

Journal of Organometallic Chemistry, 221 (1981) 123–130
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

BIS(ALK-4-ENYL)ZINK-VERBINDUNGEN DURCH ADDITION VON ALK-2-ENYLZINK AN OLEFINE

HERBERT LEHMKUHL *, INGO DÖRING * und HANS NEHL

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Juni 1981)

Summary

The dialk-2-enylzinc compounds I–IV add to ethylene, oct-1-ene and 3,3-dimethylcyclopropene to give the corresponding di-alk-4-enylzinc compounds VI–IX (88–98% yield), XV and XVI (90–94% yield), XVII (7%) and XXIIIa–XXVIa (91–98% yield). Additions to XIII are regioselective with $Zn \rightarrow C(1)$ while stereoselective *cis*-addition to XXII is observed.

Zusammenfassung

Die Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen I–IV addieren sich an Ethylen (V), Oct-1-en (XIII) bzw. 3,3-Dimethylcyclopropen (XXII) zu den Bis(alk-4-enyl)-zink-Verbindungen VI–IX (88–98% Ausbeute), XV und XVI (90–94% Ausbeute), XVII (7% Ausbeute) und XXIIIa–XXVIa (91–98% Ausbeute). Die Additionen an XIII erfolgen regioselektiv mit $Zn \rightarrow C(1)$, die Anlagerungen an XXII stereoselektiv *cis*-ständig.

1. Einleitung

Die Addition von Bis(but-2-enyl)zink an Olefine wurde vom erstgenannten Autor zusammen mit H. Nehl [1] beschrieben. Die Additionen an Styrol und Butadien verlaufen nicht regioselektiv und führen daher zu Gemischen von $Zn \rightarrow C(1)$ - und $Zn \rightarrow C(2)$ -Addukten. Dadurch entstehen mit Butadien auch Verbindungen mit neuer $Zn-C_{allyl}$ -Bindung, die mit weiterem Butadien reagieren können.

Über die Synthese einer Reihe einheitlicher Bis(alk-4-enyl)zinkverbindungen aus den leicht zugänglichen Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen und Ethylen,

* I.D. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

Oct-1-en als repräsentativem Vertreter der Alk-1-ene oder 3,3-Dimethylcyclopropan als gespanntem Olefin soll hier berichtet werden.

1. Additionen an Ethylen

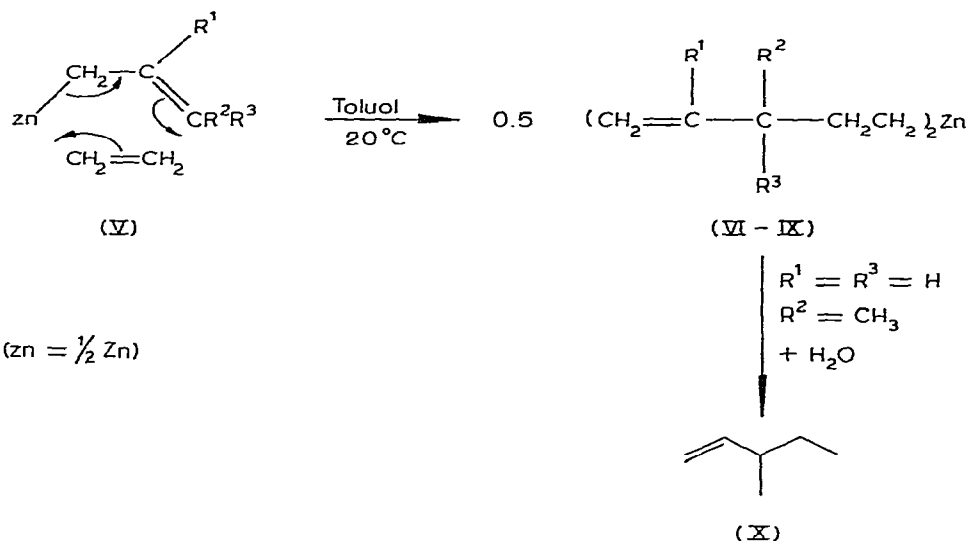
Die Anlagerungen von Bis(prop-2-enyl)- (I), Bis(2-methyl-prop-2-enyl)- (II), Bis(but-2-enyl)-zink (III) an Ethylen (V) verlaufen bei 20°C und 100–120 bar Ethylenanfangedruck innerhalb 36–96 h quantitativ. Beim weniger reaktiven Bis(3-methyl-but-2-enyl)zink (IV) sind wesentlich längere Reaktionszeiten erforderlich. Durch Ethylen scheinen die Verbindungen I–IV gegenüber metallorganischer Oligomerisation [1,2] oder homolytischem Zerfall [2,3] stabilisiert zu werden.

Die Bis(alk-4-enyl)zink-Verbindungen VI–IX konnten durch Destillation in 88–98% Ausbeute isoliert werden, s. Reaktionsschema 1.

¹H- und ¹³C-NMR-Messungen der Zinkverbindungen sowie die gaschromatographische Analyse des Hydrolyseproduktes X zeigen, dass pro Zn–C-Bindung nur ein Ethylen eingeschoben wird. Offenbar ist die Zn–C_{allyl}-Bindung in I–IV wesentlich reaktiver als die Zn–C_{prim}-Bindung in den Reaktionsprodukten VI–IX.

SCHEMA 1

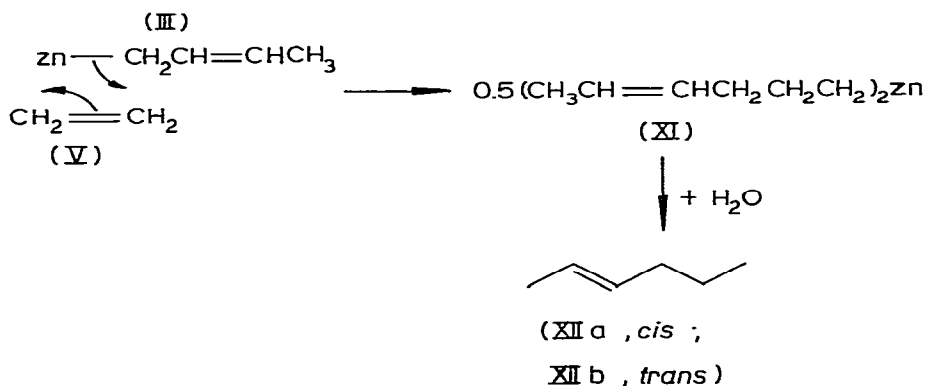
(I–IV)



(Alk-2-enyl) ₂ Zn	R ¹	R ²	R ³	(Alk-4-enyl) ₂ Zn	
Nr.				Nr.	Ausbeute (%)
I	H	H	H	VI	91
II	CH ₃	H	H	VII	91
III	H	CH ₃	H	VIII	98
IV	H	CH ₃	CH ₃	IX	88

Bei III und IV verlaufen die Additionen unter Allylinversion, woraus auf einen sechsgliedrigen Übergangszustand bei der Reaktion geschlossen werden kann, s. Reaktionsschema 1. Bei III ist der Anteil an Produkt, der ohne Inversion des Allylrestes offenbar über einen viergliedrigen Übergangszustand gemäss Schema 2 gebildet wird, ca. 3%.

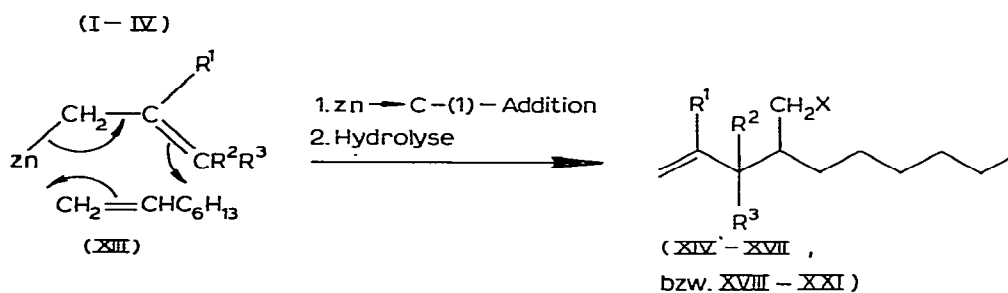
SCHEMA 2



2. Additionen an Oct-1-en

Die Umsetzungen von I–IV werden in überschüssigem Oct-1-en (XIII) bei 50°C durchgeführt. Es wurden gemäss Schema 3, zu über 98% durch Zn → C(1)-Addition, die Zinkverbindungen XIV–XVII gebildet. Da die zinkorganischen Reaktionsprodukte nicht mehr unzersetzt destillierbar waren, erfolgte deren Identifizierung durch Hydrolyse zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen XVIII–XXI.

SCHEMA 3



R ¹	R ²	R ³	X = zn	X = H	
				Nr.	Ausbeute (%)
H	H	H	XIV	XVIII	34
CH ₃	H	H	XV	XIX	94
H	CH ₃	H	XVI	XX	88
H	CH ₃	CH ₃	XVII	XXI	7

Bei Reaktionszeiten von 66–96 h lassen sich für XIX und XX Ausbeuten von ca. 90% erzielen. Bei der Umsetzung von IV mit XIII überwiegt der homolytische Zerfall von IV [2,3]; die Ausbeute an XXI betrug nur 7%.

Auffallend sind die Regioselektivitätsunterschiede beim Vergleich der Additionen analoger Zn- und Chloromagnesium-alk-2-enylverbindungen. Bei der Anlagerung von Organomagnesiumhalogeniden an Oct-1-en hängt die Additionsrichtung von Grösse und Richtung der induktiven Effekte der Reste R^1 – R^3 in $\text{HalMgCR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ab [4]. Bei Magnesiumverbindungen mit Prop-2-enyl- oder 2-Methylprop-2-enylrest erfolgt ausschliesslich $\text{Mg} \rightarrow \text{C}(1)$ -Addition, bei But-2-enyl- bzw. 3-Methyl-but-2-enylmagnesiumchlorid wurden Verhältnisse von $\text{Mg} \rightarrow \text{C}(1)$ –/ $\text{Mg} \rightarrow \text{C}(2)$ -Addition von 69/31 bzw. 55/45 [4] gefunden. Die analogen Diorganozink-Verbindungen addieren sich regioselektiv mit $\text{Zn} \rightarrow \text{C}(1)$ zu den einheitlichen Zinkverbindungen XIV–XVII.

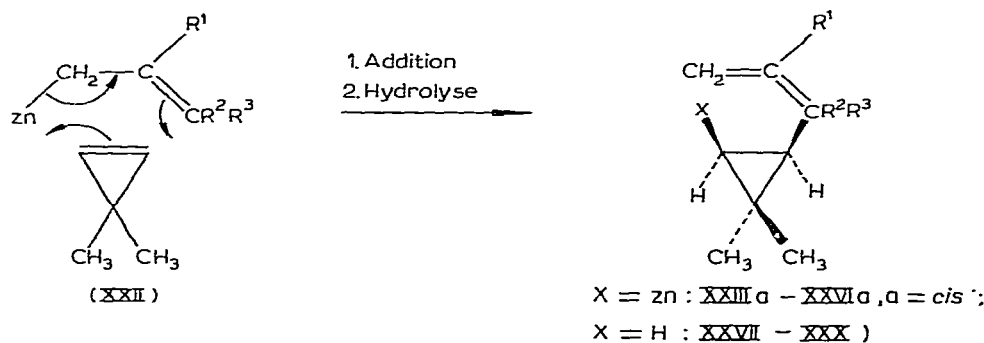
3. Additionen an 3,3-Dimethylcyclopropen

Aus dem Vergleich der Reaktivitäten von Ethylen und Oct-1-en ergab sich, dass monosubstituierte C=C-Bindungen weniger reaktiv sind. Bei den Umsetzungen mit XIII reichten Reaktionstemperaturen von 20°C für einen quantitativen Umsatz i. allg. nicht aus. Es war daher interessant zu prüfen, ob interne, disubstituierte C=C-Bindungen in einem gespannten Ringsystem ausreichend für eine Zn–C-Addition aktiviert sind. Bei 3,3-Dimethylcyclopropen (XXII) stellten wir fest, dass I–IV sich bereits bei –20 bis –5°C anlagern.

Die Additionen erfolgen stereoselektiv zu den *cis*-Verbindungen XXIIIa–XXVIa, bei III und IV unter Allylinversion, s. Schema 4.

SCHEMA 4

(I–IV)



R^1	R^2	R^3	Zn-Verbindung	Ausbeute (%)	Kohlenwasserstoff
H	H	H	XXIII a	93	XXVII
CH_3	H	H	XXIV a	91	XXVIII
H	CH_3	H	XXV a	98	XXIX
H	CH_3	CH_3	XXVI a	92	XXX

Überraschenderweise verlaufen diese Reaktionen auch in Ether bzw. THF (II wurde hier beispielhaft ausprobiert) quantitativ, während wir bei den Anlagen an andere Olefine beobachtet hatten, dass die Reaktivität von Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen gegenüber C=C-Bindungen durch Lewis-Basen stark herabgesetzt wird [5].

Die Zinkverbindungen XXIIIa–XXVIa sind stark lichtbrechende, farblose und zwischen 30 und 40°C/0.001 Torr destillierbare Flüssigkeiten. Sie zersetzen sich, wie ¹H-NMR-Untersuchungen zeigten, erst oberhalb von 200°C; die Halbwertszeit ist bei dieser Temperatur noch mehr als 2 h.

Experimenteller Teil

Additionen von Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen I–IV an Ethylen V

Allgemeine Vorschrift. Im 250-ml-Autoklaven wurden 50–100 mmol Bis(alk-2-enyl)zink in 30–40 ml Toluol mit Ethylen von ca. 100 bar Anfangsdruck 48–72 h bei 20°C geschüttelt. Anschliessend wurde Toluol bei 20°C/0.1 Torr abgezogen und der Rückstand bei 30–45°C (Bad)/0.0001 Torr destilliert.

Bis(pent-4-enyl)zink (VI). Aus 5.4 g (36.6 mmol) I wurden 6.8 g (33.4 mmol; 91%) VI erhalten; Sdp. ca. 27°C/0.0001 Torr. Gef.: Zn, 32.2. C₁₀H₁₈Zn (203.63) ber.: Zn, 32.10%. ¹³C-NMR (25.2 MHz, Toluol-*d*₈): δ 141.5 (d, C(4)), 117.2 (t, C(5)), 39.2 (t, C(3)), 26.9 (t, C(2)), 14.1 (t, C(1)) ppm.

Bis(4-methylpent-4-enyl)zink (VII). Aus 13.2 g (75.3 mmol) II wurden 15.8 g (68.3 mmol; 91%) VII erhalten; Sdp. ca. 30°C/0.0001 Torr. Gef.: Zn, 28.4. C₁₂H₂₂Zn (231.69) ber.: Zn, 28.22%. ¹H-NMR (80 MHz, Toluol-*d*₈): δ 4.86 (s, 5-CH=), 4.73 (s, 5-CH=), 1.99 (m, 3-CH₂), 1.77 (m, 2-CH₂), 1.57 (s, CH₃ an C(4)), 0.17 ppm (t, 1-CH₂); Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.): 2.3/4.1/2.8/1.8 (2/4/3/2). ¹³C-NMR (25.2 MHz, Toluol-*d*₈): δ 147.9 (s, C(4)), 113.2 (t, C(5)), 43.0 (t, C(3)), 25.4 (t, C(2)), 22.0 (q, C an C(4)) 13.2 (t, C(1)) ppm.

Bis(3-methylpent-4-enyl)zink (VIII). Aus 9.9 g (50.7 mmol) III wurden 11.6 g (50.1 mmol; 98%) VIII erhalten; Sdp. ca. 27°C/0.0001 Torr. Gef.: Zn, 28.5. C₁₂H₂₂Zn (231.69) ber.: Zn, 28.22%. ¹H-NMR (80 MHz, Toluol-*d*₈): δ 5.57 (m, 4-CH=), 5.10 (m, 5-CH= (*cis*)), 4.94 (m, 5-CH= (*trans*)), 2.1–1.1 (mehrere m, 3-CH, 2-CH), 0.97 (d, CH₃ an C(3)), 0.30 (m, 1-CH), 0.08 ppm (m, 1-CH); Intensitätsverhältnis: 1.1/1.9/3.3/2.7/2.0 (1/2/3/3/2). ¹³C-NMR (25.2 MHz, Toluol-*d*₈): δ 147.5 (d, C(4)), 115.7 (t, C(5)), 42.9 (d, C(3)), 35.4 (t, C(2)), 20.2 (q, CH₃ an C(3)), 12.4 ppm (t, C(1)).

Bis(3,3-dimethylpent-4-enyl)zink (IX). Aus 9.9 g (48.7 mmol) IV wurden 11.1 g (42.7 mmol; 88%) IX erhalten; Sdp. ca. 35°C/0.0001 Torr. Gef.: Zn, 25.4. C₁₄H₂₆Zn (259.74) ber.: Zn, 25.17%. ¹H-NMR (80 MHz, Toluol-*d*₈): δ 5.62 (m, 4-CH=), 5.07 (m, 5-CH= (*cis*)), 4.88 (m, 5-CH= (*trans*)), 1.61 (t, 2-CH₂), 0.90 (s, zwei CH₃ an C(3)), 0.08 ppm (t, 1-CH₂); Intensitätsverhältnis: 1.0/2.0/2.3/5.7/2.1 (1/2/2/6/2).

Additionen von Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen I–IV an Oct-1-en (XIII)

Allgemeine Vorschrift. 20–60 mmol I–IV wurden mit einem 4–10 fachen Überschuss an XIII 66–96 h bei 50°C gehalten. Anschliessend wurden bei 20°C/0.0001 Torr alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der Rückstand wurde in ca. 20 ml Ether aufgenommen und bei ca. –10 bis –5°C tropfenweise mit

10 proz. Salzsäure versetzt. Die etherische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit 10–20 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten Etherauszüge wurden mit NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und dann fraktionierend destilliert.

4-Methyldec-1-en (XVIII). Aus der Umsetzung von 3.5 g (23.7 mmol) I mit 26.9 g (240 mmol) XIII bei 50°C während 72 h wurden nach Hydrolyse 2.5 g (16.4 mmol; 35%) XVIII erhalten; Reinheit: 95 proz. (GC) *. ¹H-NMR (80 MHz, DCCL₃): δ 5.79 (m, 2-CH=), 4.95 (mehrere m, 1-CH₂=), 1.94 (m, 3-CH₂), 1.23 (mehrere m, 5-CH₂, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-CH₂, 9-CH₂), 0.86 (d, CH₃ an C(4)), 0.83 ppm (t, 10-CH₃); Intensitätsverhältnis: 1.1/2.1/2.0/10.8/6.0 (1/2/2/10/6).

2,4-Dimethyldec-1-en (XIX). Aus der Umsetzung von 6.5 g (37.1 mmol) II mit 17.0 g (152 mmol) XIII bei 50°C während 48 h wurden nach Hydrolyse und fraktionierender Destillation 11.7 g (69.7 mmol; 94%) XIX erhalten; Reinheit: 96 proz. (GC). ¹H-NMR (80 MHz, DCCL₃): δ 4.68 (d, 1-CH=), 4.62 (d, 1-CH=), 1.9 (mehrere m, 3-CH₂, 4-CH), 1.64 (s, CH₃ an C(2)), 1.24 (mehrere m, 5-CH₂, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-CH₂, 9-CH₂), 0.87 (t, 10-CH₃), 0.81 ppm (d, CH₃ an C(4)); Intensitätsverhältnis: 2.0/5.8/10.2/6.0 (2/6/10/6).

3,4-Dimethyldec-1-en (XX). Aus der Umsetzung von 2.4 g (13.7 mmol) III mit 8.6 g (76.9 mmol) XIII während 67 h bei 50°C wurden nach Hydrolyse und fraktionierender Destillation 4.1 g (24.4 mmol; 89%) XX erhalten; Reinheit: 96 proz. ¹H-NMR (80 MHz; DCCL₃): δ 5.73 (m, 2-CH), 4.9 (mehrere m, 1-CH₂=), 2.04 (m, 3-CH), 1.23 (mehrere m, 5-CH₂, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-CH₂, 9-CH₂), 0.95 (d, CH₃ an C(3)), 0.86 (t, 10-CH₃), 0.79 ppm (d, CH₃ an C(4)); Intensitätsverhältnis: 1.0/2.0/0.9/10.9/9.3 (1/2/1/10/9).

3,3,4-Trimethyldec-1-en (XXI). Aus der Umsetzung von 7.6 g (37.3 mmol) IV mit 42.0 g (374.0 mmol) XIII während 168 h bei 20°C wurden nach Hydrolyse und fraktionierender Destillation 1.0 g (5.5 mmol, 7%) XXI erhalten; Reinheit: 96 proz. (GC). ¹H-NMR (80 MHz; DCCL₃): δ 5.78 (m, 2-CH=), 4.89 (m, 1-CH=), 4.86 (m, 1-CH=), 1.23 (mehrere m, 5-CH₂, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-CH₂, 9-CH₂), 0.91 (s, zwei CH₃ an C(3)), 0.86 (t, 10-CH₃), 0.78 ppm (d, CH₃ an C(4)); Intensitätsverhältnis: 1.1/2.1/10.8/12.0 (1/2/10/12).

Additionen von Bis(alk-2-enyl)zink-Verbindungen an 3,3-Dimethylcyclopropen (XXII)

Allgemeine Vorschrift. In einem 250 ml Dreihalskolben, der mit Rührer sowie auf -30°C gekühltem Rückflusskühler und Tropftrichter ausgerüstet war, liess man bei -20°C zu 30–200 mmol I–IV in 20–80 ml Ether eine äquivalente Menge (60–400 mmol) XXII in 20–40 ml Ether Zutropfen, liess dann das Reaktionsgemisch sich auf 20°C erwärmen und hielt bei dieser Temperatur 12 h. Lösungsmittel und nicht umgesetztes XXII wurden bei 20°C/1 Torr abgezogen, der Rückstand bei 80–120°C (Bad)/0.0001 Torr destilliert.

Bis[2,2-dimethyl,3(Z)-(prop-2'-enyl)cyclopropyl]zink (XXIIIa). Aus 4.7 g (31.9 mmol) I und 4.6 g (67.6 mmol) XXII wurden bei 100°C (Bad)/0.0001 Torr 8:4 g (29.6 mmol; 93%) XXIIIa erhalten. Gef.: Zn, 23.0. C₁₆H₂₆Zn (283.76) ber.: Zn, 23.04%. ¹H-NMR (80 MHz; Toluol-d₈): δ 5.90 (m, 2'-CH),

* Gaschromatographische Bedingungen: 45 m OV 101 (Glas, Ø ~0.25 mm); 70–230°C (Temp.-Programm: 4°/min); 1.5 atm H₂; FID.

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN ^a DER BIS(PENT-4-ENYL)ZINK-VERBINDUNGEN VI–IX

Zn-Verbindung Nr.	m/e (relative Intensität)
VI	204 (M ⁺) (1), 186 (1), 174 (2), 161 (2), 133 (57), 105 (44), 67 (18), 64 (6), 55 (6), 53 (11), 41 (100), 39 (31), 29 (6), 28 (7), 27 (17)
VII	230 (M ⁺) (1), 202 (3), 147 (42), 119(31), 67 (15), 55 (100), 41 (35), 39 (28), 29 (25), 27 (19)
VIII	230 (M ⁺) (1), 202 (3), 175 (1), 174 (1), 147 (24), 129 (18), 64 (3), 55 (100), 41 (11), 39 (10), 29 (15), 27 (11)
IX	258 (M ⁺) (1), 230 (2), 202 (4), 189 (1), 161 (12), 133 (9), 69 (100), 41 (39), 39 (7), 29 (3), 27 (7)

^a 70 eV.

5.06 (m, 3'-CH), 5.01 (m, 3'-CH), 2.21 (m, 1'-CH), 1.90 (m, 1'-CH), 1.13 and 1.11 (zwei s, zwei CH₃ an C(2)), 0.86 (m, 3-CH), -0.47 ppm (d, 1-CH),

³J(H,H) 9.5 Hz; Intensitätsverhältnis: 0.9/1.9/2.2/5.6/1.4/0.9 (1/2/2/6/1/1).

Bis[2,2-dimethyl,3(Z)-(2'-methylprop-2'-enyl)cyclopropyl]zink (XXIVa).

Aus 27.5 g (156.8 mmol) II und 24.5 g (360 mmol) XXIII wurden bei 120°C (Bad)/0.0001 Torr 44.4 g (142.4 mmol; 91%) XXIVa erhalten. Gef.: Zn, 20.9.

C₁₈H₃₀Zn (311.82) ber.: Zn, 20.97%. ¹H-NMR (80 MHz; Toluol-d₈): δ 4.85 (s, 3'-CH₂=), 2.18 (m, 1'-CH), 1.89 (m, 1'-CH), 1.72 (s, CH₃ an C-2'), 1.16 (s, CH₃ an C(2)), 1.12 (s, CH₃ an C(2)), 0.97 (m, 3-CH), -0.48 (d, 1-CH);

³J(H,H) 9.0 Hz; Intensitätsverhältnis: 2.4/2.4/3.3/5.2/1.0/0.8 (2/2/3/6/1/1).

Bis[2,2-dimethyl,3(Z)-(1'-methylprop-2-enyl)cyclopropyl]zink (XXVa).

Aus 36.0 g (205.3 mmol) III und 30.1 g (441.8 mmol) XXII wurden bei 90°C (Bad)/0.0001 Torr 62.5 g (200.4 mmol; 98%) XXVa erhalten. Gef.: Zn, 20.6.

C₁₈H₃₀Zn (311.82) ber.: Zn, 20.97%. ¹H-NMR (80 MHz, THF-d₈): δ 5.9 (m, 2'-CH), 5.0 (mehrere m, 3'-CH₂=), 1.1 (m, zwei CH₃ an C(2) und CH₃ an C(1')), 0.46 (m, 3-CH), -0.62 (m, 1-CH); ³J(H,H) 9.5 Hz; Intensitätsverhältnis: 1.0/2.0/8.8/0.9/0.9 (1/2/9/1/1).

Bis[2,2-dimethyl,3(Z)-(1',1'-dimethylprop-2'-enyl)cyclopropyl]zink (XXVIa).

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN ^a DER BIS(CYCLOPROPYL)ZINK-VERBINDUNGEN XXIII–XXVI

Zn-Verbindung Nr.	m/e (relative Intensität)
XXIII	282 (M ⁺) (2), 173 (8), 109 (100), 93 (28), 91 (15), 81 (24), 79 (17), 77 (19), 69 (25), 67 (86), 55 (28), 53 (15), 43 (44), 41 (66), 39 (25), 29 (14), 27 (18)
XXIV	310 (M ⁺) (3), 187 (17), 123 (93), 107 (9), 95 (14), 81 (100), 67 (25), 57 (12), 55 (25), 53 (12), 43 (37), 41 (44), 39 (11), 29 (14), 27 (10)
XXV	310 (M ⁺) (1), 295 (7), 187 (15), 123 (100), 109 (16), 107 (15), 95 (13), 81 (96), 69 (55), 68 (52), 67 (36), 57 (13), 55 (27), 53 (11), 43 (28), 41 (55), 39 (7), 29 (9), 27 (5)
XXVI	338 (M ⁺) (4), 323 (1), 201 (11), 137 (73), 107 (11), 95 (100), 81 (32), 69 (47), 67 (31), 57 (39), 55 (27), 53 (13), 43 (33), 41 (60), 39 (11), 29 (13), 27 (11)

^a 70 eV.

Aus 5.6 g (27.5 mmol) IV und 4.0 g (58.8 mmol) XXII wurden bei 120°C (Bad)/0.0001 Torr 8.6 g (25.3 mmol; 92%) XXVIa erhalten. Gef.: Zn, 19.2. C₂₀H₃₄Zn (339.87) ber.: Zn, 19.24%. ¹H-NMR (80 MHz; Toluol-d₈): δ 5.94 (m, 2'-CH), 5.0 (mehrere m, 3'-CH₂=), 1.2 (mehrere s, zwei CH₃ an C(1')), zwei CH₃ an C(2)), 0.94 (d, 3-CH), -0.56 (d, 1-CH); ³J(H,H) 10.5 Hz; Intensitätsverhältnis: 1.0/2.0/11.7/1.0/0.9 (1/2/12/1/1).

Literatur

- 1 H. Lehmkuhl und H. Nehl, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) 1.
- 2 H. Lehmkuhl, I. Döring und H. Nehl, *J. Organometal. Chem.*, **221** (1981) 7.
- 3 R. Benn, E.G. Hoffmann, H. Lehmkuhl und H. Nehl, *J. Organometal. Chem.*, **146** (1978) 103.
- 4 H. Lehmkuhl, W. Bergstein, D. Henneberg, E. Janssen, O. Oibrysch, D. Reinehr und G. Schomburg, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1176.
- 5 Vgl. analoges Verhalten von Prop-2-enyl-magnesiumhalogeniden [6,7].
- 6 H. Lehmkuhl und K. Mehler, *Liebigs Ann. Chem.*, (1978) 1841.
- 7 H. Lehmkuhl und E. Janssen, *Liebigs Ann. Chem.*, (1978) 1854.