

REAKTIONEN VON KOMPLEXLIGANDEN

IX *. CARBENLIGANDEN, CARBONYLLIGANDEN UND ALKINE ALS BAUSTEINE FÜR ISOCYCLISCHE UND HETEROCYCLISCHE SYSTEME

KARL HEINZ DÖTZ

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstrasse 21, 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. Mai 1977)

Summary

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium reacts with tolan on warming in *n*-heptane to give the tricarbonylchromium complexes of 3-methoxy-1,2-diphenylindene, 2-methoxy-3,4,5-triphenylfuran and 4-methoxy-2,3-diphenyl-1-naphthol. The uncoordinated isocyclic and heterocyclic compounds can also be isolated in some cases. The compounds are identified by spectroscopic methods.

Zusammenfassung

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom reagiert mit Tolan beim Erwärmen in *n*-Heptan zu den Tricarbonylchrom-Komplexen des 3-Methoxy-1,2-diphenylindens, 2-Methoxy-3,4,5-triphenylfurans und 4-Methoxy-2,3-diphenyl-1-naphthols. Daneben werden zum Teil auch die unkoordinierten Iso- und Heterocyclen isoliert. Die Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert.

Carbonyl(phenylcarben)-Komplexe des Chroms reagieren, wie vor kurzem gezeigt wurde [2–4], in Donorlösungsmitteln wie Di-*n*-alkyläthern mit verschiedenen Alkinen streng stereoselektiv zu Tricarbonyl-1-naphthol-chrom(0)-Komplexen. In Fortführung dieser Arbeiten wurde nun auch der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung untersucht.

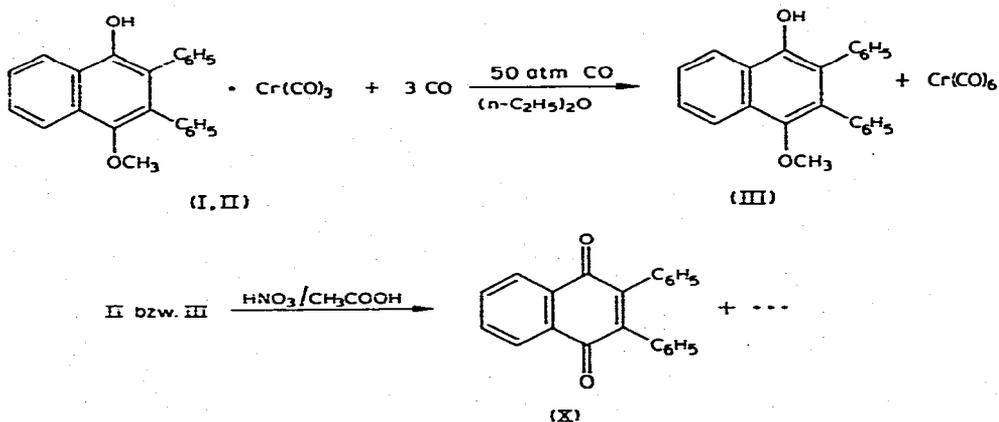
Präparative Ergebnisse

Erwärmt man eine Lösung äquimolarer Mengen von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) und Tolan in Heptan, so beobachtet man eine anfangs

* VIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

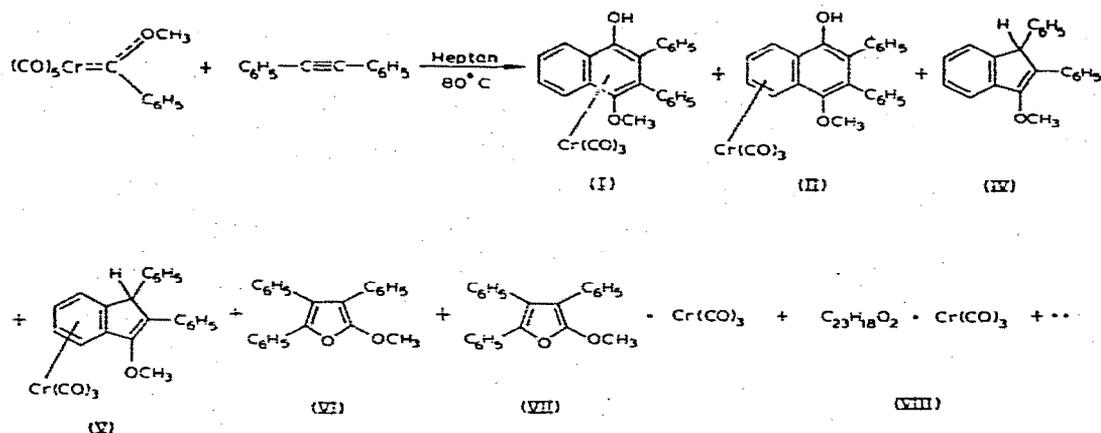
heftige, später abflauende Gasentwicklung, die somit als Mass für den Ablauf der Reaktion dienen kann. Die gaschromatographische Analyse einer nach beendeter Umsetzung dem Reaktionsgefäss entnommenen Gasprobe zeigt neben dem als Schutzgas verwendeten Stickstoff das Vorliegen von Kohlenmonoxid an. Eine quantitative CO-Bilanz wird jedoch durch das zusätzliche Auftreten von Hexacarbonylchrom erschwert.

Die Trennung des Reaktionsgemisches durch Säulenchromatographie ergibt als Hauptprodukte des Isomeren die Tricarbonyl(4-methoxy-2,3-diphenyl-1-naphthol)chroms(0) (I, II). Der 1-4 : 9-10- η -Naphtholkomplex I kann bei 70°C in Di-n-butyläther vollständig in die bindungsisomere 5-10- η -Verbindung II umgelagert werden. Zur Ermittlung der Struktur des Naphtholliganden wurde die Metall-Ring-Bindung durch Erwärmen der Komplexe in Äther unter CO-Druck bzw. durch Einwirkung von ätherischer Bromwasserstofflösung gespalten. Die Oxidation sowohl des daraus entstandenen 4-Methoxy-2,3-diphenyl-1-naphthols (III) als auch des Komplexes II mit Salpetersäure in Eisessig oder mit Bromwasser ergab 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon und bewies damit die 1,4-Stellung der Hydroxy- und Methoxygruppe am Naphthalingerüst.



Als weiteres Hauptprodukt lassen sich farblose Kristalle isolieren, deren NMR-Spektren auf 3-Methoxy-1,2-diphenylinden (IV) hindeuten. Das alternative Vorliegen des isomeren 1-Methoxy-2,3-diphenylindens, das sich unter Basenkatalyse zu IV umlagern sollte [5], wird dadurch unwahrscheinlich, dass das Reaktionsprodukt in Methylenechlorid in Gegenwart von Triäthylamin selbst nach 15-stündigem Erwärmen unter Rückfluss unverändert bleibt. Der NMR-spektroskopische Strukturvorschlag wurde schliesslich endgültig gesichert, als sich das unter gleichen Bedingungen aus Pentacarbonyl(äthoxyphenylcarben)chrom(0) und Tolan dargestellte homologe Äthoxyindenderivat als identisch mit dem unabhängig aus 3-Äthoxy-1,2,3-triphenylcyclopropen zugänglichen 3-Äthoxy-1,2-diphenylinden [6,7] erwies. Neben der Methoxyindenverbindung IV lässt sich in geringer Menge auch ihr Tricarbonylchrom-Komplex V isolieren, der spektroskopisch und durch Elementaranalyse gesichert wurde.

Unter den Nebenprodukten befinden sich farblose Kristalle, die durch Vergleich mit einer authentischen Probe [8] als 2-Methoxy-3,4,5-triphenylfuran

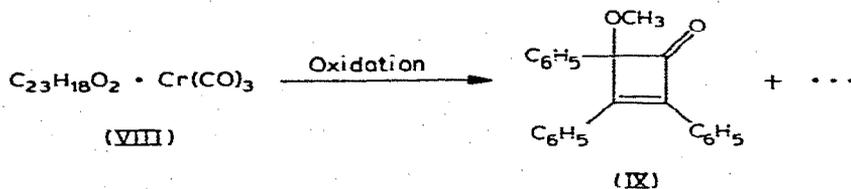


SCHEMA 1

(VI) identifiziert wurden. Darüber hinaus ist auch noch dessen Tricarbonylchrom-Komplex VII entstanden, der spektroskopisch sowie durch Zersetzung zum Furanderivat und Hexacarbonylchrom gesichert wurde.

Schliesslich erhält man durch Elution der Säule mit Äther ein tiefrot gefärbtes Öl VIII, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Spektroskopische Untersuchungen lassen auf einen Komplex der Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ schließen. Daraus ist zu folgern, dass die Verbindung neben der Tricarbonylchrom-Einheit die Bausteine eines Carben- und Carbonylliganden sowie eines Tolanmoleküls enthält.

Der oxidative Abbau von VIII mit Ammoniumcer(IV)-nitrat oder mit Salpetersäure in Eisessig ergibt hellgelbe Kristalle, die analytisch und spektroskopisch als 4-Methoxy-1,2,4-triphenylcyclobuten-(1)-on-(3) (IX) identifiziert wurden:



Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Anzahl, Lage und Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden zeigen für die Komplexe I, II, V, VII und VIII eine Tricarbonylchrom-Struktur an. Bemerkenswerterweise sind die Banden bei Vorliegen einer an das Metall koordinierten persubstituierten Naphthalinhälfte (in I) gegenüber II und V deutlich nach längeren Wellen verschoben. Daraus ist für den Naphtholliganden in I ein grösseres Donor-Akzeptor-Verhältnis zu folgern.

Über die für einen Tricarbonylrest charakteristischen Absorptionen hinaus weist der Komplex VIII noch eine weitere intensive Bande bei 1754 cm^{-1} auf.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONSBANDEN VON I–V UND VII–IX (in cm^{-1})

	$\nu(\text{OH})^a$	$\nu(\text{CO})^b$		$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{COC})^a$
I	3510m	1953s	1887s	1869s	1068m ^c
II	3508m	1963s	1896s	1885s	1073m ^d
III	3500m				1073m ^c
IV					1068m
V		1964s	1899s	1889s	
VII		1964s		1890vs ^d	
VIII		1980s ^c		1910vs ^d	1754s ^b
IX					1758s ^e

^a KBr-Pressling. ^b In Schwefelkohlenstoff. ^c Schulter. ^d Breit. ^e In Tetrachlorkohlenstoff.

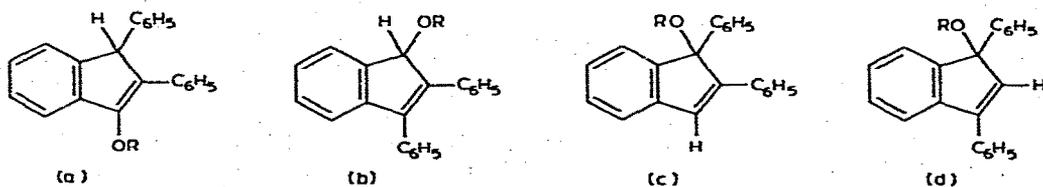
Sie bleibt auch nach der Oxidation zur Verbindung IX erhalten. Dies lässt ein cyclisches Keton vermuten, das unter beträchtlicher Ringspannung steht [9]. Während das Oxidationsprodukt IX durch analytische sowie zusätzliche NMR- und massenspektrometrische Daten eindeutig als Cyclobutenonderivat identifiziert wurde, muss für den Komplex VIII eine Metall-Acyl-Struktur in Betracht gezogen werden.

Die charakteristischen Absorptionsbanden der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der Naphtholkomplexe geben Aufschluss darüber, wie der aromatische Ligand an das Metall koordiniert ist. Im ^1H -NMR-Spektrum von II beobachtet man für die Wasserstoffatome der unsubstituierten Naphthalinhälfte eine beträchtliche, für Aromatenkomplexe charakteristische Abschirmung. Dadurch ist die Verbindung als 5–10- η -Naphtholkomplex identifiziert. Demgegenüber weist das Isomere I, dessen ^1H -NMR-Spektrum weitgehend dem des freien Liganden III entspricht, Signale aromatischer Protonen ausschliesslich im Bereich von δ 7.1–8.2 ppm auf, was eine Koordination über den persubstituierten Naphthalinring vermuten lässt. Diese Zuordnung wird durch die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt. So zeigt die Verbindung I im Gegensatz zu II eine starke Abschirmung der Ringkohlenstoffatome C_1 – C_4 und ist deshalb als 1–4 : 9–10- η -Naphtholkomplex zu formulieren.

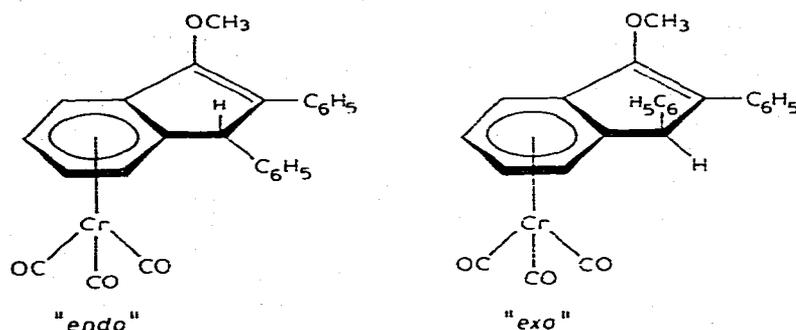
Für Methoxydiphenylinden (IV) ($\text{R} = \text{OCH}_3$) sind vier Isomere in Betracht zu ziehen:



Ihre NMR-Spektren unterscheiden sich insbesondere in der chemischen Verschiebung des Allyl- bzw. Vinylwasserstoffatoms. Das Signal dieses Protons wird

beim Isomeren (a) gegenüber (b), (c) und (d) bei deutlich höherem Feld gefunden [7,10]. Diese Überlegung macht für die Verbindung IV das Vorliegen eines 3-Methoxy-1,2-diphenylindens [(a), R = OCH₃] wahrscheinlich, zumal im ¹³C-NMR-Spektrum ein Signal für ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom beobachtet wird, das ein Wasserstoffatom trägt. Dieser Strukturvorschlag wurde endgültig durch den Vergleich des aus Pentacarbonyl(äthoxyphenylcarben)chrom(0) und Tolan dargestellten homologen Äthoxyindenderivats [(a), R = OC₂H₅] mit einer authentischen Probe des 3-Äthoxy-1,2-diphenylindens [6,7] gesichert.

Die NMR-Spektren des Tricarbonylchrom-Komplexes V zeigen eine Koordination des Indengerüsts über den Sechsring an das Metall an. So erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum die Resonanzabsorptionen eines ABCD-Systems aromatischer Protonen nach höherem Feld verschoben. Daneben wird im ¹³C-NMR-Spektrum für die Signale der Kohlenstoffatome C₄–C₇ sowie C_{3a} und C_{7a} eine für Tricarbonylchrom-Komplexe von Inden [11] und Indenderivaten [12,13] charakteristische Hochfeldverschiebung beobachtet. Für das Kohlenstoffatom C₁ bzw. für das daran gebundene Wasserstoffatom findet man jeweils zwei Signale von annähernd gleicher Intensität. Dies weist auf das Vorliegen eines "endo"- und eines "exo"-Isomers im ungefähren Verhältnis 1 : 1 hin:



Für Indan und sein 1-Methylderivat ist schon früher in ihren Tricarbonylchrom-Komplexen ein selektiver basenkatalysierter Wasserstoff–Deuterium-Austausch für diejenigen Benzylprotonen gefunden worden, die "anti"-ständig, d.h. auf der dem Metallcarbonylrest abgewandten Seite des Fünfrings angeordnet sind [14]. Wurde jedoch die Verbindung V einer Lösung von Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid-*d*₆ ausgesetzt, so trat nach einer sofortigen Farbvertiefung Zersetzung ein.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des 2-Methoxy-3,4,5-triphenylfurans (VI) und seines Tricarbonylchrom-Komplexes VII schliesst bei letzterem eine Koordination über den Furanring an das Metall aus. Stattdessen zeigt die Hochfeldverschiebung eines fünf Protonen entsprechenden Multipletts die Komplexierung des Liganden über einen Phenylsubstituenten an.

Interessanterweise sind die ¹H-NMR-Spektren des Komplexes VIII und seines Oxidationsprodukts 4-Methoxy-1,2,4-triphenylcyclobuten-(1)-on-(3) (IX) nahezu identisch. Dies lässt vermuten, dass beide Verbindungen ähnliche Strukturelemente aufweisen.

Die NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN VON I-IX (Rel. i. TMS in δ, ppm)

	π -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄	π -C ₆ H ₄	OH	CH	OCH ₃
I ^a		7.11(m, 10)	8.18(m, 2) 7.57(m, 2)		4.71(s, 1) ^c		3.24(s, 3)
II ^a		7.12(s, 5) 7.02(s, 5)		6.37(m, 2) 4.97(m, 2)	5.46(s, 1)		3.38(s, 3)
III ^b		7.07(s, 10)	8.14(m, 2) 7.45(m, 2)			^d	3.40(s, 3)
IV ^b		7.29(s, 10)	7.80(m, 2) 7.40(m, 2)			5.12(s, 1)	4.04(s, 3)
V ^b		7.70(m, 2) 7.40(m, 8)		5.95(m, 2) 5.30(m, 2)		6.28(s) 6.17(s) ⁽¹⁾	4.09(s, 3)
VI ^b		7.37(s, 5) 7.32(m, 5) 7.18(s, 5)					4.10(s, 3)
VII ^b	5.50(m, 5)	7.53(s, 5) 7.21(s, 5)					4.29(s, 3)
VIII ^b		7.91(m, 5) 7.64(m, 10)					3.59(s, 3)
IX ^b		7.86(m, 5) 7.60(m, 10)					3.53(s, 3)

^a In Benzol-d₆, ^b In Aceton-d₆, ^c Breit, ^d Nicht genau zuzuordnen.

TABELLE 3

¹³C-{¹H}-NMR-SPEKTREN VON I-IV (rel. i. TMS in δ, ppm)

	I ^a	II ^b	IV ^d	V ^d
CO	233.9	232.8	CO	234.6
C ₁ -C ₄	98.5 95.8 93.3 86.9	126.3-135.9	C ₁	59.6
C ₆ H ₅	} 124.6-133.8		C ₂ , C ₃	157.1
			C ₁ (C ₆ H ₅)	148.3
C ₅ -C ₈	98.1 92.0 86.2		142.6 140.8 135.9	153.2 141.2 137.7 136.5
		^c	C _{3a} , C _{7a}	^c
C ₉ , C ₁₀	107.6 104.1	^c	C ₆ H ₅	116.5 114.5
OCH ₃	64.2	60.7	(o,m,p)	122.6-133.3
			C ₄ -C ₇	97.3 95.7 86.7 82.0
			OCH ₃	54.2 51.8

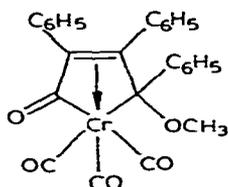
^a In Methylenchlorid-d₂, ^b In Benzol-d₆, ^c Nicht mit Sicherheit zuzuordnen, ^d In Aceton-d₆.

Diskussion der Ergebnisse

Während in Donorlösungsmitteln (Äthern) Carbonyl(phenylcarben)chrom-Komplexe mit Alkinen glatt zu Naphtholkomplexen reagieren, wird in Heptan die Produktpalette wesentlich erweitert. Dies zeigt eine Abnahme der Selektivität in inerten Lösungsmitteln an.

Eine Schlüsselstellung unter den Reaktionsprodukten kommt dem Tricarbonyl-Komplex VIII zu. Ergänzende Versuche ergaben, dass diese Verbindung sowohl in Heptan als auch in Di-n-butyläther bei 3-stündigem Erwärmen auf 100°C unverändert bleibt. Daraus kann gefolgert werden, dass VIII unter den Reaktionsbedingungen der Umsetzung der Carbenkomplexe mit Alkinen nicht als Zwischenprodukt bei der Synthese der Naphthol- und Indenkomplexe I, II und V anzusehen ist. Wurde dagegen eine ätherische Lösung von VIII 100 Stunden bei 100°C einem CO-Druck von 50 atm ausgesetzt, konnte bei der Aufarbeitung des Naphtholderivat III in einer Ausbeute von 30% isoliert werden.

Weitere Aufschlüsse über die Struktur des Komplexes VIII liefern seine Oxi-dationsprodukte. Neben dem Cyclobutenon IX entstand in geringer Menge auch 5-Methoxy-3,4,5-triphenylfuranon-(2) [8]. Daraus wird in Verbindung mit den spektroskopischen Daten für VIII ein Chromacyclopentenon-Derivat A wahr-scheinlich.



(A)

Von Arylcyclopropenen ist bekannt, dass sie thermisch in weniger gespannte Ringsysteme wie z.B. Inden umgelagert werden können [15,16]. Ebenso wurde die Ringerweiterung von Cyclopropenylketonen zu Furanderivaten in Gegen-wart von Übergangsmetallverbindungen beschrieben [17]. Davon ausgehend könnte vermutet werden, dass auch bei der Umsetzung des Methoxyphenylcarben-Komplexes mit Tolan nach Art einer [2 + 1]-Cycloaddition 3-Methoxy-1,2,3-triphenylcyclopropen als Zwischenprodukt auftritt. Allerdings wurden bisher bei Carbenübertragungsreaktionen mit Carbenkomplexen noch keine Hinweise für das Auftreten "freier" Carbene gefunden. Vielmehr war stets das Metall am produktbestimmenden Schritt beteiligt [18–20]. In diesem Zusammenhang verdient auch der Befund Beachtung, dass die Umsetzung des Carbenkomplexes mit Tolan durch die Gegenwart von 50 atm Kohlenmonoxid, das bereits früher bei der Übertragung von Carbenliganden Verwendung fand [19,21], vollständig unterdrückt wird. Dies lässt sich am besten mit der Substitution eines CO-Liganden durch das Alkin in einem den weiteren Reaktionsschritten vorgelagerten Gleichgewicht erklären.

Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden, soweit Metallkomplexe vorlagen, unter N₂-Schutz mit getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur chromatogra-phischen Trennung der Reaktionsprodukte wurden Adsorbentien der Fa. Merck, Darmstadt, verwendet.

TABELLE 4

ANALYTISCHE DATEN VON I-X

	Schmp. (°C)	Ausbeute (% bez. auf I)	Summenformel	Mol.-Masse (ref. (ber.))	Analysenwerte (ref. (ber.)) (%)			
					C	H	Cr	O
I	166 (Zem.)	20	Cr ₂ 6H ₁₈ O ₅	462 ^d (462,4)	67,46 (67,53)	4,08 (3,92)	11,17 (11,25)	17,50 (17,30)
II	162 (Zem.)	18	Cr ₂ 6H ₁₈ O ₅	462 ^d (462,4)	67,63 (67,53)	3,98 (3,92)	11,05 (11,25)	17,50 ^c (17,30)
III	160	80 ^b	C ₂₃ H ₁₈ O ₂	326 ^d (326,4)	84,78 (84,64)	5,65 (5,56)		9,70 (9,80)
IV	97	26	C ₂₂ H ₁₈ O	298 ^d (298,4)	88,70 (88,60)	6,25 (6,04)		
V	164	4	Cr ₂ 5H ₁₈ O ₄	434 ^d (434,4)	69,16 (69,12)	4,29 (4,18)	11,77 (11,97)	
VI	161	10	C ₂₃ H ₁₈ O ₂	326 ^d (326,4)				
VII ^d		2	Cr ₂ 6H ₁₈ O ₅	462 ^d				
VIII	^e	5	Cr ₂ 8H ₁₈ O ₅	(462,4)				
IX	110	85 ^f	C ₂₃ H ₁₈ O ₂	326 ^d (326,4)	83,92 (84,64)	5,74 (5,66)		
X	141	65	C ₂₃ H ₁₄ O ₂	310 ^d (310,3)	85,08 (85,14)	4,56 (4,55)		10,50 (10,31)

^a Massenspektrometrisch, ^b Bez. auf I und II, ^c Loc. cit. [8], ^d Analytische Charakterisierung durch geringe Ausbeute verhindert, ^e Ölig, ^f Nicht analysiert
isolierbar, ^g Bez. auf VIII.

1. Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) mit Tolan

Eine Lösung von 2.03 g (6.5 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) und 1.15 g (6.5 mmol) Tolan in 20 ml Heptan wird 30 min auf 80°C erwärmt, wobei eine anfangs heftige, später nachlassende Gasentwicklung beobachtet wird. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel zunächst mit Benzol/Pentan (1 : 1). Nach der Isolierung des Furanderivats VI eluiert man mit Benzol/Pentan (2 : 1) der Reihe nach die Verbindungen IV, VII, V sowie ein Gemisch von I und II, dessen Trennung durch eine erneute Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) mit Methylenchlorid/Pentan (1 : 1) und Tetrahydrofuran erfolgt. Schliesslich wird mit Tetrahydrofuran der Komplex VIII eluiert.

2. Isomerisierung von Tricarbonyl[1-4 : 9-10-η-(4-methoxy-2,3-diphenyl-1-naphthol)]chrom(0)

Eine Lösung von 1 mmol I in 3 ml Di-n-butyläther wird 3 h auf 70°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie an Aluminiumoxid mit Methylenchlorid/Pentan (1 : 1) werden 0.9 mmol II erhalten.

3. Abspaltung des Naphtholliganden aus Tricarbonyl(4-methoxy-2,3-diphenyl-1-naphthol)chrom(0)

Ein Gemisch von 0.3 g (0.65 mmol) der Naphtholkomplexe I und II wird in 10 ml Äther gelöst und 72 h unter 50 atm CO bei 70°C in einem Stahlautoklaven gerührt. Nach dem Abkühlen filtriert man vom entstandene Cr(CO)₆ ab, zieht das Filtrat zur Trockne ab und kristallisiert zweimal aus Hexan um.

Die Abspaltung des Naphtholliganden gelingt, allerdings in schlechterer Ausbeute, auch in einer gesättigten ätherischen Bromwasserstofflösung.

4. Oxidation des Naphtholkomplexes II bzw. Naphthols III

Eine Lösung von 0.5 mmol des Naphtholkomplexes II bzw. des Naphthols III in 10 ml Eisessig wird tropfenweise mit 0.4 ml konz. Salpetersäure versetzt. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wird noch 30 min gerührt, mit Wasser verdünnt und mehrmals ausgeäthert. Die Ätherextrakte werden mit Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschliessend auf 2 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 10 ml Pentan kristallisiert bei -30°C 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon aus.

Die Oxidation des Naphthols III mit Bromwasser ergibt eine geringere Ausbeute an Chinon.

5. Oxidation des Komplexes VIII

Zu einer Lösung von 0.1 mmol VIII in 5 ml Aceton gibt man portionsweise (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, bis ein Farbumschlag nach grün erfolgt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand an Aluminiumoxid mit Äther und eluiert in einer gelben Zone das Cyclobutenon IX. Daneben fällt noch 5-Methoxy-3,4,5-triphenylfuranon-(2) an.

Die Oxidation mit Salpetersäure in Eisessig, wie unter 4. beschrieben, führt zum gleichen Ergebnis.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für seine Unterstützung mit wertvollen Institutsmitteln sowie Herrn Wiss. Rat Dr. C.G. Kreiter und Herrn Dr. F.R. Kreissl für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, bin ich für Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

Literatur

- 1 K.H. Dötz und I. Pruskil, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 115.
- 2 K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 644.
- 3 K.H. Dötz, R. Dietz, A. v. Imhof, H. Lorenz und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2033.
- 4 K.H. Dötz und R. Dietz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1555.
- 5 J. Schneider, E.L. Evans und R.I. Fryer, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 2604.
- 6 A.S. Monahan, J.D. Freilich und J.-J. Fong, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1865.
- 7 J.D. Freilich, Dissertation Ph. D., The University of Connecticut, 1973; *Diss. Abstr. Int. B*, 33 (1973) 4726.
- 8 G. Rio und J.-C. Hardy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3572.
- 9 L.J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1966.
- 10 J. Ficini und J.Cl. Depezay, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4795.
- 11 F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 570.
- 12 E.W. Randall, E. Rosenberg und L. Milone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1672.
- 13 D.J. Thoennes und Ch.L. Wilkins, *J. Magn. Reson.*, 13 (1974) 18.
- 14 W.S. Trahanovsky und R.J. Card, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2897.
- 15 R. Breslow in P. de Mayo (Ed.), *Molecular Rearrangements, Part I*, Interscience Publishers, New York-London, 1963.
- 16 M. Battiste, B. Halton und R.H. Grubbs, *Chem. Commun.*, (1967) 907.
- 17 M.I. Komendantov, T.S. Smirnova und I.A.D'yakonov, *Z. Org. Khim.*, 3 (1967) 1903; *J. Org. Chem. USSR*, 3 (1967) 1858.
- 18 K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1356.
- 19 E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3966.
- 20 M.D. Cooke und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 279.
- 21 B. Dorrer und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2683.