

ALLYLBORONSÄUREESTER AUS ALLYLZINN-VERBINDUNGEN

REINHARD W. HOFFMANN*, GISO FEUSSNER, HANS-JAOCHIM ZEISS und SABINE SCHULZ

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, Postfach 1929, D-3550 Marburg a.d. Lahn (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. August 1979)

Summary

Allylboronic esters are obtained in good yield by the reaction of allyltrialkyltin derivatives with 2-chloro-1,3,2-dioxaborolane. In the case of tributylprenyltin, 4(*S*)-7-triethylstannyl-*p*-menthene and tri-*n*-butylcrotyltin the boron/tin-exchange leads to allylboronates without apparent allyl inversion.

Zusammenfassung

Allylboronsäureester werden in guten Ausbeuten durch die Umsetzung von Allyl-trialkyl-zinn-Derivaten (VI) mit 2-Chlor-1,3,2-dioxaborolan (VII) erhalten. Im Fall von XI, XIII und XVI führt der Bor/Zinn-Austausch zu Allylboronaten ohne ersichtliche Allyl-Inversion.

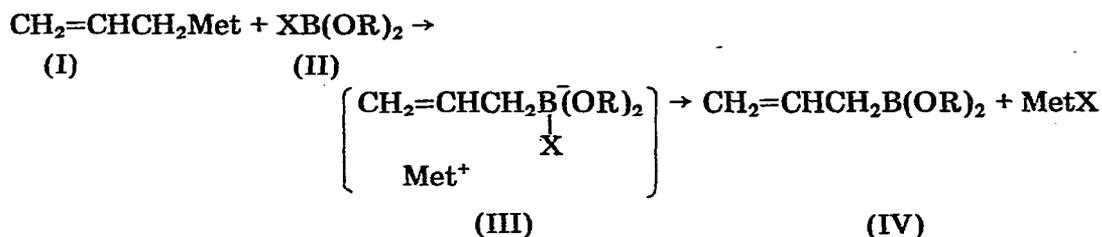
Einleitung

Allylboronsäureester [1] addieren wie andere Allylmetallverbindungen [2] in hohen Ausbeuten an Aldehyde. Die Reaktion verläuft im Gegensatz zu Allylsilizium-Verbindungen [3] ohne Lewis-Säure-Katalyse ab. Die Reaktionstemperaturen bei der Umsetzung der Allylboronsäureester sind niedriger als bei der entsprechenden Addition von Allylzinn-Verbindungen [4] an Aldehyde. Darüberhinaus lässt sich die Reaktion der Allylboronsäureester chiral modifizieren [5], wodurch Homoallylalkohole in hohen optischen Ausbeuten zugänglich werden. Deshalb sind Allylboronsäureester wertvolle Synthesebausteine.



z. B. Met = R_3Si , R_3Sn , $(\text{RO})_2\text{B}$

Allylboronsäureester IV wurden bisher aus Triallylboran und Alkoholen [1], oder durch Umsetzung von Allylmetallverbindungen (I) mit Borsäureestern (IIa) oder Halogendialkoxyboranen (IIb) gewonnen [6,7,8].



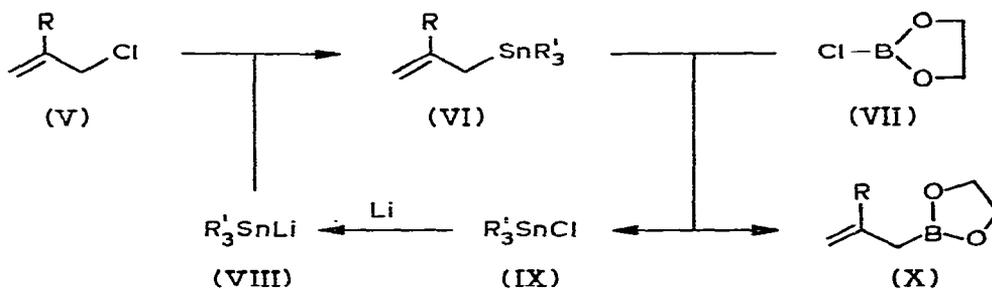
(Met = Zn, Mg, Al, K; (a) X = RO; (b) X = Halogen)

Dabei lassen die Ausbeuten oft zu wünschen übrig, da das entstandene IV mit I zu Diallylborinsäureestern weiter reagieren kann. Dies wird durch einen Halogen-Alkoxy-Austausch zwischen IIb und IV noch begünstigt. Bessere Ausbeuten liessen sich dadurch erzielen, dass die Bildung und die Zersetzung des At-Komplexes III getrennt wurden [7]. In der Umsetzung von Vinylolithium-Verbindungen mit α -Brom-boronsäureestern wurde kürzlich ein weiterer Zugang zu Allylboronsäureestern erschlossen [9].

Angesichts der zahlreichen Beispiele für einen Bor-Zinn-Austausch [10] prüften wir, ob sich die Umsetzung von Allyl-trialkyl-zinn-Verbindungen mit Halogen-dialkoxyboranen zur Darstellung von Allylboronsäureestern eignet.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Gewinnung der Allyl-trialkyl-zinn-Verbindungen (VI) kann man direkt die Allylchloride* mit den Trialkyl-zinn-lithium-Verbindungen (VIII) zur Reaktion bringen [11,12].

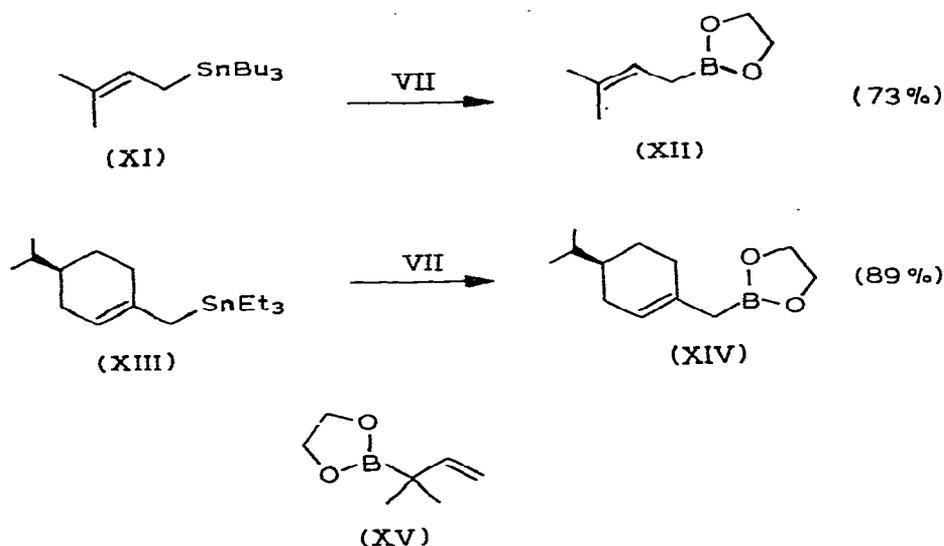


		Ausbeute %		
	R	R'		
			IX	X
a.	CH ₃	Et	93	79
b.	CH ₃	n-Bu	97	87
c.	H	n-Bu		74

* Für die Darstellung der anderen Allylmetallverbindungen I ist häufig die vorherige Umwandlung von V in die Allylbromide erforderlich.

Die gewünschte Umsetzung von VI mit 2-Chlor-1,3,2-dioxaborolan (VII) setzte bereits bei -10 bis 0°C ein und ergab die Allylboronsäureester X und die Trialkylzinnchloride IX in jeweils guten Ausbeuten. Dies ermöglicht die Rückführung der Zinnorganischen Verbindung, denn die Trialkylzinnchloride lassen sich mit Lithium wieder zu VIII umsetzen [13], so dass zur Kupplung von V und VII im Wesentlichen nur Lithium verbraucht wurde. Verluste traten allerdings bei der Umwandlung IX \rightarrow VIII auf. Zwar kann man die Trialkyl-zinn-lithium-Verbindung VIII in höheren Ausbeuten [14] aus Hexabutyldistannan oder Tributylzinnhydrid gewinnen; diese weiteren Stufen zwischen IX und VIII machen aber die Rückführung der zinnorganischen Verbindung nicht effizienter.

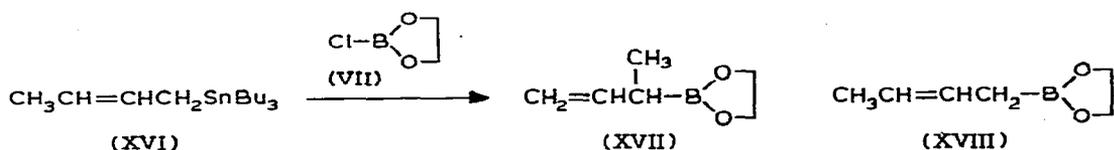
Die hier gefundene Darstellung von Allylboronsäureestern erlaubt strukturelle Variation im Allylteil, wie nachstehende Beispiele verdeutlichen:



Da normalerweise die Umsetzung von Allylzinn-Verbindungen mit Elektrophilen unter "Allylumkehr" abläuft [15], überrascht der "Allylerhalt" bei den hier untersuchten Reaktionen. Man muss aber berücksichtigen, dass eine Allylverschiebung einer Dialkoxyborylgruppe zum stabileren Isomeren bei Allylboronsäureestern bereits bei Raumtemperatur einsetzen kann [7,8] und schon durch schwache Lewis-Säuren katalysiert wird [7,16]. Insofern ist es durchaus denkbar, dass der Bor-Zinn-Austausch unter Allylumkehr abläuft, z.B. von XI zu XV, das erst nachträglich zu XII isomerisiert wird.

Aufschlussreich ist dabei das Verhalten der Crotyl-zinn-Verbindung XVI. Sie lieferte stets ein Gemisch des linearen XVIII und verzweigten XVII Boronesters, sofern ein Überschuss an VII vermieden wurde. Das Produktverhältnis war dabei in nicht durchschaubarer Weise von der Polarität des Solvens und vom Salzzusatz abhängig.

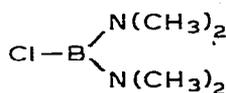
Dabei entspricht das *E/Z*-Verhältnis im Produkt XVIII dem der eingesetzten Zinnverbindung XVI woraus man schliessen darf, dass XVIII nicht durch nachträgliche Isomerisierung von XVII entstanden ist. Diese lässt sich durch überschüssiges VII erreichen, aber nicht durch Tributylzinnchlorid. Führte man die Umsetzung von XVI mit überschüssigem VII in Methylenchlorid aus, so erhielt man nur



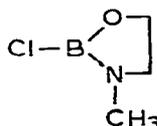
$E/Z = 90/10$

CH_2Cl_2	79%	22	/	78	$E/Z = 83/17$
1/1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$	10%	46	/	54	
2/3 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$	79%	49	/	51	$E/Z = 84/16$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}/\text{LiClO}_4$	18%	64	/	36	
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$	40%	84	/	16	
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$	40%	90	/	10	

XVIII, das allerdings jetzt ein E/Z -Verhältnis aufweist, das sich der Gleichgewichtslage von 65/35 annähert.

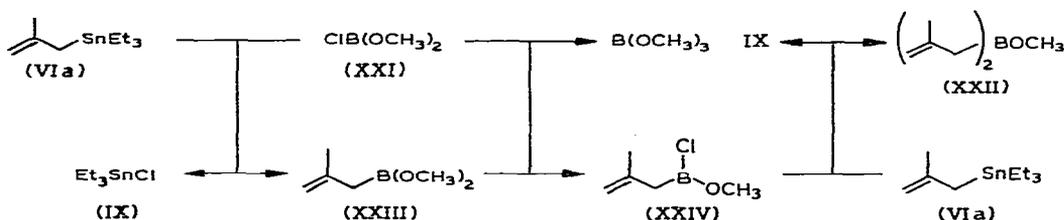


(XIX)



(XX)

Die Zahl der zur Darstellung von Allylboronsäureestern einsetzbaren Bor-Halogen-Verbindungen ist eingeschränkt: So trat z.B. bis 80°C keine Reaktion von XVI mit XIX oder XX ein. Die Umsetzung von VIa mit Chlordimethoxyboran (XXI) führte nicht zu einheitlichen XXIII sondern ergab ein Gemisch aus XXIII und XXII.



Auch bei der Umsetzung von XVI mit XXI wurde der Dicrotylborinsäureester als Hauptprodukt gebildet.

Da auf anderem Wege hergestelltes XXIII [17], z.B. bei der Destillation nicht disproportionierte, dürfte die Bildung von XXII auf einem Halogen-Methoxyl-Austausch zwischen XXIII und XXI zu XXIV zurückzuführen sein. Dieser störende Austausch ist bei den 1,3,2-Dioxaborolanen (X) erschwert, so dass VII die ideale Komponente für die Umsetzung mit den Allyl-Zinn-Verbindungen darstellt, denn andere cyclische Esterchloride der Borsäure sind schwieriger zugänglich und wenig beständig [18].

Experimentelles

Alle Reaktionen mit Bor- und Zinn-Verbindungen wurden unter trockenem sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführt. Massenspektren: MAT CH 7 und MAT

711; IR-Spektren: Perkin—Elmer 457; $^1\text{H-NMR}$ Varian T 60; $^{13}\text{C-NMR}$ Varian CFT 20.

(1) Triethyl-methallyl-zinn (VIa)

(a) Darstellung analog [19]. 19.4 (0.8 mol) Magnesiumspäne wurden in 250 ml wasserfreiem THF mit 0.5—1.0 g Methallylchlorid zur Reaktion gebracht. Zu der siedenden Lösung wurden dann innerhalb von 3 h eine Lösung von 28.9 g (0.32 mol) Methallylchlorid und 52.1 g (0.2 mol) Triethylzinnchlorid in 200 ml wasserfreiem THF zugetropft. Nach weiteren 10 h Erhitzen am Rückfluss wurde die abgekühlte Lösung vorsichtig mit einer wässrigen Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 500 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über Na_2SO_4 wurde durch Fraktionierung bei $90^\circ\text{C}/13$ Torr [20] 29.6 g (57%) VIa erhalten.

(b) Darstellung analog [12]. Eine Lösung von 48.2 g (0.2 mol) Triethylzinnchlorid in 150 ml wasserfreiem THF wurden so zu einer gekühlten Suspension von 11.1 g (1.6 mol) Lithium-Schnitzeln in 150 ml wasserfreiem THF gegeben, dass die Temperatur unter 5°C blieb. Man liess über 3 h auf Raumtemperatur kommen, filtrierte über Glaswolle und tropfte innerhalb von 1.5 h eine Lösung von 18.9 g (0.2 mol) Methallylchlorid in 150 ml wasserfreiem THF so zu, dass die Temperatur nicht über 0°C stieg. Nach Aufarbeitung wie unter 1a erhielt man 36.6 g (70%) VIa.

(2) 2-(2-Methyl-2-propenyl)-1,3,2-dioxaborolan (Xa)

4.8 g (45 mmol) 2-Chlor-1,3,2-dioxaborolan [21] in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden während 20 Min. bei -10°C tropfenweise mit einer Lösung von 11.7 g (45 mmol) Triethyl-methallyl-zinn (VIa) versetzt. Nach langsamen Auftauen wurde i. Vak. fraktioniert: 4.5 g (79%) Xa vom Sdp. $53^\circ\text{C}/13$ Torr und 10.1 g (93%) Triethylzinnchlorid (IXa) vom Sdp. $90^\circ\text{C}/13$ Torr.

Xa: IR (KBr): 3075, 2975, 2910, 1645, 1485, 1400, 1375, 1330, 1280, 1235, 1175, 1100, 950, 880, 735, 615 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.80 (s, CH_3), 1.82 (s, CH_2), 4.27 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.76 (s, $\text{CH}_2=$) ppm. Massenspektrum: m/e 126 (M^+). Gef.: C, 57.37; H, 8.78. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BO}_2$ (126.0) ber.: C, 57.21; H, 8.80%.

Zum Vergleich wurde Xa in folgender Weise hergestellt: 9.4 g (50 mmol) Trimethallylboran [22] wurden unter Kühlen tropfenweise mit 3.3 g (50 mmol) Ethylenglykol versetzt. Unter Rühren wurde langsam auf 80°C erwärmt, bis die starke Gasentwicklung abgeklungen war. Fraktionierung i. Vak. ergab 4.7 g (71%) Xa vom Sdp. $45^\circ\text{C}/9$ Torr.

(3) Tributyl-methallyl-zinn (VIb)

Wie unter 1b aus 13.4 g (1.93 mol) Lithium, 61.1 g (0.2 mol) Tributylzinnchlorid und 18.9 g (0.2 mol) Methallylchlorid: 48.1 g (70%) vom Sdp. $78-81^\circ\text{C}/0.01$ Torr [20].

(4) 2-(2-Methyl-2-propenyl)-1,3,2-dioxaborolan (Xa) aus VIb

Umsetzung wie unter 2: 97% Tributylzinnchlorid und 87% Xa.

(5) 2-Allyl-1,3,2-dioxaborolan (Xc)

Allyl-tributylzinn (VIc) wurde wie unter 1b dargestellt (54%) und wie unter 2 mit VII umgesetzt: 74% Xc vom Sdp. 33–34°C/10 Torr.

IR (KBr): 3070, 2970, 2910, 1633, 1520, 1480, 1425–1320, 1240, 1175, 1015, 995, 950, 927, 908, 828, 680, 580 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.57 (d, *J* 6 Hz, CH₂), 4.2 (s, OCH₂CH₂O), 4.8–5.1 (m, CH₂=), 5.53–6.23 (m, CH) ppm. Massen-Spektrum: *m/e* 112 (M⁺). Gef.: C, 53.52; H, 8.18. C₅H₉BO₂ (111.9) ber.: C, 53.65; H, 8.10%.

(6) Tributyl-prenyl-zinn (XI)

Aus Prenylchlorid und Tributylzinnlithium wie unter 1b: 56% vom Sdp. 90°C/2 × 10⁻³ Torr.

IR (KBr): 2840–2960, 2720, 1660, 1460, 1415, 1375, 1355, 1340, 1290, 1250, 1225, 1180, 1120, 1070, 1045, 1020, 1000, 960, 870, 845, 800, 770, 745, 705, 690, 665, 600, 500 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.35–2.8 (m, 35 H), 5.4 ppm (t, *J* = 9 Hz, CH). Gef.: C, 56.91; H, 10.14. C₁₇H₃₆Sn (359.2) ber.: C, 56.85; H, 10.10%.

(7) 2-Prenyl-1,3,2-dioxaborolan (XII)

Wie unter 2: 73% vom Sdp. 70–72°C/9 Torr.

IR (KBr): 2970, 2910, 2730, 1670, 1520, 1480, 1395, 1370, 1325, 1235, 1215, 1170, 1095, 1020, 947, 847, 822, 767, 675, 578, 500, 450 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.6 (s, CH₃), 1.65 (d, CH₂), 1.7 (s, CH₃), 4.28 (s, OCH₂CH₂O). 5.32 (t, *J* 8 Hz, CH) ppm. Massen-Spektrum: *m/e* 140 (M⁺). Gef.: C, 60.08; H, 9.24. C₁₇H₁₁BO₂ (140.0) ber.: C, 60.06; H, 9.36%.

(8) 4(S)-7-Triethylstannyl-p-menthen-1 (XIII)

Analog zu [23] wurden 31.75 g (223 mmol) (–)-α-Pinen, 24.12 g (116 mmol) Triethylzinnhydrid [24] und 0.82 g (5 mmol) Azobisisobutyronitril im geschlossenen Rohr 24 h auf 200°C erwärmt. Durch Fraktionierung i. Vak. isolierte man 29.04 g (73%) XIII vom Sdp. 91–92°C/2 × 10⁻³ Torr.

IR (KBr): 2950–2820, 2725, 1660, 1460, 1435, 1420, 1385, 1375, 1365, 1230, 1180, 1160, 1150, 1105, 1010, 960, 905, 855, 815, 720, 665, 510 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.1–2.3 (m, 31 H), 5.28 (m, 1 H) ppm. Gef.: C, 55.93; H, 9.31. C₁₆H₃₂Sn (343.1) ber.: C, 56.01; H, 9.40%.

(9) 2-(4(S)-1-p-menthen-7-yl)-1,3,2-dioxaborolan (XIV)

Aus XIII wurden wie unter 2: 89% XIV vom Sdp. 64–65°C/2 × 10⁻³ Torr erhalten:

IR (KBr): 2955, 2905, 2875, 2835, 1665, 1520, 1480, 1465, 1435, 1395, 1367, 1330, 1310, 1237, 1185, 1160, 1147, 1120, 1017, 947, 910, 860, 840, 830, 800, 665, 510 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.87 (d, *J* 6 Hz, 2 CH₃), 1.0–2.18 (m, 8 H), 1.7 (s, CH₂), 4.23 (s, OCH₂CH₂O), 5.47 (m, 1 H). C₁₂H₂₁BO₂ (209.1) ber.: C, 69.26; H, 10.17%. Mol. Masse 208.1631. Gef.: C, 69.10; H, 10.29. Mol-Masse 208.1634.

(10) Tri-*n*-butyl-crotyl-zinn (XVI)

Zu einer Suspension von 7.0 g (1 mol) Lithium-Granulat in 100 ml THF

wurde bei 0°C innerhalb 1 h eine Lösung von 32.6 g (0.10 mol) Tri-*n*-butylzinnchlorid in 40 ml THF getropft. Es wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das überschüssige Lithium abfiltriert. Zu der filtrierten, klaren, grünlichen Lösung wurde bei 0°C eine Lösung von 9.8 g (0.11 mol) Crotylchlorid (*E/Z* 88/12) in 40 ml THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das THF im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand in 100 ml Petrolether 40–60 aufgenommen. Das ausgefallene Lithiumchlorid wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und im Vakuum fraktioniert: 28.7 g (83%) XVI vom Sdp. 79°C/0.01 Torr.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS intern): δ 0.4–2.1 (m, breit, 32 H), 4.9–5.9 (m, 2 H) ppm.

Das *E/Z*-Verhältnis (88/12) wurde gaschromatographisch überprüft: (2.5 m × 1/8" Säule mit 4% SE 52 auf Chromosorb G-AW-DMCS; 150°C; N₂; Perkin-Elmer F-900). Gef.: C, 55.79; H, 9.91. C₁₆H₃₄Sn (345.1) ber.: C, 55.68; H, 9.93%.

(11) *Umsetzung von 2-Chlor-1,3,2-dioxaborolan (VII) mit Tri-*n*-butyl-crotylzinn (XVI)*

Zu einer Lösung von 3.45 g (10 mmol) Tri-*n*-butyl-crotyl-zinn (XVI) in 30 ml CH₂Cl₂ (Petrolether 40–60/CH₂Cl₂ 3/2; +10 mmol *n*-Bu₄NBr; +10 mmol LiClO₄/5 ml THF; + 10 mmol *n*-Bu₄NClO₄; CH₃NO₂) wurde bei –30°C eine Lösung von 1.00 g (10 mmol) VII in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Es wurde 1 h bei –30°C und danach noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum bei Raumtemperatur abkondensiert, aus dem Kondensat wurde anschliessend bei Normaldruck das Methylenechlorid abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wurde nochmals bei Raumtemperatur im Hochvakuum umkondensiert: 1.05 (82%) eines Gemischs aus 2-(But-2-en-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan (XVIII) und 2-(But-1-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (XVII).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, TMS int.) XVIII: δ 1.50–2.13 (m, 5 H), 4.20 (s, 4 H), 5.25–5.40 (m, 2 H) ppm. XVII: δ 1.10 (d, 3 H), 1.80–2.25 (m, breit, 1 H), 4.20 (s, 4 H), 4.72–5.18 (m, 2 H), 5.52–6.30 (m, 1 H) ppm.

Das Verhältnis der Boronester XVII und XVIII wurde mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Das *E/Z*-Verhältnis des Boronesters XVIII wurde ¹³C-NMR-spektroskopisch bestimmt: ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) XVIII: 11.84 CH₃–CH=, *cis*; 17.35 CH₃–CH=, *trans*; 65.00 OCH₂–; 122.95 –HC= *cis*; 124.55 HC= *trans* und *cis*; 125.53 H–C= *trans*. XVII: 13.45 CH₃–CH; 65.00 OCH₂–; 111.25 –CH=CH₂; 140.34 CH₂=CH. Gef.: C, 57.31; H, 8.77. C₆H₁₁BO₂ (126.0) ber.: C, 57.21; H, 8.80%.

(12) *Umsetzung von Triethyl-methallyl-zinn (VIa) mit Chlor-dimethoxy-boran (XXI)*

10.8 g (0.1 mol) XXI und 26.1 g (0.1 mol) VIa wurden wie unter 2 umgesetzt. Bei der Fraktionierung erhielt man zwischen 25 und 35°C/13 Torr 12.7 g eines Gemisches aus Methallyl-dimethoxy-boran (XXIII), Di-methallyl-methoxy-boran (XXII) und Trimethylborat sowie bei 90°C/13 Torr 22.3 g (92%) Triethylzinnchlorid. Zum Vergleich wurde Methallyl-dimethoxy-boran (XXIII) wie folgt dargestellt: 13.5 g (0.5 mol) Aluminiumspäne, 0.1 g Quecksilber(II)-chlorid

und 80 ml Ether wurden bei 35–40°C über 90 min mit einer Lösung von 10,1 g (75 mmol) Methallylbromid in 20 ml Ether versetzt. Danach wurden in gleicher Weise eine Lösung von 23,6 g (175 mmol) Methallylbromid und 23,0 g (250 mmol) Fluordimethoxyboran in 30 ml Ether über 2 h zugetropft. Nach 30 min Nachrühren wurde abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. fraktioniert: 14,0 g (44%) Methallyl-dimethoxy-boran (XXIII) vom Sdp. 30°C/13 Torr [25].

¹H-NMR (CCl₄, TMS extern): δ 1,63 (s, CH₃ + CH₂), 3,58 (s, 2 CH₃O), 4,56 (s, HC=), 4,73 (s, HC=) ppm.

Dank

Diese Untersuchungen wurden vom Verband der Chemischen Industrie in dankenswerter Weise unterstützt. Der Deutschen Shell-Chemie GmbH, den Chemischen Werken Hüls und der BASF AG möchten wir unseren Dank für Chemikalienspenden aussprechen. Eine Reihe der Zinn-Verbindungen wurde uns freundlicherweise von Prof. Dr. J. Lorberth, Universität Marburg, und Prof. Dr. W.P. Neumann, Universität Dortmund, zur Verfügung gestellt.

Literatur

- 1 B.M. Mikhailov, *Organometal. Chem.*, Rev. A, 8 (1979) 1.
- 2 R.A. Benkeser, *Synthesis*, (1971) 347.
- 3 A. Hosomi und H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1295; G. Deleris, J. Dunoguès und R. Calas, *ibid.*, (1976) 2449; I. Ojima, M. Kumagai und Y. Miyazawa, *ibid.*, (1977) 1385.
- 4 K. König und W.P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 495; C. Servens und M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1972) C4; *ibid.*, 35 (1972) C20.
- 5 T. Herold und R.W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 768.
- 6 E. Favre und M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 262 (1966) 1332.
- 7 J. Blais, A. L'Honoré, J. Soulié und P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) 323.
- 8 G. Rauchschwalbe und M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1094; M. Schlosser und G. Rauchschwalbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3258.
- 9 H.C. Brown, W.R. DeLue, Y. Yamamoto, K. Maruyama, T. Kasahara, S. Murahashi und A. Sonoda, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 4089.
- 10 R. Köster und K. Niedenzu in F. Korte (Hrsg.), *Methodicum Chemicum*, Vol. 7, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1976, S. 124; H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 399, dort weitere Literatur.
- 11 C. Tamborski, F.E. Ford und E.J. Soloski, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 238; vgl. auch [12].
- 12 R. Matarosso-Tchiroukine und P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 155.
- 13 W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugt und D. Doddrell, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 898.
- 14 W.C. Still, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1481.
- 15 Allyl-Umkehr: W. Kitching, C.W. Fong und A.J. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 767; J. Iyoda und I. Shiñhara, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 4267; C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 107; C. Servens und M. Pereyre, *ibid.*, 26 (1971) C4; 35 (1972) C20; J. Grignon und M. Pereyre, *ibid.*, 61 (1973) C33; E.W. Abel und R.J. Rowley, *ibid.*, 84 (1975) 199; J. Grignon, S. Servens und M. Pereyre, *ibid.*, 96 (1975) 225.
Uneinheitliches Verhalten: H.G. Kuivila und J.C. Cochran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7152; R.G.M. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 675; J.A. Verdone, J.A. Margravite, N.M. Scarpa und H.G. Kuivila, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37 (1975) 843.
Allyl-Erhalt: M. Kosugi, Y. Shimizu und T. Migira, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) C36; K. Maruyama und Y. Naruta, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 3796.
- 16 J. Blais, J. Soulié und P. Cadiot, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 271 (1970) 589.
- 17 B.M. Mikhailov, V.F. Fozdnev und V.G. Kiselev, *Dokl. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim.*, 151 (1963) 577; *Chem. Abstr.*, 59 (1963) 12630b.
- 18 A. Finch, P. Gardner und E.J. Pearn, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 83 (1964) 1314; A. Mendoza und D.S. Matteson, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) 149.

- 19 D. Seyferth und M.A. Weiner, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4799.
- 20 W.T. Schwarz Jr. und H.W. Post, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 357.
- 21 J.A. Blau, W. Gerrard und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. (London)*, (1957) 4418.
- 22 B.M. Mikhailov und V.F. Pozdnev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 1481; *Chem. Abstr.* 68 (1968) 29743j.
- 23 J. Iyoda und I. Shihara, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 4267.
- 24 G.R. Dillard, E.H. McNeill, D.E. Simmons und J.B. Yeldell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1958) 3607.
- 25 B.M. Mikhailov, Yu.N. Bubnov und V.S. Bogdanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 45 (1975) 333; *Chem. Abstr.*, 82 (1975) 111345d.