

Journal of Organometallic Chemistry, 224 (1982) 29–42
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

η^2 -BENZOPHENONZIRCONOCEN, EIN MODELL FÜR DAS REAKTIONS- VERHALTEN EINES METALLAOXIRANS?

GERHARD ERKER* und FRANK ROSENFELDT

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, Postfach 102148, D-4630 Bochum 1
(B.R.D.)

(Eingegangen den 15. Juli 1981)

Summary

Thermolysis of η^2 -benzoyl(phenyl)zirconocene yields the η^2 -benzophenon-zirconocene complex **2**, isolated as a dimer. **2** exhibits an ambivalent reactivity pattern. The formation of five-membered metallacycles from **2** and olefinic hydrocarbons possibly proceeds analogous to reactions of "normal" metal-olefin π -complexes. However, both reactions with the electron-deficient olefins dimethylfumarate and -maleate and the behavior towards electrophilic and protic reagents as well as aromatic hydrocarbons might be interpreted in terms of a metallaoxirane-character of **2**.

Zusammenfassung

Die Thermolyse des η^2 -Benzoyl(phenyl)zirconocens liefert den η^2 -Benzophenonzirconocen-Komplex **2**, der in Form eines Dimeren isoliert wird. **2** zeigt ein ambivalentes Reaktionsverhalten. Entsprechend den Reaktionen eines "normalen" Olefinmetall- π -Komplexes verläuft möglicherweise die Umsetzung von **2** mit olefinischen Kohlenwasserstoffen zu metallacyclischen Fünfringverbindungen. Sowohl die Reaktion mit den elektronenarmen Olefinen Dimethylfumarat und -maleat als auch das Verhalten gegenüber elektrophilen und protischen Reagenzien sowie aromatischen Kohlenwasserstoffen könnte dagegen als Ausdruck eines Metallaoxirancharakters von **2** interpretiert werden.

Das Postulat der thermisch induzierten Bildung intermediärer η^2 -Keton- und Aldehydkomplexe im Verlaufe der Carbonylierung von Zirconocenalkyl- und -hydrid-Verbindungen [1] kann nicht durch bimolekulare Reaktionen dieser in situ erzeugten Komplexe oder gar ihre Isolierung untermauert werden, da der geforderten Reaktivität im Sinne eines gespannten Metallalkyls entsprechend diesen Verbindungen bekanntermassen rasch verlaufende β -Eliminierungsreak-

tionen als attraktive Wege intramolekularer Abreaktionen zur Verfügung stehen [2]. Gestützt wird die mögliche Bildung dieser Intermediärprodukte durch eine begrenzte Anzahl an bekannten Beispielen von Komplexen anderer Übergangsmetalle mit "side-on" koordinierten organischen Carbonylverbindungen, denen aufgrund ihrer Struktur solche Reaktionswege versperrt sind [3,4]. Unseres Wissens ist jedoch ausser vereinzelt Reaktionen bisher nicht über umfassendere experimentelle Untersuchungen zum chemischen Verhalten eines Beispiels dieser Substanzklasse berichtet worden. Wir haben Hinweise dafür gefunden, dass durch die Wahl geeigneter Gruppen der organischen Carbonylverbindungen auch η^2 -Ketonzirconocen-Komplexe isoliert und durch bimolekulare Reaktionen in ihrem Verhalten gegenüber verschiedenen Reagenzien charakterisiert werden können.

Die Thermolyse von η^2 -Aroyl(aryl)zirconocen-Komplexen

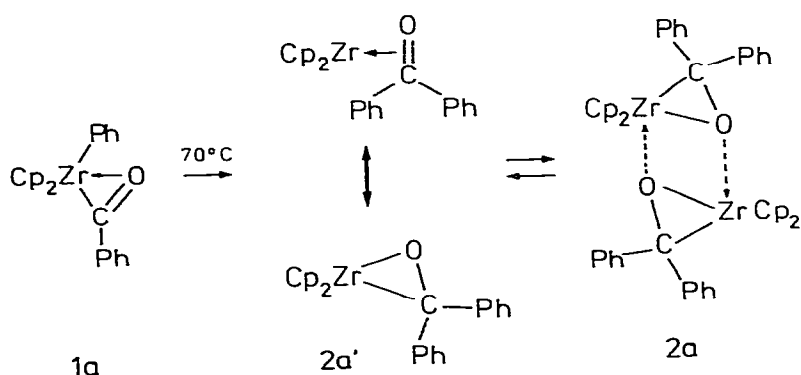
Wir haben beobachtet, dass η^2 -Aroyl(aryl)zirconocen-Komplexe **1** ein von der Mehrzahl der Acylmetallocen-Verbindungen von Elementen der Gruppe IVB unterschiedliches Reaktionsverhalten bei der Thermolyse in inerten Solventien zeigen. Während üblicherweise in Umkehrung der Bildungsreaktion die Freisetzung von Kohlenmonoxid erfolgt [5], findet ausgehend von z.B. η^2 -Benzoyl(phenyl)zirconocen **1a** bei einer Temperatur von 65°C die Umlagerung zu einem neuen Komplex **2a** statt, der in Form eines gelben amorphen Festkörpers isoliert wird. Die isolierte Substanz erweist sich als extrem schwerlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, jedoch lassen sich leicht durch Thermolyse von **1a** in aromatischen Solventien hoch übersättigte Lösungen (bis ca. 10%) herstellen. Diese Lösungen zeigen die gleichen chemischen Reaktionen (siehe unten) wie Suspensionen der isolierten Verbindung **2a**.

Qualitativ kann die Umlagerung der η^2 -Aroyl(aryl)zirconocene im IR-Spektrum am Verschwinden der charakteristischen CO-Streckschwingungsbande des Ausgangsmaterials [$\nu(\text{CO})$: 1510 (**1a**), 1505 cm^{-1} (η^2 -*p*-Toluoyl(*p*-tolyl)zirconocen **1b**)] verfolgt werden [6]. IR-spektroskopisch kann die gewinkelte Metalloceneinheit als ein Strukturelement des Umlagerungsproduktes **2** identifiziert werden [7]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird eine erhebliche Hochfeldverschiebung der Absorption des "Carbonylkohlenstoffs" durch die Thermolyse hervorgerufen: δ 301.0 (**1b**), 92.6 (**2b**) [3]. Die damit einhergehende Vereinfachung des Erscheinungsbildes des NMR-Spektrums lässt vermuten, dass ein Produkt gebildet wurde, bei dem durch die Umlagerung die in **1** charakteristisch verschiedenen Arylgruppen einander chemisch äquivalent werden. Dies bestätigt sich durch das ^1H -NMR-Spektrum. Quantitativ lässt sich die Umlagerung gut an den Absorptionen der Cyclopentadienyl-Wasserstoffe verfolgen. Die gemessenen zeitlichen Veränderungen der Konzentrationen von Edukten und Produkten lassen sich durch Geschwindigkeitsgesetze erster Ordnung beschreiben. Ausgehend von **1a** und **1b** resultieren im Rahmen der Genauigkeit der NMR-Messung praktisch identische Werte der Barriere der thermisch induzierten Umwandlung zu **2a, b** ($\Delta G_{65^\circ\text{C}}^\ddagger = 25.1 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; $k_{1a} = 4.57 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_{1b} = 4.73 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

Die Thermolyse eines Gemisches von **1a** und **1b** ergibt keinen Hinweis auf die Bildung des Kreuzungsproduktes **2c**. Dieses Ergebnis wurde durch ein unabhängiges Kontrollexperiment überprüft. Die Thermolyse einer durch Carbonyl-

lierung von Phenyl(*p*-tolyl)zirconocen **3c** erhaltenen Mischung von η^2 -Benzoyl- (*p*-tolyl)zirconocen **1c** und η^2 -*p*-Toluoyl(phenyl)zirconocen **1c'** (1 : 1.8) [8] liefert ausschliesslich **2c**, im Rahmen der Analysengenauigkeit jedoch nicht **2a** und **2b**. Damit wird ein intramolekularer Verlauf der Umlagerung **1** \rightarrow **2** nahegelegt.

Aus dem Ergebnis der Molmassebestimmung (kryoskopisch, ausgehend von etwa 2%igen Lösungen von **1** in Benzol) lässt sich ableiten, dass unter bestimmten Bedingungen ein hoher Anteil an monomerem Umlagerungsprodukt erhalten werden kann. So resultieren aus Messungen durch direktes Abkühlen von Lösungen nach der Thermolyse von **1b** (1 Stunde, 70°C) nur leicht erhöhte, dem Ausgangsmaterial vergleichbare Werte des mittleren Molekulargewichtes der Umlagerungsprodukte (gef.: 470 \pm 5 g/mol, ber. für C₂₅H₂₄OZr: 431; gef. für **1b**: 430 \pm 4). Die beobachtete zeitabhängige Veränderung des Molgewichtes zeigt jedoch an, dass höhere Aggregate unter diesen Bedingungen auch in verdünnten Lösungen thermodynamisch bevorzugt sind. Schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur werden erhöhte Werte gefunden, nach einigen Stunden wird nahezu eine Verdopplung des Molgewichtes (gef.: 780) beobachtet. Dass eine Gleichgewichtseinstellung von **2** mit dem Monomeren **2'** erfolgt, zeigt auch die Tatsache, dass aus der Reaktion von **2** "in situ" mit vor der Thermolyse von **1** zugefügten Abfangreagenzien die gleichen einkernigen Metallkomplexe als Produkte resultieren, wie sie durch die Umsetzung der isolierten dimeren Komplexe **2** mit diesen Substraten erhalten werden (siehe unten).



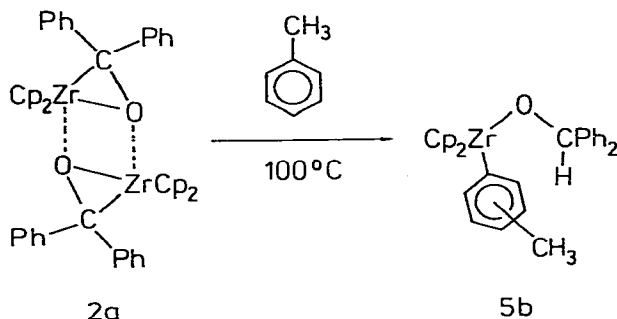
Leider konnten keine zur Bestimmung der Struktur von **2** durch Röntgenbeugung geeigneten Kristalle erhalten werden. Die Bildungsweise, die erhaltenen spektroskopischen Daten sowie die chemischen Eigenschaften (siehe unten) deuten jedoch auf das Vorliegen von η^2 -Diarylketonzirconocen-Komplexen als Produkte der thermischen Umlagerung der η^2 -Aroyl(aryl)zirconocene **1** hin. Es ist zu vermuten, dass die Spektren bei den zu den Messungen notwendigen vergleichsweise hohen Konzentrationen von den dimeren Komplexen herrühren. Wir nehmen für diese in Kenntnis der Bindungsverhältnisse von Zirconocenkomplexen [9] und in Analogie zur bekannten Struktur des Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^2 -diphenylketen)titan-Dimeren (**4**) [4] die Verbindung zweier monomerer Einheiten **2'** über Sauerstoffbrücken unter Bildung von **2** an.

Reaktionen des η^2 -Benzophenonzirconocens

Es ist unseres Erachtens nur in begrenztem Masse möglich, aus physikalischen Daten auf die chemische Reaktivität von Metallkomplexen zu schliessen [10]. Zur Charakterisierung und Abgrenzung gegenüber anderen Stoffklassen sind chemische Reaktionen oft besser geeignete Sonden. η^2 -Benzophenonzirconocen **2a** zeichnet sich durch eine hohe Reaktivität gegenüber einer Vielfalt chemisch sehr unterschiedlicher Substrate aus.

Die rasche Reaktion von **2a** mit molekularem Sauerstoff ist in Anbetracht der bekanntlich hohen Zr—O-Bindungsstärke nicht überraschend [11]. Es wird schon bei tiefen Temperaturen (-70°C) die spontane Freisetzung des aromatischen Ketons beobachtet. Auch bei einem O_2 -Unterschuss werden keine organometallischen Intermediate beobachtet. Metallhaltige Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

Im Gegensatz dazu führt die Hydrolyse von **2** unter Ausschluss von Sauerstoff ausschliesslich zur Bildung des Reduktionsproduktes Diarylcarbinol des organischen Liganden. Nach Behandlung von **2a** mit HCl wird neben Benzhydrol (92%) auch Cp_2ZrCl_2 (40%) isoliert. Auch die Reaktion von **2** mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (10%ige Lösung in Benzol, 100°C , $\tau_{1/2} = 2$ Stunden) führt zur formalen Reduktion des Ketonliganden. Die Knüpfung einer neuen Zr—C-(Aryl)-Bindung ermöglicht die Übertragung eines Wasserstoffes des Aromaten auf den "Carbonylkohlenstoff" des η^2 -Ketonliganden unter Bildung des Phenylzirconocenalkoholates **5a**. Bei der Thermolyse von **2a** im Lösungsmittel Toluol wird eine Mischung isomerer Tolylzirconocenkomplexe **5b** erhalten. Behandlung dieses Gemisches mit Brom liefert praktisch identische Ausbeuten an *m*- und *p*-Bromtoluol; *o*-Bromtoluol wird nicht gefunden.

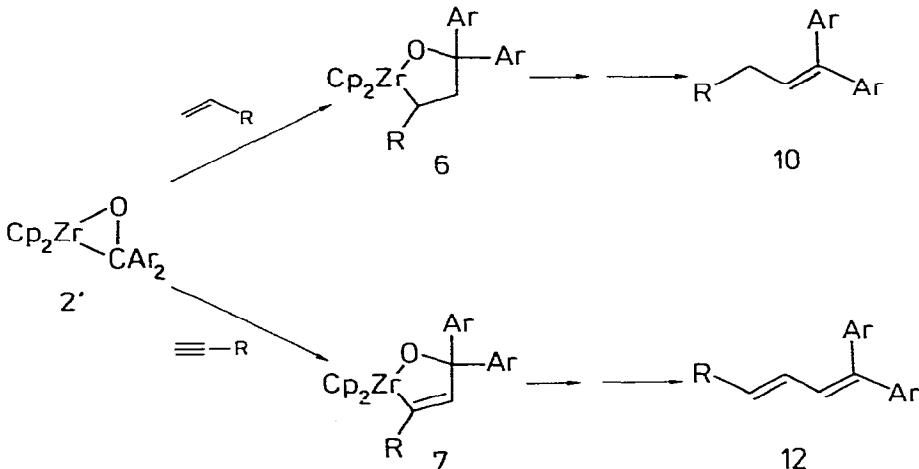


Die Umsetzung von **2** mit Acetylenen und Olefinen verläuft mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad. Im allgemeinen zeigen dabei acetylenische Kohlenwasserstoffe eine gegenüber Alkenen erhöhte Reaktivität. Aus Konkurrenzexperimenten resultieren für die Umsetzung von **2b** mit Hexin-1, Hexin-3 und Hexen-1 relative Reaktionsgeschwindigkeiten von 50/5/1. Weitere Alkylsubstituenten setzen die Reaktivität von Alkenen gegenüber **2** so weit herab, dass keine Adduktbildung mehr beobachtet wurde. Unter drastischen Reaktionsbedingungen ist die Reaktion des η^2 -Ketonzirconocens mit dem verwendeten aromatischen Lösungsmittel (Benzol, Toluol) selbst der Umsetzung mit gespannten bicyclischen Olefinen (Norboren, Norbornadien) überlegen.

Aus den spektralen Daten der isolierten Komplexe sowie den erhaltenen Abbauprodukten kann auf die Bildung fünfgliedriger Metallacyklen **6** bei der Reaktion von **2b** mit Ethylen und den α -Olefinen Propen, Buten-1 und Hexen-1 bzw. **7** mit den Acetylenen Hexin-1 und Hexin-3 geschlossen werden. Dies zeigt sich besonders deutlich am Beispiel des wie bei allen verwendeten unsymmetrisch substituierten Substraten regiospezifisch gebildeten Propen-Adduktes **6b**, aus dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der vermuteten Struktur entsprechend die Ausbildung eines Chiralitätszentrums an den Eigenschaften der benachbarten prochiralen Gruppierungen erkannt werden kann. So werden neben den Signalen zweier verschiedener *p*-Tolylgruppen (δ 6.88–7.62 (zwei überlappende $AA'BB'$ -Systeme, 8 H), 2.18 (s, 6 H, Methyl-)) zwei Singulets der Cyclopentadienyl-Wasserstoffe (δ 5.87, 5.66 (je 5 H)) beobachtet. Die Absorption des Methylsubstituenten erscheint bei δ 1.29 (d, 3 H), die dem olefinischen Teil des Propens entstammenden Protonen zeigen ein ABX-Aufspaltungsmuster, das dem Methylsubstituenten benachbarte Proton absorbiert gegenüber der CH_2 -Gruppierung bei höherem Feld (δ 2.7 (1 H, X-Proton), 3.17, 3.36 (2 H, AB-Teil)).

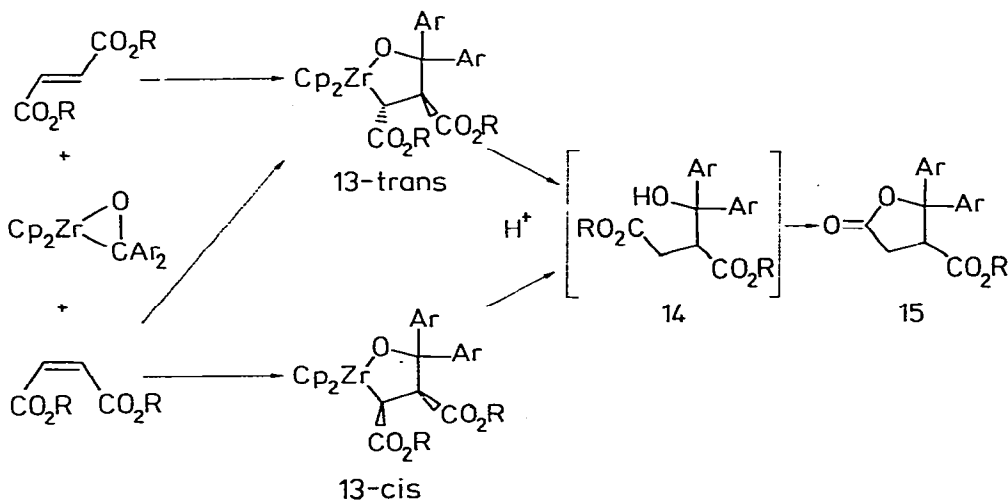
Prinzipiell können zwei Regioisomere **6** und **8** aus der Reaktion von **2b** mit Propen erhalten werden. Die aus der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachteten ungewöhnlichen relativen Lage der Protonen des ABX-Systems vermutete regio-spezifische Bildung des Isomeren **6b**, charakterisiert durch den Substituenten in α -Position zum Metallzentrum, bestätigt sich durch das Ergebnis des hydrolytischen Abbaus. Nach Dehydratisierung des resultierenden Alkohols wird 1,1-Di-*p*-tolyl-buten-1 isoliert (87%). Das alternativ aus **8b** zu erwartende Alken 1,1-Di-*p*-tolyl-2-methylpropen oder ein daraus abzuleitendes Folgeprodukt wird nicht beobachtet. Die gleiche hohe Regioselektivität wird auch bei Umsetzung der weiteren verwendeten α -Olefine mit η^2 -Di-*p*-tolylketonzirconocen **2b** gefunden.

Es ist zu vermuten, dass auch die Umsetzung mit 1-Alkinen mit einer vergleichbaren Regioselektivität erfolgt. Dies schliessen wir aus der NMR-spektroskopischen Beobachtung nur eines organometallischen Produktes bei der Umsetzung von **2b** mit Hexin-1. Die alleinige Bildung des Diens **12** by der Hydrolyse legt es nahe, diesem Komplex die Struktur **7b** zuzuschreiben.



Einen Hinweis auf den stereochemischen Verlauf der Fünfringbildung konnten wir durch die Umsetzung von **2b** mit Dimethylfumarat und Dimethylmaleat erhalten. Es ergibt sich ein stereospezifischer Verlauf der Reaktion des η^2 -Ketonkomplexes mit dem *trans*-Olefin. Die Umsetzung von **2b** mit äquimolaren Mengen des Fumarsäuredimethylesters führt zur Bildung eines einzigen Metallkomplexes, dessen Hydrolyse das Lacton **15** liefert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6) dieses Zirconocenkomplexes sind neben den Signalen zweier chemisch verschiedener *p*-Tolylgruppen die Absorptionen der Wasserstoffe unterschiedlicher Cyclopentadienylliganden (δ 5.95(s), 6.07(s, je 5 H)) und der aus dem Olefin stammenden Protonen (δ 3.13 (s, 3 H), 3.30 (s, 3 H): CO_2CH_3 ; 3.70 und 4.30 (AB, $^3J(\text{HH})$ 8.5 Hz, 2 H)) zu beobachten. In Anbetracht des *trans*-konfigurierten olefinischen Ausgangsmaterials legen diese Beobachtungen die Bildung des Metallacyclus **13-trans** als Reaktionsprodukt nahe.

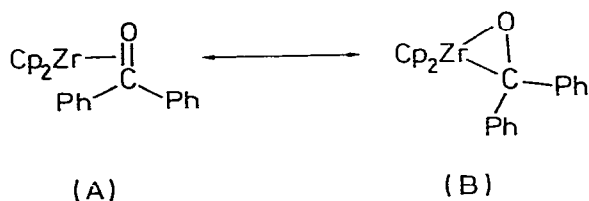
Die Umsetzung von **2b** mit Maleinsäuredimethylester zeigt dagegen unter den gleichen Bedingungen einen deutlich verschiedenen Reaktionsverlauf. Es wird jetzt ein Gemisch zweier Zirconocenkomplexe gefunden (3/2). Die Auftrennung dieser Komponenten gelang nicht. Bei der Hydrolyse der Mischung wird als einziges metallfreies Abbauprodukt in guter Ausbeute das γ -Lacton **15** gebildet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Gemisches organometallischer Produkte können die Signale einer Substanz erkannt werden, die sich von **13-trans** nur geringfügig in ihren spektroskopischen Eigenschaften unterscheidet (C_6D_6 : δ 5.91 (s, 5 H), 6.03 (s, 5 H): Cp; 3.77 (s, 3 H), 2.87 (s, 3H): CO_2CH_3 ; 3.92 und 3.70 (AB, $^3J(\text{HH})$ 7.5 Hz, 2 H)). Wir vermuten, dass es sich bei dieser in geringerer Menge ($\sim 40\%$) anfallenden Substanz um das Produkt der stereospezifischen Reaktion handelt, dem folglich die Struktur **13-cis** zukommt. Als Hauptprodukt der Mischung ($\sim 60\%$) kann jedoch deutlich dessen Isomeres **13-trans** erkannt werden*. Im Gegensatz zur Umsetzung von **2b** mit dem *trans*-Olefin Dimethylfumarat wird bei der Reaktion mit dem *cis*-Alken Dimethylmaleat also ein weitgehender Verlust der Stereochemie erkennbar.



* Die Metallacyclen **13-trans** und **13-cis** erweisen sich unter den Reaktionsbedingungen als stabil; die Isomerisierung des zurückgewonnenen überschüssigen Olefins konnte nicht beobachtet werden.

Diskussion

Nach dem heutigen Verständnis der Metall—Olefin-Bindungsverhältnisse beschreiben die Valenzstrukturen (A) und (B) keine chemisch unterschiedlichen Spezies [12]. Sie stellen lediglich mesomere Grenzformen dar, die unterschiedliche Beiträge zur Beschreibung der Eigenschaften des η^2 -Ketonkomplexes **2a'** leisten. Nach Dewar [13] sollte ausgehend vom reinen π -Donorkomplex (A) einem zunehmenden Rückbindungsanteil eine kontinuierlich wachsende Bedeutung von (B) zur Beschreibung von **2a'** entsprechen. Die damit einhergehende elektronische Besetzung des π^* -Orbitals des Ketonliganden führt zu einer Verminderung elektrophiler und einer Erhöhung nucleophiler Eigenschaften des Carbonylkohlenstoffs [14]. Dies drückt in extremer Form die Beschreibung (B) von **2a'** aus.

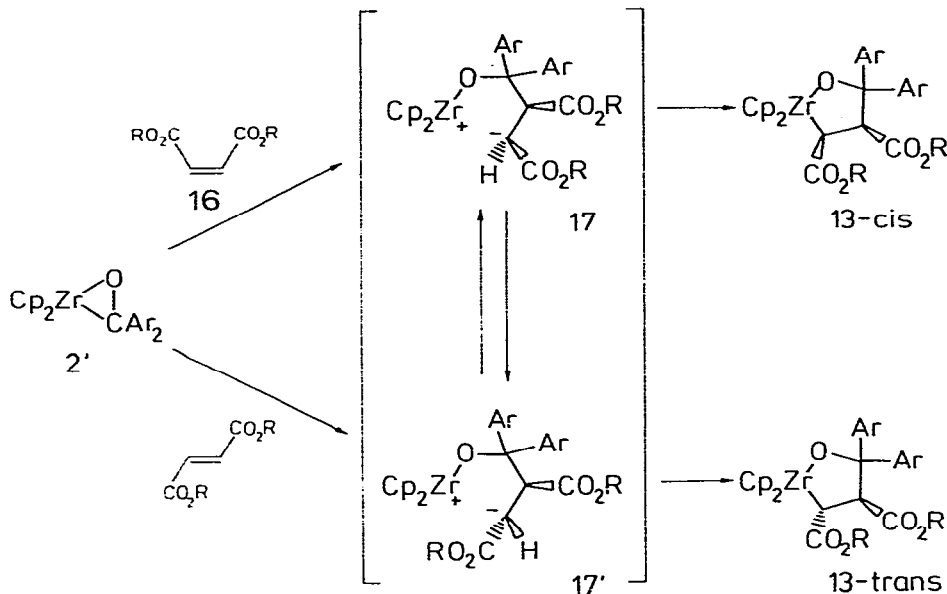


Aus den Reaktionen von **2a** mit einfachen Alkenen und Alkinen lassen sich keine experimentellen Hinweise auf eine derartige "Umpolung" [15] der Reaktivitätseigenschaften des Ketonliganden ableiten. Die mit geringerem Substitutionsgrad des verwendeten olefinischen Substrats zunehmend leichter verlaufende Bildung der metallacyclischen Fünfringverbindungen **6** und **7** entspricht einer typischen Reaktionsweise vieler Metall—Olefin-Komplexe [16,17]. Beim Einsatz von α -Olefinen können dabei prinzipiell verschiedene Regioisomere gebildet werden. Die oftmals bevorzugte Bildung der Metallacyclen mit dem Alkylsubstituenten in β -Position zum Metall ist als ein Ausdruck elektronischer Kontrolle der Ringschlussreaktion interpretiert worden [16]. Da andererseits durch Beispiele belegt ist, dass schon vergleichsweise geringe sterische Faktoren diese elektronische Begünstigung überspielen können [18], erscheint es nicht aussergewöhnlich, dass die Reaktion des sterisch anspruchsvollen Substrates **2a'** mit 1-Alkenen zur regiospezifischen Bildung des α -alkylsubstituierten Metallacyclus **6** führt.

Für die Cyclisierung von Bisolefinmetall-Komplexen wird zwar oftmals ein konzertierter Reaktionsverlauf angenommen [16,17], hinreichend systematische experimentelle Untersuchungen zur Überprüfung dieses Postulates, etwa durch die Bestimmung des stereochemischen Verlaufs dieser Umlagerung [19], sind unseres Wissens jedoch nicht bekannt*. Daher ist das zu erwartende Ausmass der Beteiligung konzertierter Reaktionswege ausgehend von **2** allgemein nur schwer abzuschätzen. Die Beobachtung des partiellen Verlustes der Stereochemie bei der Umsetzung von **2** mit Dimethylmaleat (**16-cis**) zeigt einen sub-

* Als ein Modell könnte die stereospezifische Fünfringbildung bei der Reaktion von *cis*- und *trans*-Stilben mit dem intermediär durch Thermolyse von Diphenylzirconocen generierten 1,2-Didehydrobenzolzirconocen dienen [20].

stantiellen Beitrag eines mehrstufigen Verlaufs der Reaktion des η^2 -Benzophenonzirconocens mit diesem elektronenarmen Olefin an. Als eine attraktive Zwischenstufe bietet sich **17** an, von der aus die Produktbildung konkurrierend stereospezifisch durch direkten Ringschluss oder unspezifisch durch Zr-C-Verknüpfung nach Rotation erfolgen kann.



Auffallend ist die Reaktivität der Olefine **16** gegenüber **2**. Während interne olefinische Kohlenwasserstoffe von vergleichbarem sterischen Anspruch keine Reaktion mit η^2 -Benzophenonzirconocen eingehen, findet die Bildung der Addukte **13** mit Dimethylfumarat und -maleat schon unter milden Reaktionsbedingungen statt. Ein vom üblicherweise angenommenen Cyclisierungsmechanismus abweichender Verlauf über das Zwischenprodukt **17** bietet sich zur Erklärung dieser Reaktionsbeschleunigung an.

Es ist somit nicht auszuschliessen, dass die Merkmale der Reaktion von **2** mit dem Fumarsäure- und Maleinsäureester ein Indiz dafür sind, dass dem η^2 -Benzophenonzirconocen-Komplex auch Eigenschaften zukommen, die durch die Resonanzform (**B**) beschrieben werden. Es wäre dann zu folgern, dass erst die Reaktion von **2** mit den vergleichsweise elektronenarmen Olefinen **16** auch nucleophile Eigenschaften des "Carbonylkohlenstoffs" des Liganden zum Ausdruck bringt, nicht jedoch die Umsetzung mit den "normalen" Olefinen. Mit dieser Beschreibung der Reaktivität des η^2 -Benzophenonzirconocens im Sinne eines Metallalkyls (Resonanzform **B**) steht die Beobachtung im Einklang, dass gegenüber hinreichend protischen Reagenzien der basische Charakter des Liganden durch die Protonierung des "Carbonylkohlenstoffs" deutlich wird.

Unserer Meinung wird aus den Umsetzungen mit den verwendeten organischen Reagenzien ein ambivalentes Reaktionsverhalten des η^2 -Benzophenonzirconocens erkennbar. Einerseits zeigen einige Umsetzungen von **2** Reaktionsmerkmale typischer Olefinkomplexe, andererseits fungiert **2** als ein Nucleophil, als Elektronendonator [21] oder als Base. Diese Eigenschaften, typisch für ein Metallalkyl,

lassen es vernünftig erscheinen, bei analogen, als kurzlebige Zwischenprodukte postulierten Komplexen vergleichsweise elektropositiver Übergangsmetalle mit anderen η^2 -Keton- und Aldehydliganden [1] ebenfalls typische Reaktionsweisen von Metallalkylen, wie z.B. β -Wasserstoff- oder β -OR-Eliminierung, anzunehmen.

Beschreibung der Experimente

Darstellung und Reaktionen der metallorganischen Verbindungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik). Vor Gebrauch wurden die verwendeten Lösungsmittel absolutiert und mit dem Schutzgas gesättigt. Zur Charakterisierung der Substanzen wurden verwendet: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A-60 D- und Varian NV 14-Spektrometer (60 MHz), $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90 FT-Spektrometer (22.6 MHz), IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325. Gaschromatographische Trennungen erfolgten an einem Varian-Aerograph 90 P. Präparative säulenchromatographische Trennungen wurden an aufgeschütteten Kieselgelsäulen durchgeführt (Kieselgel 60, Merck). Die Elementaranalysen wurden von der Fa. Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

η^2 -Benzophenonzirconocen (2a)

Eine Lösung von 9.7 g (24 mmol) η^2 -Benzoyl(phenyl)zirconocen (1a) in 150 ml Benzol wird in einem verschlossenen Schlenk-Gefäß für eine Stunde auf 70°C erhitzt. Es resultiert eine klare, rotbraun gefärbte Lösung, aus der beim Anreiben mit einem Glasstab das Reaktionsprodukt ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum werden so 8.8 g (91%) des dimeren η^2 -Benzophenonzirconocens (2a) in Form eines intensiv zitronengelb gefärbten amorphen Feststoffes erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): δ 5.77 (s, 10 H, Cp), 7.3 (m, 10 H, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 112 (Cp), 153.1, 127.4, 126.6, 124 (arom.-C), das Signal des Carbonylkohlenstoffs wird nicht beobachtet. IR (Toluol- d_8 , komp.): 3080, 1440, 1018, 820 (Cp), 3040, 1595, 1490 cm^{-1} . Analyse: gef.: C, 68.68; H, 5.12; $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Zr}$ (387.5) ber. C, 68.45; H, 4.96%.

η^2 -Di-*p*-tolylketonzirconocen (2b)

Die Thermolyse (1 Std. 70°C) einer Lösung von 8.4 g (19.5 mmol) 1b in 120 ml Toluol liefert 7.8 g (93%) 2b. $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): δ 7.5, 7.2 (AA'BB', 8 H, arom.), 5.82 (s, 10 H, Cp), 2.2 (s, 6 H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 149.8, 126.4, 128, 132.8 (arom.-C), 111.8 (Cp), 20.8 (CH_3), 92.6 (Carbonyl-C, dieses Signal kann erst nach der Zugabe einer kleinen Menge Trisacetylacetonatochrom (III) registriert werden. IR (Toluol- d_8 , komp.): 3080, 1443, 1019, 820 (Cp), 3020, 2980, 2920, 2860, 1500, 1017 cm^{-1} . Molmasse (kryoskopisch, 25 ml Benzol): Es werden drei Proben unabhängig voneinander untersucht. Vor der Thermolyse werden die jeweiligen Lösungen durch eine Messung geprüft. Nach der Thermolyse (1 Std. 70°C) werden Messungen zu verschiedenen Zeiten durchgeführt (Tabelle 1). Analyse: Gef.: C, 69.29; H, 5.39. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{OZr}$ (431.4); ber.: C, 69.59; H, 5.56%.

TABELLE 1

BESTIMMUNG DER MOLMASSE VON 1b UND 2b

Probe	Einwaage an 1b (g)	M(1b) ^a	M(2b) ^b	t (Std.)
1	0.4071	429	450	0
2	0.4489	525	485	0
			772	4
			783	16
3	0.3532	431	482	0
			781	3
			819	18

^a Vor der Thermolyse. ^b Nach der Thermolyse. η^2 -(Phenyl-*p*-tolylketon)zirconocen (2c)

Eine Mischung der Verbindungen 1c und 1c' wurde durch Carbonylierung von 150 mg Phenyl(*p*-tolyl)zirconocen (3c) in 1.5 ml Benzol dargestellt. Es wird für 1 Std. auf 80°C erhitzt. Die resultierende Suspension von 2c wird ohne weitere spektroskopische Charakterisierung durch Einleiten von Sauerstoff abgebaut (siehe unten). Als einziges organisches Reaktionsprodukt erhält man 4-Methylbenzophenon.

Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung 1 → 2

Eine Lösung von etwa 20 mg des jeweiligen η^2 -Aroyl(aryl)zirconocens in 0.5 ml Toluol-*d*₈ wird im Probenraum des ¹H-NMR-Spektrometers bei 65°C thermolysiert. Die Kinetik der Reaktion wurde durch Integration der Cp-Resonanzen verfolgt. Durch Vergleich mit *p*-Dioxan als Integrationsstandard wurde sichergestellt, dass die Summe der Intensitäten der Cp-Signale von Edukten (1) und Produkten (2) während der Messung konstant bleibt. Aus dem erhaltenen Konzentrations-Zeit-Verlauf werden die Geschwindigkeitskonstanten nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ermittelt (Tabelle 2).

Abbaureaktionen der η^2 -Diarylketonzirconocen-Komplexe 2

(a) Eine Suspension von 5.6 g (13 mmol) 2b in 200 ml Ether wird für 2 Stunden mit 5 ml 10% HCl und einer Spatelspitze Kieselgel gerührt. Man filtriert, wäscht mit Na₂CO₃-Lösung und trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein öliges, kristallhaltiger Rückstand erhalten, der chromatographisch aufgetrennt wird (Kieselgel, Säule: 40 × 2.5 cm). Mit Hexan/Ether (10%) wird als erste Fraktion Di-*p*-tolylcarbinol eluiert (Ausbeute 2.4 g, 87%). Als weiteres Produkt lässt sich mit Hexan/Ether (40%) Zirconocendichlorid eluieren (1.2 g, 32%).

(b) 0.53 g (1.2 mmol) η^2 -*p*-Toluoyl(*p*-tolyl)zirconocen (1b) werden eine Stunde bei 70°C in 5 ml Toluol thermolysiert. In die erhaltene klare Lösung von 2b leitet man unter Rühren Sauerstoff ein. Es bildet sich spontan ein Niederschlag. Es wird für 15 Minuten nachgerührt, durch eine kurze Kieselgelsäule (10 × 1 cm) filtriert und mit Hexan/Ether (20%) nachgewaschen. Der nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibende Rückstand wird aus wenig CCl₄

TABELLE 2

KINETISCHE PARAMETER DER THERMOLYSEREAKTION 1 → 2

Edukt ^a	T (°C)	k (s ⁻¹) ^b	ΔG [‡] _T (kcal mol ⁻¹)
1a	65	4.57 × 10 ⁻⁴	25.1
1b	65	4.73 × 10 ⁻⁴	25.0
1c/1c' ^c	65	4.82 × 10 ⁻⁴	25.0

^a Verfolgt wurde ein Konzentrationsbereich von 90 bis 15%. ^b ±5%. ^c Gemisch (1c/1c' 1/1.8) erhalten durch Carbonylierung von 3c; mit der verwendeten Methode kann kein Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten von 1c und 1c' festgestellt werden.

umkristallisiert. Es werden 160 mg (62%) Di-*p*-tolylketon isoliert.

Entsprechend werden aus 2a Benzophenon und 2c 4-Methylbenzophenon erhalten. Die Auftrennung und Analyse vom Gemisch dieser Produkte erfolgt gaschromatographisch. Silicon DC 200, 3% auf Chromosorb P, 2 m, 200°C: *t*_R 3.8 min (Benzophenon), *t*_R 7.6 min (4-Methylbenzophenon) und *t*_R 9.5 min (Di-*p*-tolylketon).

Umsetzung von η²-Di-*p*-tolylketonzirconocen 2a mit Toluol

Eine Suspension von 7.1 g (16.5 mmol) 2a in 100 ml Toluol wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man mit 130 ml Pentan auf und filtriert. Das klare, hellgelbe Pentanfiltrat wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert. Nach Kristallisation bei -78°C werden 5.0 g (58%) 5b erhalten. ¹H-NMR (C₆D₆): δ 5.57 (s, 10 H, Cp); 2.0 (s, 3 H, ZrC₆H₄CH₃), 1.83 (s, 6 H, ArCH₃), 5.8 (s, 1 H, Ar₂CH), 6.77–7.05 (m, 12 H, arom.). Nach der Reaktion von 5b mit Br₂ in CH₂Cl₂ (-78°C) wird das Verhältnis von *p*-Bromtoluol (*t*_R 1824 s) und *m*-Bromtoluol (*t*_R 1882 s) gaschromatographisch zu 50/50 bestimmt (50 m Kapillarsäule, 2,4-Xylylphosphat, 80°C, 1 ml He/min).

Reaktion von 2b mit Ethylen

Eine Suspension von 5.4 g (12.5 mmol) η²-Di-*p*-tolylketonzirconocen (2b) in 100 ml Benzol wird im Autoklaven in einer Ethylenatmosphäre (50 bar) für fünf Stunden auf 80°C erhitzt. Der resultierende braungelbe Niederschlag wird auf einer Glasfritte isoliert und mit Pentan (3 × 50 ml) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum werden 5.4 g (94%) der metallacyclischen Verbindung 6a erhalten. Diese Verbindung zeigte in den üblichen Lösungsmitteln eine zu geringe Löslichkeit zur spektroskopischen Charakterisierung. Zum hydrolytischen Abbau werden 4.8 g (10.5 mmol) 6a in 200 ml THF suspendiert und mit 15 ml 5%iger HCl und einer kleinen Menge Kieselgel eine Stunde intensiv gerührt. Man filtriert und engt im Wasserstrahlvakuum auf 20 ml ein. Es wird mit 100 ml Ether verdünnt und mit Wasser (2 × 25 ml) gewaschen. Der nach Trocknen (Natriumsulfat) und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene farblose ölige Rückstand wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Säule: 30 × 2.5 cm). Mit Hexan/Ether (10%) werden 2.2 g (88%) des erwarteten Alkohols 1,1-Di-*p*-tolylpropan-1-ol (9a) eluiert. Zur weiteren Charakterisierung des Abbauproduktes werden 0.15 g (0.6 mmol) 9a in 2 ml CCl₄ mit einer kleinen Menge Jod für fünf Minuten unter Rückfluss gekocht. Die erhaltene Reaktions-

lösung wird direkt säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Säule: 20 × 1 cm). Mit Hexan als Laufmittel werden 0.13 g (94%) des aus **9a** durch Dehydratisierung entstandenen Olefins 1,1-Di-*p*-tolylpropen (**10a**) isoliert.

Umsetzung von **2b** mit Propen

5.0 g (11.6 mmol) **2b** werden in 100 ml Benzol suspendiert und im Autoklaven für zwei Stunden unter einem Propendruck von 2 bar auf 70°C erhitzt. Es resultiert eine klare, rotbraune Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird in wenig Toluol aufgenommen und bis zum Einsetzen einer Trübung mit Pentan versetzt. Beim langsamen Abkühlen auf -34°C bildet sich ein feines Kristallpulver, das abfiltriert und mit wenig kaltem Pentan gewaschen wurde. Es werden 4.9 g (89%) an **6b** erhalten. Neben den spektralen Eigenschaften wird **6b** durch die Produkte des chemischen Abbaus (entsprechend **6a**) **9b** und **10b** charakterisiert. **6b**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ 1.29 (d, 7 Hz, 3 H, CH₃), 2.18 (s, 6 H, ArCH₃), 2.7 (ABX, H_x, 1 H, CH), 3.17, 3.36 (ABX, H_A, H_B, 2 H, CH₂), 5.66 und 5.87 (s, je 5 H, Cp), 6.88–7.62 (überlappende AA'BB', 8 H, *p*-C₆H₄R). IR (CDCl₃, komp.): 3100, 2980, 2910, 2860, 1600, 1540, 1255, 1018 cm⁻¹. MS: *m/e* = 474 (M⁺). **9b**: Ausbeute 1.4 g (87%), **10b**: Ausbeute 0.41 g (88%).

Reaktion von **2b** mit Buten-1

Die Thermolyse von 3.6 g (8.3 mmol) **2b** in 80 ml Benzol in Gegenwart eines Buten-1 Überschusses liefert nach üblicher Aufarbeitung 3.4 g (83%) **6c**. Der Abbau zu den organischen Produkten **9c** und **10c** erfolgt wie für **6a** und **b** beschrieben. **6c**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.75 (t, 3 H, CH₃), 1.55 (quint., 2 H, CH₂), 2.05 (s, 6 H, ArCH₃), 2.8–3.75 (ABX, 3 H, CH–CH₂), 5.70 und 5.80 (s, je 5 H, Cp), 6.80–7.60 (zwei überlappende AA'BB', 8 H, arom.). **9c**: Ausbeute 0.7 g (71%), **10c**: Ausbeute 0.5 g (76%).

Reaktion von **2b** mit Hexen-1

Es werden äquimolare Mengen an **2b** und Hexen-1 verwendet. Reaktionsführung und Charakterisierung erfolgen analog der Umsetzung von **2b** mit Buten-1. **6d**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.7–1.5 (br. m, 9 H, C₄H₉), 2.02 (s, 6 H, ArCH₃), 2.6–3.8 (ABX, 3 H, CH–CH₂), 5.65 und 5.83 (s, je 5 H, Cp), 6.75–7.58 (überlappende AA'BB', 8 H, arom.).

Umsetzung von **2b** mit Hexin-1

Die Darstellung und Charakterisierung des Adduktes **7a** erfolgt wie für die Reaktionen von **2b** mit Olefinen beschrieben. Entsprechend durchgeführte Abbaureaktionen liefern den erwarteten Alkohol **9a** und das konjugierte Dien **12a**. **7a**: Ausbeute 2.7 g (85%). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.88 (br. t., 3 H, CH₃), 1.4 (m, 4 H, Methylen), 2.0 (s, an der Grundlinie verbreitert, 8 H, ArCH₃ + CH₂), 5.34 (s, 1 H, =CH), 5.78 (s, 10 H, Cp), 6.90 und 7.37 (AA'BB', 8 H, arom.).

Umsetzung von **2b** mit Hexin-3

Die Darstellung von **7b** erfolgt analog zu den zuvor beschriebenen Synthesen. Ausbeute 3.5 g (70%). ¹H-NMR (C₆D₆): δ 0.32 (t, 3 H, CH₃), 0.93 (t, 3 H, CH₃), 1.63–2.1 (zwei überlappende q, 4 H, CH₂), 2.0 (s, 6 H, ArCH₃), 5.81 (s, 10 H, Cp), 6.87 und 7.30 (AA'BB', 8 H, arom.).

Relative Reaktionsgeschwindigkeit von 2b gegenüber Hexen-1/Hexin-1/Hexin-3

Zu einer Lösung von je 50 mg (0.1 mmol) 1b in Toluol- d_8 wird ein 100facher Überschuss eines Gemisches von Hexen-1/Hexin-1 (Molverhältnis 20/1) bzw. Hexin-1/Hexin-3 (Molverhältnis 1/2) gegeben und für eine Stunde bei 70°C thermolysiert. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ab und nimmt in Toluol- d_8 erneut auf. Die Produktverhältnisse 6d/7a bzw. 7a/7b werden direkt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integration der Cp-Signale bestimmt.

Reaktion von 2b mit Fumarsäuredimethylester

6.6 g (15.3 mmol) 2b in 100 ml Benzol werden nach Zusatz von 2.2 g Dimethylfumarat bei 70°C thermolysiert bis eine klare Lösung vorliegt (ca. 3 Std.). Der nach Abziehen des Benzols verbleibende rotgelbe, ölige Rückstand wird viermal mit je 100 ml Pentan extrahiert. Die erhaltene Pentanlösung wird bis zum Beginn der Kristallisation im Vakuum konzentriert. Es wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat wird weiteres Produkt gewonnen. Insgesamt werden 8.0 g (91%) des Adduktes 13-*trans* isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 2.13 (br. s, 6 H, ArCH_3), 3.13 und 3.30 (s, je 3 H, CO_2CH_3), 3.70 und 4.30 (AB, 3J 8.5 Hz, 2 H, $\text{CH-CO}_2\text{R}$), 5.95 und 6.07 (s, je 5 H, Cp), 6.95 und 7.48 (AA'BB', 4 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$), 7.09 und 7.75 (AA'BB', 4 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$). IR (C_6H_6 , komp.): 2970, 2920, 2870, 1740, 1620, 1510, 1210, 1170 cm^{-1} . Nach der Hydrolyse von 5.0 g (8.7 mmol) des Komplexes 13-*trans* werden nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel, Säule: 40 \times 2.5 cm, Hexan/Ether, 20%) 2.4 g (85%) des Lactons 15 isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 2.26 und 2.31 (s, je 3 H, ArCH_3), 2.48–2.85, 3.33–4.2 (ABX, 3 H), 7.0 (s, 4 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$), 7.13 und 7.46 (AA'BB', 4 H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$). IR (CCl_4 , komp.): 3025, 3000, 2955, 2920, 2870, 1785, 1505, 1350, 1215, 1160 cm^{-1} .

Reaktion von 2b mit Maleinsäuredimethylester

Aus der analogen Umsetzung von 2b mit Dimethylmaleat werden 7 g (83%) einer Produktmischung isoliert. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kann neben 13-*trans* (60%) das Produkt der stereospezifischen Reaktion 13-*cis* erkannt werden. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 2.87 und 3.77 (s, je 3 H, CO_2CH_3), 3.92 (AB, H_A , 3J 7.5 Hz, 1 H, $\text{CH-CO}_2\text{R}$), 5.91 und 6.03 (s, je 5 H, Cp), die Resonanzen der *p*-Tolyl-Protonen sowie des Protons H_B waren den Absorptionen von 13-*trans* überlagert. Nach Hydrolyse dieser Mischung von Komplexen wird 15 in 81%iger Ausbeute (1.7 g) isoliert.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J.M. Manriquez, D.R. McAlister, R.D. Sanner und J.E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 2716; P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, Acc. Chem. Res., 13 (1980) 121; G. Erker und K. Kropp, J. Organometal. Chem., 194 (1980) 45.
- 2 P.C. Wailes, R.S.P. Coutts und H. Weigold, Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and

- Hafnium, Academic Press, New York, 1974; G.M. Whitesides, J.F. Gaasch und E.R. Stedronsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5258.
- 3 F.G.A. Stone, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 551; S.D. Ittel, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 223; D. Walter, *Z. Chem.*, 15 (1975) 490; M.M. Hunt, R.D.W. Kemmitt, D.R. Russel und P.A. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1979, 287; T.T. Tsou, J.C. Huffman und J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2311; C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5421; H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal und M. Creswick, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 920; K.L. Brown, G.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Marsden und W.R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 503.
 - 4 G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2995.
 - 5 G. Fachinetti und C. Floriani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 654; G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 2297; G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 522, K. Engel und G. Erker, unveröffentlicht.
 - 6 G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 640; G. Erker und F. Rosenfeldt, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) C1.
 - 7 H.P. Fritz, *Adv. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 262.
 - 8 F. Rosenfeldt, Dissertation, Bochum 1981.
 - 9 H.H. Brintzinger und L.S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1105; J.W. Lauher und R. Hoffmann, *ibid.*, 98 (1976) 1729.
 - 10 P. Crews, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 636; J.L. Thomas, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1507; J. Schwartz und K.I. Gell, *J. Organometal. Chem.*, 184 (1980) C1.
 - 11 J.K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978; J.A. Connor, *Topics Curr. Chem.*, 71 (1977) 71.
 - 12 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1951) C71; J. Chatt und L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939; F.R. Hartley, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 657.
 - 13 M.J.S. Dewar und R.C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, 1975, S. 300; M.J.S. Dewar und G.P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 783.
 - 14 G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Coordination and Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
 - 15 D. Seebach, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 259.
 - 16 A. Stockis und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2953.
 - 17 P. Heimbach und R. Traunmüller, *Chemie der Metall-Olefin-Komplexe*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970; L. Cassar, P.E. Eaton und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3515; A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Shapley, R. White und J.A. Osborn, *ibid.*, 95 (1973) 597; J.X. McDermott, J.F. White und G.M. Whitesides, *ibid.*, 98 (1976) 6521; J.X. McDermott, M.E. Wilson und G.M. Whitesides, *ibid.*, 98 (1976) 6529; R.H. Grubbs und A. Miyashita, *ibid.*, 100 (1978) 1300.
 - 18 P. Binger, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 352; J. Browning, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 453.
 - 19 A. Bond, B. Lewis und M. Green, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 1109.
 - 20 K. Kropp und G. Erker, unveröffentlicht.
 - 21 F. Rosenfeldt und G. Erker, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 1637.