

ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE IX*. ÜBER DIE *cis-trans*-ISOMERISIERUNG VON [(*N*-METHYLAMINO)- METHYLCARBEN]PENTACARBONYLCHROM(0) MITTELS BASEN

E. MOSER UND E. O. FISCHER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 26. Juli 1968)

SUMMARY

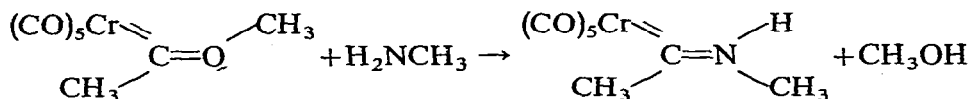
The reaction of [*cis*-(*N*-Methylamino)methylcarbene]pentacarbonyl chromium(0) with bases yields a mixture of the *cis*- and *trans*-isomers. The reversible isomerization proceeds possibly via an anion that is formed by abstraction of a proton from the nitrogen atom.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von [*cis*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) mit Basen führt zu einer Mischung des *cis*- und *trans*-Isomeren. Die reversible Isomerisierung verläuft wahrscheinlich über ein durch Abzug eines Protons vom Stickstoff gebildetes Anion.

1. EINLEITUNG

Die Umsetzung von [(Methoxy)methylcarben]pentacarbonylchrom(0)^{2,3} mit Methylamin gemäss



führt zu [(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0)⁴. Von den beiden bezüglich der zentralen C-N-Bindung möglichen Isomeren wird dabei nur eines gebildet⁴. Wie Röntgenstrukturanalyse⁵ und NMR-spektroskopische Untersuchungen¹ gezeigt haben, handelt es sich um das Isomere mit *cis*-ständigen Methylgruppen (im folgenden als *cis*-Isomeres bezeichnet). Führt man die Umsetzung mit [(Trimethylsiloxy)methylcarben]pentacarbonylchrom(0)⁶ durch, so erhält man ebenfalls nur [*cis*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0).

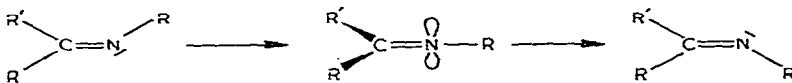
Die Beständigkeit von [(*N,N*-Dimethylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0)⁴ und die Tatsache, dass *N*-Methylacetamid, das wir mit dem Carbenkomplex verglichen haben¹, nach NMR-⁷, UV-, Raman-, IR- und Dipoluntersuchungen^{8,9},

* VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

sowie nach den Ergebnissen der Elektronenbeugung¹⁰ die *trans*-Form bevorzugt, lassen die Existenz von [*trans*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) als möglich erscheinen. Eine thermische Isomerisierung in Lösung war allerdings bei unseren NMR-spektroskopischen Untersuchungen¹ nicht beobachtet worden. Die Isolierung beider Isomere würde jedoch einen unabhängigen Beweis für den Doppelbindungscharakter der zentralen C-N-Bindung liefern.

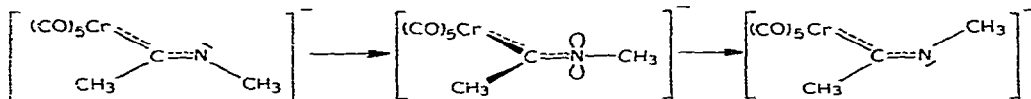
2. ARBEITSHYPOTHESE FÜR EINE *cis*-*trans*-ISOMERISIERUNG

In einer Reihe von Arbeiten ist in den letzten Jahren für die *cis*-*trans*- bzw. *syn*-*anti*-Isomerisierung von Schiffischen Basen und verwandten Verbindungen ein Mechanismus diskutiert worden, bei dem die Isomerisierung nicht durch Rotation um die zentrale C-N-Bindung, sondern durch ein der "Inversion" entsprechendes Umklappen über einen linearen Übergangszustand erfolgt¹¹⁻¹⁸.



Dieser Mechanismus war ursprünglich für die *cis*-*trans*-Isomerisierung von Vinyl-lithiumverbindungen vorgeschlagen worden^{11,19}. Da Vinylcarbanionen mit Schiffischen Basen isoelektronisch sind^{11,19}, konnten dann letztere als Modelle dienen^{11,19}, unter der Annahme, dass durch Spaltung der Li-C-Bindung Anionen gebildet werden. In der Folge ist auch die basenkatalysierte *cis*-*trans*-Isomerisierung einiger Olefine mit der Bildung von Vinylcarbanionen gedeutet worden^{20,21}.

Gelänge es nun aus [(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom durch Abzug des Protons vom Stickstoff ein Anion zu erhalten, so hätte dieses eine gewisse Ähnlichkeit mit Schiffischen Basen bzw. Vinylcarbanionen und wäre möglicherweise zur Isomerisierung geneigt.



War die bisher alleinige Existenz von [*cis*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) nur durch eine sehr hohe Rotationsbarriere bezüglich der zentralen C-N-Bindung bedingt, so sollte vielleicht auf diesem Wege ein Gemisch beider Isomere oder gar völlige Isomerisierung erreicht werden können, da die Untersuchung Schiffischer Basen und verwandter Verbindungen gezeigt hat, dass die "Inversion" eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie als die "Rotation" bei der unkatalysierten *cis*-*trans*-Isomerisierung von Olefinen erfordert^{14,18}.

3. UMSETZUNGEN MIT SAUERSTOFF- UND STICKSTOFFHALTIGEN BASEN

Entsprechend unserer Erwartung gelang es tatsächlich, durch Behandlung von [*cis*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom mit in Methanol gelöstem Kaliumhydroxid eine teilweise Umwandlung ins *trans*-Isomere zu erzielen. Nach halbstündigem Stehen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur hatte sich ein Ge-

misch etwa gleicher Mengen (ca. 5/4) des *trans*- und *cis*-Isomeren gebildet. Die Zusammensetzung des Gemisches änderte sich jedoch auch bei 40-stündiger Reaktionsdauer nicht. Zur Identifizierung der beiden Isomeren in der Mischung diente die NMR-Spektroskopie (siehe Abschnitt 5).

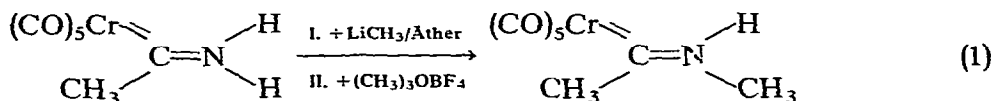
Während Natriummethylat in Methanol nur zu einem Gemisch ähnlicher Zusammensetzung führte, gelang es schliesslich durch Verwendung von Natriumtert-Butylat in tert-Butanol fast reines [*trans*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom (*trans/cis* mindestens 10/1) zu erhalten. Auch nach 70-stündiger Reaktionsdauer war die Zusammensetzung die gleiche wie nach 30 Min. Behandelt man die "*trans*-Form" mit Kaliumhydroxid in Methanol, so entsteht ein Gemisch, dessen Zusammensetzung dem gleicht, das sich aus dem *cis*-Isomeren unter denselben Bedingungen bildet. Die Isomerisierungsreaktion ist also reversibel; die Lage des Gleichgewichts scheint von der Base abzuhängen.

Natriummethylat in Methanol bewirkt auch die Rückreaktion, nicht aber Methylamin. Letztere Beobachtung ist besonders wichtig, weil sie die Vermutung entkräftigt, dass bei der Reaktion des Methoxycarbenkomplexes mit Methylamin vielleicht zunächst beide Isomere gebildet werden und nur durch die Gegenwart überschüssigen Methylamins das Gleichgewicht dann auf die Seite des *cis*-Isomeren verschoben wird.

4. UMSETZUNGEN MIT METHYLLITHIUM

Vollzieht sich die beobachtete Isomerisierung wirklich über ein Anion des Carbenkomplexes, so sollte es möglich sein, dieses Anion auch auf anderem Wege zu erhalten und weiteren Reaktionen zuzuführen.

Gibt man Methylolithium in Äther gelöst zu einer ätherischen Lösung von [*cis*- oder *trans*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom bei 0°, so erfolgt heftige Gasentwicklung***. Nach Zugabe von Wasser lässt sich nur das unveränderte Ausgangsmaterial isolieren; eine Isomerisierung wird nicht beobachtet. Gibt man zu der Lösung des "Anions" kein Wasser, sondern Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, so erhält man eine Mischung von [(*N,N*-Dimethylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom und der Ausgangsverbindung. Diese Beobachtung veranlasste uns, in gleicher Weise gemäss (1) unsubstituiertes [(Amino)methylcarben]-



pentacarbonylchrom mit Methylolithium und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat umzusetzen. Hierbei trat wiederum Methylierung am Stickstoff ein und wir erhielten neben unveränderter Ausgangsverbindung als einziges Isomeres [*cis*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom.

5. VERGLEICH PHYSIKALISCHER EIGENSCHAFTEN DER BEIDEN ISOMEREN

Die beiden Isomeren besitzen im kristallinen Zustand unterschiedliche Far-

* Unter Farbaufhellung.

** Anmerkung bei der Korrektur. Jeder Überschuss an Methylolithium ist hierbei auch lokal zu vermeiden.

ben: *cis* zitronengelb; *trans* hellgelb (unter der Bezeichnung *trans*-Isomeres soll im folgenden stets die Mischung *trans/cis* 10/1 verstanden werden). Der Schmelzpunkt der *trans*-Form wird bei 78–80° beobachtet, der der *cis*-Verbindung bei 75–76°⁴; das durch Behandlung mit Kaliumhydroxid erhaltene Gemisch schmilzt zwischen 45 und 50°.

Die Isomeren unterscheiden sich auch durch ihre IR-Spektren (siehe experimenteller Teil) und zwar besonders durch die N–H-Streckschwingung *cis* bei 3400 cm⁻¹, *trans* bei 3330 cm⁻¹, und das Auftreten zweier Banden bei 1555 und 1532 cm⁻¹ bei der *cis*-Form gegenüber nur einer bei 1575 cm⁻¹ beim *trans*-Isomeren. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob aus den IR-Spektren auch bei anderen Aminocarbenkomplexen Schlüsse über das Vorliegen des einen oder anderen Isomeren gezogen werden können.

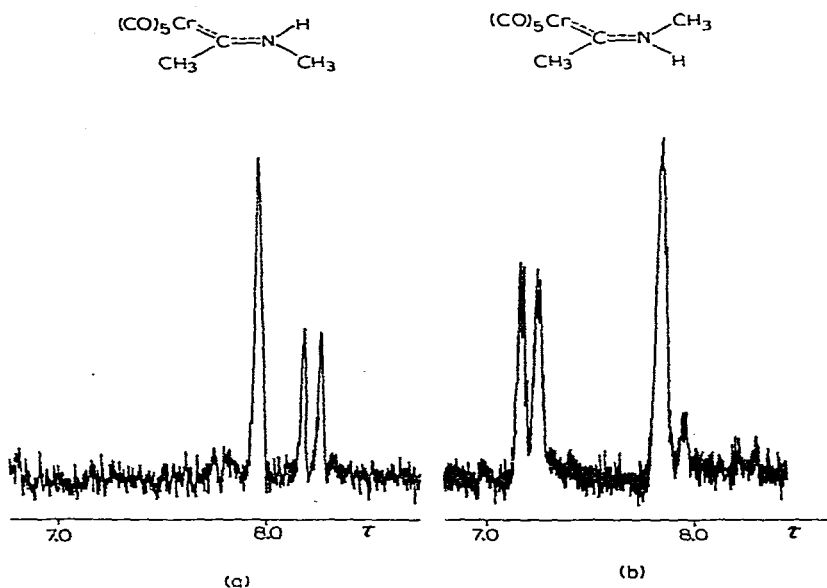


Fig. 1. Methylgruppensignale der ¹H-NMR-Spektren (20%ige Lösungen in Benzol) von a) [*cis*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) und b) [*trans*-(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) mit einer Spur des *cis*-Isomeren.

Zur Identifizierung der Isomeren sind die ¹H-NMR-Spektren besonders geeignet. Fig. 1 gibt die Methylgruppensignale in Benzol wieder, Tabelle 1 die erhaltenen NMR-Parameter:

Cis- und *trans*-Form können an der Veränderung der chemischen Verschiebung der N–CH₃-Gruppe beim Übergang von Chloroform zu Benzol erkannt werden. Das *cis*-N–CH₃-Signal wird nämlich beim Lösungsmittelwechsel stärker nach höheren Feldern verschoben als das *trans*-N–CH₃-Signal. Diese Erscheinung hatten wir bereits bei der Zuordnung der Signale des *N,N*-Dimethylaminocarben-Komplexes benutzt⁶. Dieser Lösungsmittelleffekt²² ist nicht nur an disubstituierten^{23–31}, sondern auch an monosubstituierten^{32–34} Carbonsäureamiden eingehend untersucht worden. Immer erfährt die zum Carbonylsauerstoff *trans*-ständige Gruppe die grössere Verschiebung.

TABELLE I

NMR-PARAMETER VON [*cis*- UND *trans*-(*N*-METHYLAMINO)METHYLCARBEN]PENTACARBONYLCHROM(0), SOWIE VON [(*N,N*-DIMETHYLAMINO)METHYLCARBEN]PENTACARBONYLCHROM(0)¹ 20%-ige-Lösungen; die τ -Werte sind auf das Signal des jeweiligen Lösungsmittels bezogen.

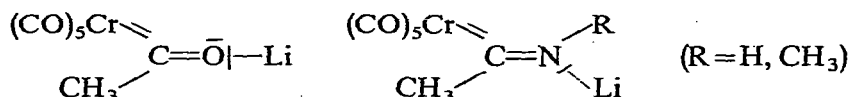
Verbindung	$\tau(\text{C-CH}_3)$		$\tau(\text{N-CH}_3)$		Kopplungs- konstanten (Hz)
	CCl ₄	C ₆ H ₆	CCl ₄	C ₆ H ₆	
$ \begin{array}{c} (\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}-\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	7.30	7.95	6.79	8.20 ^a	$J(\text{CH}_3-\text{CH}_3) \sim 0.3^c$ $J(\text{H}-\text{N}-\text{CH}_3) 5.1 \pm 0.1$
$ \begin{array}{c} (\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array} $	7.19	7.85	6.35	7.20 ^b	$J(\text{CH}_3-\text{CH}_3) 0.85 \pm 0.1$ $J(\text{H}-\text{N}-\text{CH}_3) 4.9 \pm 0.1$
$ \begin{array}{c} (\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3(\text{trans}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3(\text{cis}) \end{array} $	7.31	7.80	6.13	6.78	$J(\text{CH}_3-\text{CH}_3) 0.85 \pm 0.1$ $J(\text{CH}_3-\text{CH}_3) \sim 0.3^c$

^a $\tau(\text{N-H}) \sim 1.65(\text{DCCl}_3)$. ^b $\tau(\text{N-H}) \sim 1.20(\text{DCCl}_3)$; vergl.: in [(Amino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) $\tau(\text{N-H}_{\text{trans}}) 1.64$, $\tau(\text{N-H}_{\text{cis}}) 1.48$ (25%ig in DCCl_3)¹. ^c Aus der Linienbreite geschätzt.

Wie Tabelle 1 zeigt, lässt sich auch die Homoallylkopplung sehr gut zur Zuordnung benutzen, wie wir dies bereits früher getan haben¹. Die Allylkopplungskonstanten $J(\text{H-N-C-CH}_3)$ lassen sich leider nicht eindeutig aus den Spektren entnehmen.

6. DISKUSSION

Die experimentellen Ergebnisse, besonders die Versuche mit Methyllithium, machen die Existenz eines Anions wahrscheinlich, das dem bei der Addition von Methyllithium an Chromhexacarbonyl entstehenden insofern entspräche, als man es als Additionsprodukt von Methyllithium an ein komplexgebundenes Isonitril auffassen könnte.



Es erscheint einleuchtend, dieses Anion, wie in Abschnitt 1 vorgeschlagen, als Zwischenstufe der *cis-trans*-Isomerisierung anzunehmen. Es sollen trotzdem noch zwei weitere Mechanismen diskutiert werden, die zwar weniger Wahrscheinlichkeit besitzen dürften, jedoch vorläufig nicht ganz ausgeschlossen werden können.

Die Bildung der (Amino)methylcarben-Komplexe aus den entsprechenden (Methoxy)methylcarben-Metallverbindungen vollzieht sich nach unserer Ansicht unter Addition desamins an den elektrophilen Carbenkohlenstoff und nachfolgender Abspaltung von Methanol, analog der Aminolyse von Carbonsäureestern^{4,35}. Es wäre denkbar, dass sich Baseanionen in ähnlicher Weise an das Carbenkohlenstoffatom addieren, wie es wohl bei der Umwandlung von [(Äthoxy)methylcarben]pentacarbonylchrom in die entsprechende Methoxyverbindung in Methanol in Gegenwart

7. EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente ein A 60 Spektrometer der Firma Varian. Die IR-Spektren wurden in Nujol/Hostaflon mit einem IR-Spektrophotometer-Perkin-Elmer 21 aufgenommen. Zur Chromatographie wurde eine 10–15 cm lange Säule mit etwa 1 cm Durchmesser (Kieselgel Merck, 0.05–0.2 mm) verwendet.

(a) Umsetzung von [(Trimethylsiloxy)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) mit Methylamin

In eine Lösung von 616 mg (2 mMol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (siehe Ref. 6) in 25 ml Äther wurde unter Eiskühlung überschüssiges Methylamin eingeleitet. Nach wenigen Sekunden war die Farbe der Lösung von orangerot nach hellgelb umgeschlagen. Nach Abziehen des Äthers und Chromatographie in Benzol, wobei ein unlöslicher weisser Rückstand blieb, wurde *cis*- $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3$ in ca. 30%iger Ausbeute erhalten.

(b) Umsetzung von [cis-(N-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) mit Kaliumhydroxid

In einer Lösung von 249 mg (1 mMol) *cis*- $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3^4$ in 2 ml Methanol wurde ein Kaliumhydroxidplättchen (ca. 200 mg, 4 mMol) gelöst. Nach 30-minütigem Stehen bei Raumtemperatur wurde Wasser zugesetzt, wodurch der Komplex ausfiel. Dieser wurde in Äther aufgenommen und nach Abziehen des Äthers in Benzol chromatographiert. Wir erhielten eine Mischung von *cis*- und *trans*- $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3$ etwa im Verhältnis 4:5. Schmp.: 45–50°. (Gef.: C, 38.88; H, 2.77. $\text{C}_8\text{H}_7\text{CrNO}_5$ ber.: C, 38.56; H, 2.83%.)

(c) Umsetzung von [cis-(N-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) mit Natrium-tert-Butylat

249 mg (1 mMol) *cis*- $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3^4$ wurden in 2 ml tert-Butanol gelöst, in dem vorher unter Erwärmen 11 mg (0.5 mMol) Natrium gelöst worden waren. Der Zusatz einiger Tropfen Äther sollte das Erstarren des Lösungsmittels verhindern. Nach 30-minütigem Stehen bei Raumtemperatur wurde wie unter (b) aufgearbeitet. Die erhaltene Mischung enthielt *cis*- und *trans*- $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3$ etwa im Verhältnis 1:10. Schmp.: 78–80°. (Gef.: C, 38.64; H, 2.81; Cr, 20.65; N, 5.52; O, 31.6. $\text{C}_8\text{H}_7\text{CrNO}_5$ ber.: C, 38.56; H, 2.83; Cr, 20.87; N, 5.62; O, 32.11%.)

IR-Spektrum: 3330 m, 2941 vw, 2060 s, 1980 (sh), 1933 vs, 1871 vs, 1575 s, 1381 m, 1364 (sh), 1183 w, 1171 w(sh), 1081 w, 1044 w, 1000 m, 928 m, 761 s, 671 vs cm^{-1} .

IR-Spektrum von *cis*- $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3$: 3400 m, 2941 vw, 2058 s, 1974 w(sh), 1950 w(sh), 1916 vs, 1880 vs(sh), 1555 m, 1532 m, 1449 w, 1389 w, 1346 vw, 1174 m, 1059 w, 1034 m, 997 w, 965 vw, 923 vw, 778 vs, 683 vs cm^{-1} .

(d) Umsetzung von [cis-(N-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) mit Methylithium und Wasser

Zu einer Lösung von 100 mg (ca. 0.4 mMol) *cis*- $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3^4$

in 2 ml Äther wurden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren langsam 0.2 mMol LiCH_3 in Äther zugetropft. Nach 30 Min. bei Raumtemperatur wurden 2 ml H_2O zugegeben. Die Ätherphase wurde abgetrennt und der Äther abgezogen. Nach Chromatographie des Rückstandes in Benzol wurde die Ausgangsverbindung zurückerhalten.

(e) Umsetzung von $[\text{cis}-(N\text{-Methylamino)methylcarben}]\text{pentacarbonylchrom}(0)$ mit Methylithium und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat

Wie unter (d) wurde aus 200 mg (ca. 0.8 mMol) $\text{cis}-(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3^4$ und 0.4 mMol LiCH_3 eine Lösung des Komplexanions bereitet. Nach 30 Min. wurden 200 mg (1.4 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ zugegeben. Nach Abziehen des Äthers wurde der Rückstand in Benzol chromatographiert. Die erhaltene Mischung enthielt $(\text{CO})_5\text{-CrC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und Ausgangsmaterial.

(f) Umsetzung von $[(\text{Amino)methylcarben}]\text{pentacarbonylchrom}(0)$ mit Lithiummethyl und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat

235 mg (1 mMol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ (siehe Ref. 43) wurden in 2 ml Äther gelöst und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren langsam mit 0.9 mMol LiCH_3 in Äther versetzt. Dann wurde $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ (250 mg, 1.7 mMol) zugegeben und weitere 30 Min. unter Eiskühlung gerührt. Nach Abziehen des Äthers wurde der Rückstand in Benzol chromatographiert. Wir erhielten eine Mischung von $\text{cis}-(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{-NHCH}_3$ und Ausgangsverbindung.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. C. G. KREITER für wertvolle Diskussionen.

LITERATUR

- 1 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 387.
- 2 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 3 R. AUMANN UND E. O. FISCHER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 900.
- 4 U. KLABUNDE, Dissertation, Northwestern University, Evanston, Ill. 1967.
- 5 P. E. BAIKIE, E. O. FISCHER UND O. S. MILLS, *Chem. Commun.*, (1967) 1199.
- 6 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P1.
- 7 R. H. BARKER UND G. J. BONDREAUX, *Spectrochim. Acta, Part. A*, 23 (1967) 727.
- 8 S. MIZUSHIMA, T. SIMANOUTI, S. NAGAKURA, K. KURATANI, M. TSUBOI, H. BABA UND O. FUJIOKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3490.
- 9 S. MIZUSHIMA, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Academic Press, New York, 1954, S. 118.
- 10 M. KIMURA UND M. AOKI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 26 (1953) 429.
- 11 D. Y. CURTIN UND J. W. HAUSSEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3474.
- 12 D. Y. CURTIN UND C. G. MCCARTY, *Tetrahedron Lett.*, (1962) 1269.
- 13 S. ANDREADES, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4163.
- 14 D. Y. CURTIN, E. J. GRUBBS UND C. G. MCCARTY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2775.
- 15 D. WURMB-GERLICH, F. VÖGTLE, A. MANNSCHRECK UND H. A. STAAB, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 708 (1967) 36.
- 16 F. VÖGTLE, A. MANNSCHRECK UND H. A. STAAB, *Justus Liebig's Ann. Chem.*, 708 (1967) 51.
- 17 G. W. KOEPL, D. S. SAGATYS, G. S. KRISHNAMURTHY UND S. I. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3396.
- 18 E. HASELBACH UND E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 16.

- 19 D. Y. CURTIN UND J. W. CRUMP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1922.
- 20 S. I. MILLER UND W. G. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 6313.
- 21 D. H. HUNTER UND D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5478.
- 22 P. LAZLO, in J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE, (Eds.), *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Band III, Pergamon Press, Oxford, 1967, S. 231.
- 23 J. V. HATTON UND R. E. RICHARDS, *Mol. Phys.*, 3 (1960) 253.
- 24 J. V. HATTON UND R. E. RICHARDS, *Mol. Phys.*, 5 (1962) 139.
- 25 W. G. SCHNEIDER, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 2653.
- 26 J. V. HATTON UND W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 1283.
- 27 A. A. SANDOVAL UND M. W. HANNA, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1203.
- 28 J. RONAYNE UND D. H. WILLIAMS, *Chem. Commun.*, (1966) 712.
- 29 R. RADEGLIA UND S. DÄHNE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70 (1966) 745.
- 30 J. RONAYNE UND D. H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc., B*, (1967) 540.
- 31 R. RADEGLIA, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71 (1967) 1145.
- 32 L. A. LAPLANCHE UND M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3728.
- 33 R. M. MORIARTY, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1296.
- 34 L. A. LAPLANCHE UND M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 337.
- 35 J. HECKL, H. WERNER UND E. O. FISCHER, *Angew. Chem.*, im Erscheinen.
- 36 C. G. KREITER, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 402.
- 37 D. Y. CURTIN UND W. J. KOEHL, JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1967.
- 38 G. KÖBRICH, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 453.
- 39 D. J. CRAM, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, S.130, 137.
- 40 E. L. ELIEL, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, übersetzt und bearbeitet von A. LÜTTRINGHAUS UND R. CRUSE, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1966, S. 459.
- 41 Ref. 39 S. 48.
- 42 G. L. CLOSS UND L. E. CLOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2022.
- 43 U. KLABUNDE UND E. O. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.

J. Organometal. Chem., 15 (1968) 147-155