Schmp. ca. 140°C). Im IR-Spektrum (KBr) von XI findet sich ein Bandensystem im Bereich von $1541\text{--}1654\text{ cm}^{-1}$, das für eine α,β -ungesättigte Carbonsäureamidstruktur charakteristisch ist. Weiterhin belegt die CH-“out-of-plane“-Deformationsschwingung bei 973 cm^{-1} eine *trans*-substituierte CC-Doppelbindung.

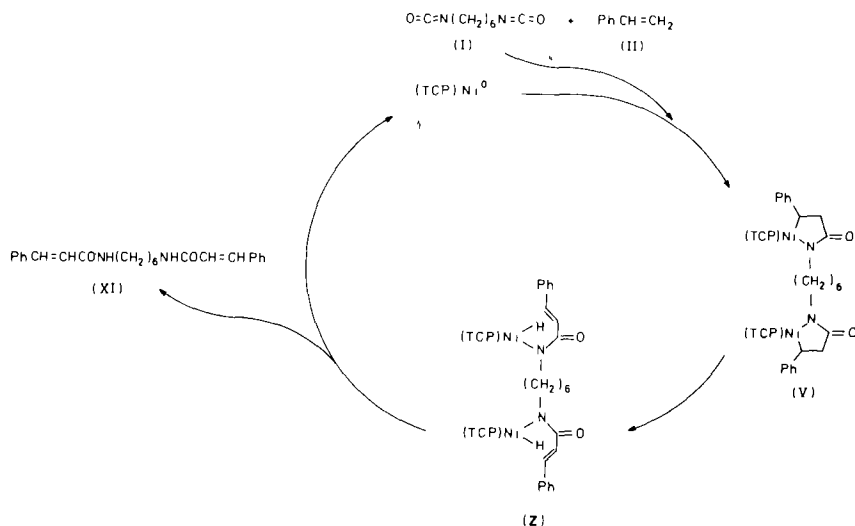
Im Unterschied zu XI ergibt das IR-Spektrum des stöchiometrisch hergestellten Produktes VII keinerlei Hinweise auf eine CC-Doppelbindung; die zwei Banden bei $1635, 1542\text{ cm}^{-1}$ weisen nur auf eine Carbonsäureamidfunktion hin. Das Massenspektrum liefert mit dem Molekülpeak von m/z 376 den eindeutigen Beweis, dass in XI die Edukte I und II im Sinne einer 1/2 Umsetzung vorliegen, somit diese Verbindung keinem Hydrolyseprodukt wie z.B. VII mit einem Molekülpeak von m/z 380 entspricht. Auf Grund der Schwerlöslichkeit von XI können NMR-Messungen zur eindeutigen Strukturabsicherung ebenfalls nicht herangezogen werden. Sie erfolgt, wie bei VII, durch die Charakterisierung der Carbonsäure, die durch alkalische Verseifung erhalten wird. Es wurde hierbei ausschliesslich die Zimtsäure XII und keine 2-Phenyl-2-propensäure nachgewiesen.



Dieses Ergebnis beweist, dass V eine Zwischenstufe der Katalyse darstellt. Somit lässt sich für die Bildung von XI aus I und II folgender Kreisprozess formulieren (Schema 2).

I reagiert mit II an $(\text{TCP})\text{Ni}^0$ zu V. Eine β -H-Eliminierung führt zum Di(H-Ni-Amid) (Z), aus dem durch reduktive Eliminierung das Produkt XI freigesetzt und der $(\text{TCP})\text{Ni}^0$ -Startkomplex regeneriert wird.

Die unter den vorgegebenen Bedingungen erhaltene Menge an XI entspricht einer Ausbeute von ca. 690% (bzg. auf Ni), was bedeutet, dass von den 10 möglichen Katalysezyklen schon ca. 7 durchlaufen wurden. Eine weitere Optimierung der Versuchsbedingungen zur Erhöhung der Umsatzzahlen wurde bisher nicht vorgenommen, da zunächst nur die prinzipielle Möglichkeit der katalytischen 1/2 C–C-Verknüpfung des Diisocyanates I mit einer CC-Doppelbindung (hier: Styrol (II)) aufgezeigt werden sollte.



Schema 2

Gegenstand weiterer Untersuchungen wird sein, Bedingungen für eine Erhöhung der Umsatzzahl zur Bildung von XI auszuarbeiten sowie weitere strukturell unterschiedliche Diisocyanate auf ihre Einsatzmöglichkeiten hin zu testen. Darüber hinaus soll die Anwendungsbreite verschiedenartiger CC-Doppelbindungen gegenüber Diisocyanaten an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Systemen geprüft werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH5; H-NMR-Spektren: Bruker WP 80, Bruker AM 200. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim an der Ruhr, durchgeführt.

Herstellung des Bisazanickele-Komplexes V

Zu einem Gemisch aus 1.71 g (6.22 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [11] (III) und 1.74 g (6.22 mmol) TCP (IV) in ca. 30 ml THF werden bei -78°C 0.52 g (3.11 mmol) Hexamethyldiisocyanat (I) und 0.71 g (6.84 mmol) Styrol (II) gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 20 h auf RT erwärmt und noch 1 Tag gerührt, wobei eine rotviolette Suspension entsteht. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 2.91 g (2.76 mmol, 89%) V. Fp. 164°C . IR (KBr): $1538 \nu(\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$. Elementaranalyse: Gef.: C, 67.89; H, 8.98; N, 2.66; Ni, 11.13; P, 5.87; $\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}_2$ (1054.8) ber.: C, 68.32; H, 8.83; N, 2.69; Ni, 11.36; P, 5.92%.

Hydrolyse von V

1.08 g (1.02 mmol) V werden in ca. 30 ml Ether suspendiert und mit ca. 15 ml 2 N H_2SO_4 versetzt. Zwischen den Phasen bildet sich ein gelber Feststoff, der abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert wurde.

Erhalten: 0.248 g (0.71 mmol, 69%) VII. Fp. 140 °C, MS: m/z 380 (M^+). IR (KBr): 3298 $\nu(\text{N-H})$, 1635 $\nu(\text{C=O})$, 1542 $\sigma(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-N})$ cm^{-1} .

Verseifung von VII

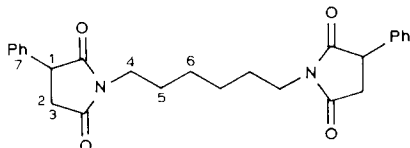
0.94 g (2.47 mmol) VII werden mit 10 ml ca. 10 M KOH-Lösung und 25 ml Ethylenglykol versetzt und 24 h am Rückfluss bei 140 °C gekocht. Nach dem Abkühlen wird die wässrige Phase mit verd. HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Nach Trocknung der org. Phase über MgSO_4 wird das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert.

Erhalten: 0.456 g (3.06 mmol, 61.5%) 3-Phenylpropionsäure (VIIIa), Kp. 280 °C. $^1\text{H-NMR}$: CDCl_3 , identisch mit Spektrum Nr. 13,523-2, The Aldrich Library of NMR-spectra. Ed. II, Vol. 2, S. 135.

Umsetzung von V mit CO

1.06 g (1 mmol) V werden in ca. 20 ml THF suspendiert. Bei -78°C wird das Argon abgepumpt, mit CO aufgefüllt und innerhalb von 20 h auf RT erwärmt. CO-Aufnahme: 228 ml (9.29 mmol). Es bildet sich eine gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen und zunächst mit ca. 20 ml 5%iger NH_4Cl -Lösung, dann mit ca. 10 ml 2 N H_2SO_4 hydrolysiert. Die Hydrolyselösung wird mehrfach mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase über MgSO_4 destilliert man das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Ether um.

Erhalten: 0.098 g (0.02 mmol, 22.8%) VI. Fp. 150 °C. MS: m/z 432, IR (KBr): 1690 $\nu(\text{C=O})$ cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$, $\delta(\text{ppm})$, $J(\text{Hz})$ (CDCl_3): H(1): 4.00 dd (1H) (J 9.5,



(VI)

4.8); H(2): 3.20 dd (1H) (J 9.5, -18.5); H(3): 2.80 dd (1H) (J 9.5, 4.8); H(4): 3.56 t (2H) (J 7.2); H(5): 1.60 m (2H); H(6): 1.33 m (2H); H(7); 7.15–7.40 m (5H).

Herstellung des Komplexes IX

Zu 3.04 g (11.05 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [11] (III), 3.1 g (11.05 mmol) TCP (IV) in ca. 100 ml Ether suspendiert werden bei -78°C 1.26 g (12.16 mmol) (II) und 2.04 g (12.16 mmol) I gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 16 h auf RT erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 24 h wird der dunkelrote Feststoff abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet.

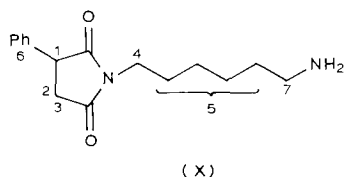
Erhalten: 6.34 g (10.36 mmol, 94%) IX. Fp. 183 °C. IR (KBr): 2266 $\nu(\text{N=C=O})$, 1538 $\nu(\text{C=O})$ cm^{-1} . Elementaranalyse: Gef.: C, 65.05; H, 7.9; N, 4.51; Ni, 9.68; P, 5.02; $\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_2\text{PNi}$ (611.5) ber.: C, 66.78; H, 8.74; N, 4.58; Ni, 9.6; P, 5.07%.

Umsetzung von IX mit CO

1.16 g (1.89 mmol) IX werden in ca. 20 ml THF suspendiert. Das Argon wird abgepumpt und mit CO (1 bar) aufgefüllt und bei RT 20 h gerührt. Es werden 165 ml (6.72 mmol) CO aufgenommen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der

Rückstand zunächst mit 5%iger NH_4Cl -Lösung, anschliessend mit 2 *N* H_2SO_4 hydrolysiert. Die Lösung wird mit Ether mehrfach extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, dann das Lösungsmittel abdestilliert.

Erhalten: 0.102 g (0.37 mmol, 19.7%) X. Fp. 135°C . IR (KBr): $1700 \nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$, $\delta(\text{ppm})$, $J(\text{Hz})$ (CDCl_3): H(1): 4.00 dd (1H) (J 9.5, 4.7); H(2):



3.19 dd (1H) (J - 18.4); H(3): 2.79 dd (1H) (J 4.7, -18.4); H(4): 3.84 t (2H); H(5): 1.35–1.86 m (8H); H(6): 7.15–7.3 m (5H); H(7): 3.55 t (2H).

Katalytische Darstellung von XI

Zunächst wird in einem Stahlautoklaven (200 ml) bei -50°C eine Suspension von 3.04 g (29.27 mmol) Styrol (II), 0.35 g (1.27 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ [11] (III) und 0.36 g (1.27 mmol) TCP (IV) in ca. 30 ml THF eingefüllt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren in ca. 5 h auf $+50^\circ\text{C}$ erwärmt. Mit Hilfe einer Dosierpumpe [10] werden 2.14 g (12.7 mmol) I in Form einer 1 *M* Lösung in THF zugeführt. Die Zugabe erfolgt dergestalt, dass die Hälfte (ca. 6 mmol) während der Aufheizperiode und der Rest in weiteren 6 h bei der Reaktionstemperatur zudosiert wird. Anschliessend wurde noch 40 h erwärmt und die Reaktionslösung nach dem Abkühlen mit ca. 20 ml 2 *N* H_2SO_4 hydrolysiert. Ein weisser Feststoff fällt aus, der abfiltriert, mit H_2O gewaschen, getrocknet und aus Anisol umkristallisiert wird.

Erhalten: 3.33 g (8.86 mmol, 69.7%) XI. Fp. 210°C , bei 180°C gelbfärbung, MS: m/z 376. IR (KBr): $3297 \nu(\text{NH})$, 1654, 1616, 1541. (Amid. $\text{C}=\text{C}$). $973 \gamma(\text{CH}) \text{ cm}^{-1}$.

Verseifung von XI

1 g (2.66 mmol) XI werden mit 10 ml ca. 10 *M* KOH-Lösung und 25 ml Ethylenglykol versetzt und 24 h am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit verd. HCl angesäuert und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Der Rückstand (0.4665 g) wird in Toluol umkristallisiert.

Erhalten: 0.0207 g (0.14 mmol, 2.6%) Zimtsäure XII. Fp. 130°C , MS: m/z 148. $^1\text{H-NMR}$: identisch mit Spektrum C 8,085-7, The Aldrich Library of NMR--spectra, Ed II, Vol. 2, S. 171.

Dank

Frau M. Blumenthal danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

Literatur

- 1 H. Hoberg und K. Sümmermann, J. Organomet. Chem., 264 (1984) 397; H. Hoberg und K. Sümmermann, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1032; J. Drapier, M.T. Hoornaerts, A.J. Hubert und P. Teyssié, J. Mol. Catal., 11 (1981) 53.

- 2 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 383.
- 3 H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 544.
- 4 H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 429.
- 5 H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 403.
- 6 O. Bayer, *Angew. Chem.*, 59 (1947) 257.
- 7 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1982) 695 (vgl. dort zit. Lit. 3); H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237.
- 8 E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 245.
- 9 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 365.
- 10 RCZ-Präzisionspumpe M 16 der Firma Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg, (B.R.D.).
- 11 B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.