

DIE OLIGOMERISIERUNG ENDSTÄNDIGER HYDROXYACETYLENE MIT RHODIUMKOMPLEXKATALYSATOREN

HANS-ALBERT SCHÄFER, RAINER MARCY, THOMAS RÜPING und HELLMUT SINGER *

Fachbereich Chemie, Universität Mainz, Becher Weg 34-SB 1, D 6500 Mainz (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Juni 1982)

Summary

The substrate and ligand influence on oligomerisation of terminal hydroxyacetylenes catalysed by rhodium complexes has been studied. In this reaction α - and β -hydroxyacetylenes were compared with each other and with an unsubstituted terminal alkyne.

The concentration dependant ligand control with Ph_3As and Ph_3P has been compared and different ligand association behaviour is found, because only with Ph_3As as ligand at intermediate concentrations cyclic trimers are selectively formed. Some brief experiments with different *p*- and *o*-substituted triphenylarsines show electronic and marked steric influences on the oligomerisation of 3-methylbutyne-1-ol-3.

Zusammenfassung

Substrat- und Ligandeeinfluss auf die rhodiumkatalysierte Oligomerisierung von endständigen Hydroxyacetylenen sind untersucht worden. Bezüglich der Produktverteilung wurden α - mit β -Hydroxyacetylenen sowie mit einem unsubstituierten endständigen Alkin verglichen.

Die konzentrationsabhängige Ligandsteuerung mit Ph_3As und Ph_3P ist verglichen worden; sie führt zur Annahme verschiedener Assoziationsphänomene, denn nur mit Ph_3As als Ligand entstehen in einem mittleren Konzentrationsbereich bevorzugt cyclische Trimere. Einige orientierende Versuche zum Ligandeeinfluss sind mit verschiedenen *p*- und *o*-substituierten Triphenylarsinen durchgeführt worden.

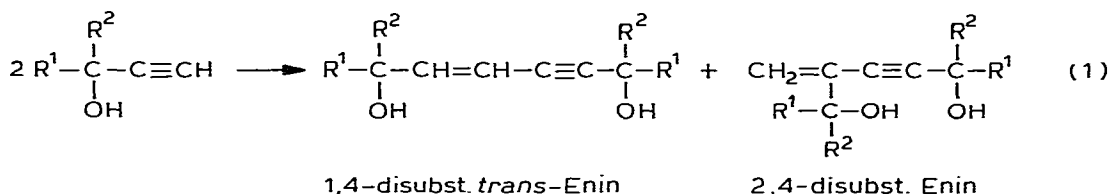
Einleitung

Heimbach und Schenkluhn haben ausführlich dargelegt, wie homogene Katalysen über input-output-Beziehungen untersucht und verstanden werden können [1]. Es bietet sich an, das von ihnen entwickelte Konzept auf die Oligomerisierung endständiger Acetylene anzuwenden. Diese Reaktionen sind bereits mit

verschiedenen Acetylenen und ganz unterschiedlichen Katalysatorsystemen durchgeführt worden. Dabei entstehen Dimere, Trimere, Tetramere und/oder höhere Oligomere.

In grösserer Zahl sind Arbeiten mit Nickelkomplexen als Katalysatoren veröffentlicht worden [2–10], die auf Reppe zurückgehen [11]. Mit Rhodiumkomplexen wurden Ligandeffekte auf die Dimerisierung von Pentin-1 untersucht [12] sowie die Dimerisierung von Octin-1 und Phenylacetylen [13] und die Oligomerisierung des Methylacetylen [14,15] durchgeführt.

Ältere Versuche [16] aufgreifend, hatten wir begonnen, die Dimerisierung von endständigen α -Hydroxyacetylenen mit dem Wilkinsonkomplex systematischer zu untersuchen [17]. Mit einem konstanten Katalysatorsystem wurde der Substrateinfluss auf die Verteilung der Dimeren (Gl. 1) erfasst, wobei insbesondere Mischdimerisierungen sich als aufschlussreich erwiesen. Neben weiteren Untersuchungen zur Substratabhängigkeit dieser Dimerisierung war nun der Ligandeeinfluss auf die Reaktion von Interesse.



β -Hydroxyacetylene

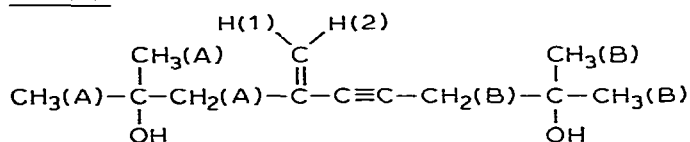
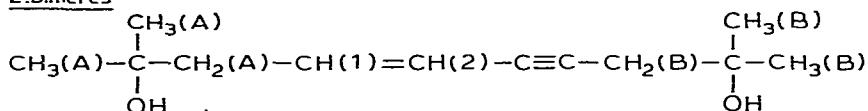
Sterische Effekte, die bei den α -Hydroxyacetylenen das unterschiedliche Verhalten bestimmen [17], sollten bei β -Hydroxyacetylenen schwächer ausgeprägt sein. Ihr Produktspektrum könnte deshalb stärker dem unsubstituierter endständiger Alkine entsprechen.

Die Umsetzung von 4-Methylpentin-1-ol-4 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ als Katalysator ergibt nach gaschromatographischer Auswertung praktisch nur Dimere (ca. 3% höhere Oligomere). Kinetische Messungen haben ausserdem bestätigt, dass die Reaktion auch in Bezug auf dieses Monomere von zweiter Ordnung ist.

In einem Gemisch, das 80% des Dimeren mit der kürzeren gaschromatographischen Retentionszeit und 14% des zweiten Dimeren enthielt (Kp 98–104°C/0.3 Torr), konnten beide Substanzen IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig zugeordnet werden. Das flüchtigere erste Dimere entspricht wie erwartet dem 2,4-disubstituierten Enin (60 MHz-Spektrum in CDCl_3 , δ -Werte in ppm: $\text{CH}_3(\text{A})$ und $\text{CH}_3(\text{B})$ bei 1.25 (s) und 1.30 (s); $\text{CH}_2(\text{A})$ und $\text{CH}_2(\text{B})$ bei 2.35 (s) und 2.49 (s); OH bei 2.67 (s); H(1) und H(2) bei 5.26 (d) und 5.43 (d) mit J ca. 1.5 Hz).

Für das 1,4-Enin treten in diesem Gemisch keine getrennten Signale der Methylgruppen und der Hydroxygruppe auf, die übrigen Resonanzen erlauben aber eine eindeutige Zuordnung: $\text{CH}_2(\text{A})$ bei 2.02 (d) J ca. 2 Hz und $\text{CH}_2(\text{B})$ bei 2.16 (s); H(1) bei 5.65 (m) und H(2) bei 6.01 (d) J ca. 15 Hz.

Das Verhalten des 4-Methylpentin-1-ols-4 entspricht danach bezüglich der Selektivität seiner Dimerisierung dem analogen α -Hydroxyacetylen, dem 3-Methylpentin-1-ol-3. Im Unterschied zu diesem ist aber das Verhältnis von 2,4- zu 1,4-disubstituiertem Enin mit 55/45 beim 4-Methylpentin-1-ol-4 sehr deutlich zu Gunsten

1. Dimeres2. Dimeres

des 2,4-Isomeren verschoben, weil die sterische Beanspruchung durch die geminalen Substituenten im β -Hydroxyacetylen geringer ist (vgl. Strukturdaten des Vinylacetylen [18]). Das Verhältnis entspricht damit dem beim Pentin-1-ol-3, d.h. die Methyl- und Hydroxygruppe jeweils in β -Stellung üben in dieser Hinsicht einen gleichen Effekt aus wie die Hydroxygruppe allein in α -Stellung (Tab. 1).

Die Verteilung der Dimeren für verschiedene β -Hydroxyacetylene ist in Tab. 2 zusammengestellt. Daraus geht besonders ein stärkerer Einfluss der Phenylgruppe zugunsten des 1,4-Enins hervor. Dieser spezielle Effekt wird bei den substituierten α -Alkinolen von dem starken sterischen Effekt beider Substituenten in α -Stellung, der das 1,4-Enin begünstigt, überdeckt.

Die Verteilung der beiden Dimeren ausgehend vom 4-Methylpentin-1-ol-4 ist deutlich von der Reaktionstemperatur abhängig (Tab. 3), wobei das 2,4-disubstituierte Enin bei niedrigerer Temperatur bevorzugt entsteht. Bei den substituierten α -Alkinolen (Nr. 1 in Tab. 1) ist dagegen im untersuchten Temperaturbereich (40–80°C) praktisch keine Änderung des Verhältnisses der beiden Dimeren zu beobachten.

Mit Hexin-1 stellen 50% des Umsatzes bei 60–80°C höhere aliphatische Oligomere dar. Die beiden Dimeren entstehen bei 80°C im Verhältnis 65/35 (2,4- zu 1,4-Enin) und bei 60°C im Verhältnis 80/20. Das Verhältnis von 87/13 für die Dimeren des Octins-1 [13] mit dem gleichen Katalysator bei Raumtemperatur schliesst sich unseren Ergebnissen an; S. Yoshikawa et al. fanden für Hexin-1 bei 100°C ein Verhältnis von 66/34 für die beiden Dimeren [12].

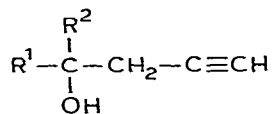
TABELLE 1

VERHÄLTNISS DER DIMEREN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER STELLUNG UND ANZAHL DER SUBSTITUENTEN BEI ENDSTÄNDIGEN, ALIPHATISCHEN ACETYLENEN (KATALYSATOR $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, REAKTIONSTEMPERATUR 80°C)

Substituenten		Verhältnis 2,4- zu 1,4-Enin
$\alpha\text{-CH}_3$	$\alpha\text{-OH}$	5/95
–	$\alpha\text{-OH}$	55/45
$\beta\text{-CH}_3$	$\beta\text{-OH}$	55/45
–	$\beta\text{-OH}$	75/25
–	–	65/35

TABELLE 2

DIMERENVERTEILUNG AUSGEHEND VON VERSCHIEDENEN β -HYDROXYACETYLENEN BEI 80°C MIT $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ ALS KATALYSATOR



R ¹	R ²	Verhältnis 2.4- zu 1.4-Enin
H	H	78/22
Propyl	H	75/25
Phenyl	H	54/46
CH ₃	CH ₃	55/45
Phenyl	CH ₃	40/60

TABELLE 3

DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER DIMERISIERUNG VON 4-METHYLPENTIN-1-OL-4 (0.8 mol/l) MIT $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (0.75 mol%) IN BENZOL

Temperatur (°C)	Umsatz (%) nach 2 h	Verhältnis 2.4-zu 1.4-Enin
60	40	70/30
70	53	62/38
80	70	55/45

Die Substituenteneffekte auf das Verhältnis der Dimeren (Tab. 1) laufen damit beim unsubstituierten β -Hydroxyacetylen aus und setzen sich beim Übergang auf ein aliphatisches n-Alkin nicht weiter fort. Andererseits verhalten sich alle untersuchten substituierten Alkine (Nr. 1–4 der Tab. 1 mit Kettenlängen von C₄ bis C₇) bezüglich der Selektivität ihrer Dimerisierung gleich ($\leq 5\%$ höhere Oligomere), und erst beim Hexin-1 geht diese Selektivität stark zurück. Nach [12] verhalten sich Propin und Pentin-1 ebenso wie das Hexin-1, während Methoxypropin und 3,3-Dimethylbutin-1 mit hoher Selektivität dimerisieren. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob das ein allgemeiner sterischer Effekt sowie ein spezieller Effekt der Hydroxy- oder Methoxygruppe ist.

Ligandsteuerungen

Im Unterschied zum Katalysatorsystem mit dem Liganden Ph_3P , mit dem α - und β -Hydroxyacetylen ganz bevorzugt dimerisieren, führte der Ligand Ph_3As mit einem Methallylrhodium(III)chlorid-Komplex zu einer recht selektiven Cyclotrimersierung des 3-Methylbutin-1-ols-3 [17]. Mit einer Versuchsreihe, in der Ph_3As und Ph_3P kontinuierlich variiert wurden, konnte nun mit 3-Methylpentin-1-ol-3 gezeigt werden, dass beim Vorliegen beider Liganden das Triphenylphosphin das katalytische Verhalten bestimmt (Tab. 4) und deshalb bevorzugt in den Komplex eintreten wird.

TABELLE 4

Ph₃P UND Ph₃As ALS KONKURRIERENDE LIGANDEN(20 mg (C₈H₁₄)₂RhCl, 0.5 ml 3-Methylpentin-1-ol-3, 5 ml Toluol, 6 Äquivalente (Ph₃P + Ph₃As) pro Rh)

Äquivalente Ligand/Rh		Verhältnis
Ph ₃ As	Ph ₃ P	Trimere zu Dimere
–	6	1/18
3	3	1/19
4	2	1/18
5	1	1/19
5.5	0.5	1/5
6	–	1/0.15

Erst ab einem 10-fachen Überschuss an Triphenylarsin wirkt sich dieser Ligand auf die Produktverteilung aus. Die Verteilung der Produkte ist dabei abhängig von den Konzentrationen sich einstellender Komplexgleichgewichte mit den konkurrierenden Liganden Ph₃P und Ph₃As sowie den Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte, wobei die Trimerisierung deutlich langsamer abläuft als die Dimerisierung.

Im Anschluss an diese Vorversuche wurden Ligandkonzentrations-Steuerungskarten [1,19] für diese beiden Liganden ermittelt. Die Konzentration des Ph₃As wurde dazu in den Grenzen Rhodium zu Ph₃As von 1/0.2 bis 1/200 variiert (3-Methylpentin-1-ol-3 zu Rhodium wie 100/1). In Fig. 1a sind die Ausbeuten der Dimeren und der Trimeren bezogen auf einen inneren Standard in Abhängigkeit vom lg[Ph₃As]/[Rh] aufgetragen, und in Fig. 1b sind die Molprozent der beiden Oligomeregruppen gegen lg[Ph₃As]/[Rh] dargestellt.

Aus Fig. 1a ist zu ersehen, dass ein praktisch inaktiver, ligandfreier Komplex bei

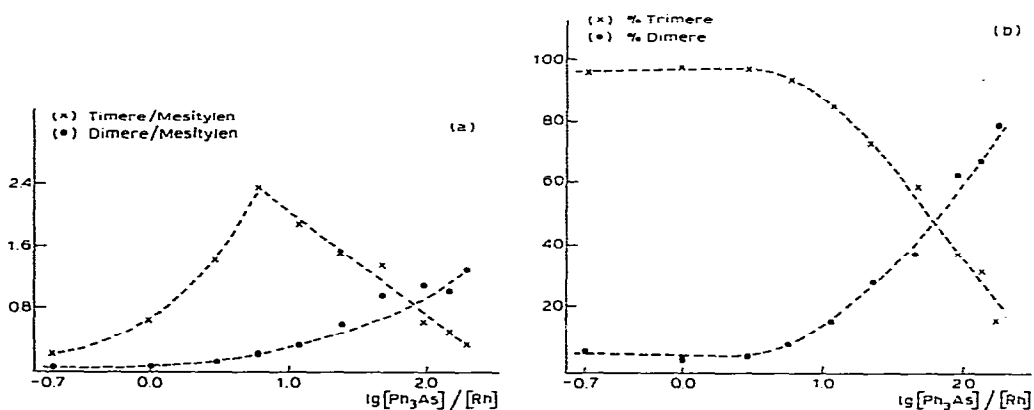
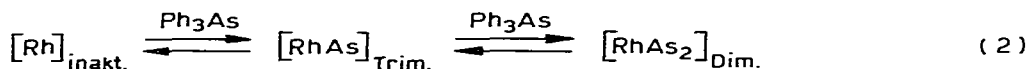


Fig. 1. Die Oligomerisierung des 3-Methylpentin-1-ols-3 in Abhängigkeit von der Konzentration des Ph₃As. (a) Die Umsätze zu Dimeren und Trimeren bezogen auf den inneren Standard in Abhängigkeit von lg[Ph₃As]/[Rh]. (b) Molprozent der Dimeren und Trimeren in Abhängigkeit von lg[Ph₃As]/[Rh] (Σ Dimere + Trimere = 100%).

Zusatz von Ph_3As stetig an Aktivität gewinnt. Wir interpretieren das mit einer ersten Assoziationsstufe, aus der heraus bevorzugt Trimere entstehen.

Es schliesst sich eine zweite Assoziationsstufe mit einem Umschaltbereich bei recht hoher Ligandkonzentration an (Verhältnis Ph_3As zu $\text{Rh} = 63$ nach Fig. 1b), die zu einem Zwischenkomplex führt, aus dem heraus Dimere entstehen (1,4-Enin zu 2,4-Enin im Verhältnis 2/1). Damit ergibt sich die Gleichung 2 für ein Assoziationschema mit diesem Liganden.



Mit 3-Methylbutin-1-ol-3 als Substrat und dem gleichen Katalysatorsystem ergibt sich ein ähnliches Bild der Ligandkonzentrationssteuerungskarte (Fig. 2a). Für dieses Beispiel ist zusätzlich die Monomerkonzentration bestimmt worden, so dass auch der Umschaltbereich für die 1. Assoziationsstufe (Fig. 2b), aus der heraus Trimere gebildet werden, angegeben werden kann (etwa 5 $\text{Ph}_3\text{As}/\text{Rh}$).

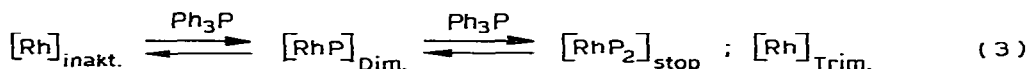
Der Umschaltbereich für die 2. Assoziationsstufe tritt bei einem Verhältnis von 79 Ph_3As pro Rhodium auf (Fig. 2c). Dieser etwas höhere Wert ist im Einklang mit dem Befund [17], dass bei Mischdimerisierungen das Methylbutinol gegenüber dem Methylpentinol bevorzugt in einen π -Komplex eintritt.

In einer weiteren Versuchsreihe mit Triphenylphosphin wurde ganz analog mit 3-Methylpentin-1-ol-3 das Verhältnis Rhodium zu Ligand in den Grenzen 1/0.5 bis 1/20 variiert (Fig. 3). Der Verlauf der Steuerung ist dabei deutlich verschieden von dem mit Ph_3As . Aus Fig. 3 geht hervor, dass in diesem Fall nur eine Kopplung zwischen dem Monomeren und den Dimeren vorliegt. Der Umschaltbereich tritt bei etwa 1.4 Äquivalenten Triphenylphosphin pro Rhodium auf.

Die Bildung der geringen Menge der Trimeren lässt dagegen keine Abhängigkeit von der Phosphinkonzentration erkennen; sie sollten deshalb aus einem unabhängigen ligandfreien Zwischenkomplex entstehen, da sie bei den Reaktionsbedingungen in Abwesenheit des Rhodiumkomplexes nicht gebildet werden.

Mit 3-Methylbutin-1-ol-3 und dem gleichen Katalysatorsystem ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Menge der Trimeren bleibt über den gesamten Konzentrationsbereich des Liganden Ph_3P sehr niedrig und der Umschaltbereich Monomeres/Dimere tritt im gleichen Bereich mit dem recht niedrigen Wert von 1.2 $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Rh}$ auf.

Mit diesem Substrat ist die Ligandkonzentration bis auf das Verhältnis 100 $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Rh}$ erhöht worden. Dabei wurde eine zweite Assoziationsstufe, die zu einem stop-Komplex führt, bei etwa 40 Ph_3P pro Rhodium registriert. Es ergibt sich damit für das Katalysatorsystem mit dem Liganden Triphenylphosphin die Gl.3.



Versuche mit verschiedenen Triarylarminen als Liganden wurden mit 3-Methylpentin-1-ol-3 als Substrat bei 80°C in Toluol durchgeführt (Tab. 5). Substituenten in *p*-Stellung üben danach einen Einfluss auf die Produktverteilung aus. Viel ausgeprägter wirken sich aber sterische Effekte aus, denn mit (*o*-Tolyl) $_3\text{As}$ oder (*o*-Anisyl) $_3\text{As}$ im Katalysatorsystem sinkt der Umsatz auf 10–20% ab. Es wird mit diesen Arminen auch eine ganz andere Produktverteilung registriert; neben den Dimeren entstehen lineare und cyclische Trimere sowie Tetramere jeweils in ungefähr gleichen Mengen.

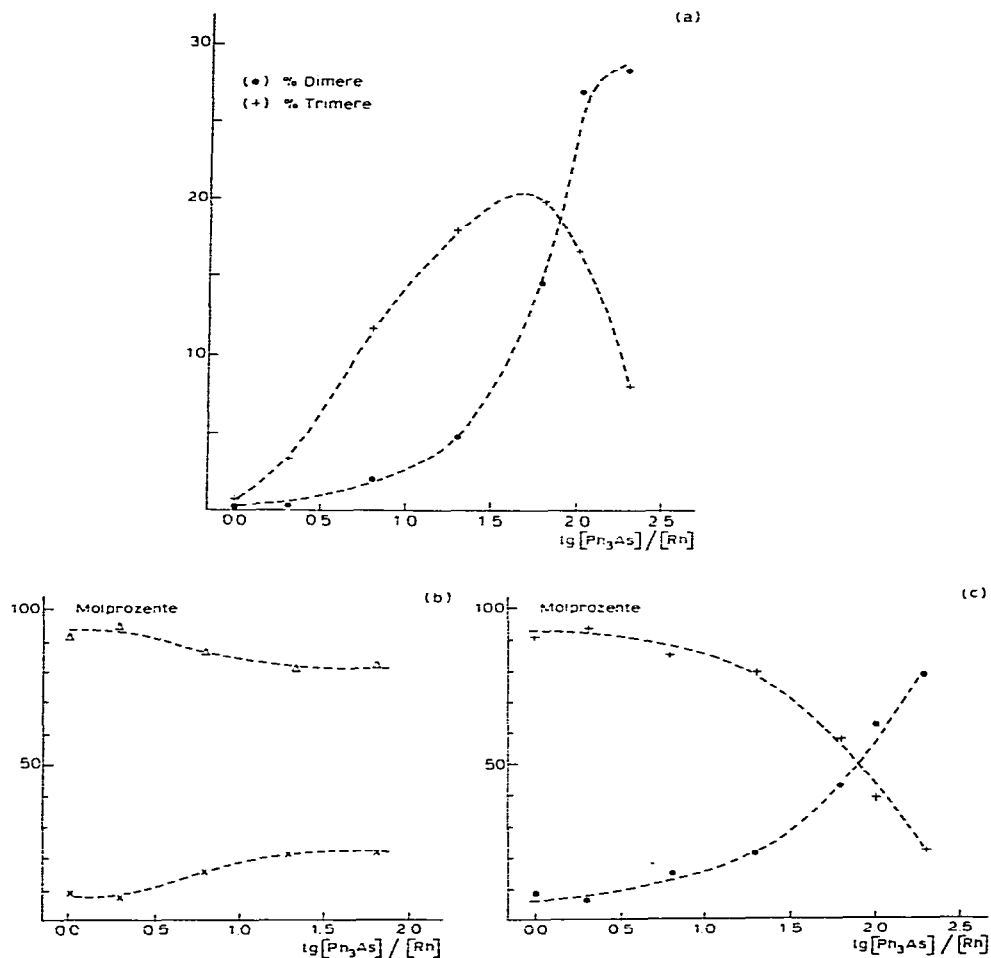


Fig. 2. Die Oligomerisierung des 3-Methylbutan-1-ols-3 in Abhängigkeit von der Konzentration des Liganden Ph_3As . (a) Die Umsätze zu Dimeren und Trimeren in Abhängigkeit von $\lg[\text{Ph}_3\text{As}]/[\text{Rh}]$. (b) Die Molprozente des Monomeren (Δ) und der Trimeren (\times) in Abhängigkeit von $\lg[\text{Ph}_3\text{As}]/[\text{Rh}]$. (Σ Monomeres + Trimere = 100%). (c) Die Molprozente der Dimeren (\bullet) und Trimeren (\times) in Abhängigkeit von $\lg[\text{Ph}_3\text{As}]/[\text{Rh}]$ (Σ Dimere + Trimere = 100%).

TABELLE 5

UMSATZ UND PRODUKTVERTEILUNG BEI DER OLIGOMERISIERUNG VOM 3-METHYLBUTIN-1-OL-3 MIT SUBSTITUIERTEN TRIARYLARSINEN (Substrat zu Arsin zu Rhodium wie 100:6:1, 80°C, 6 h in Toluol.)

Ligand	Umsatz nach 6 h (%)	Produktverteilung	
		Dimere (%)	Trimere (%)
Ph_3As	51	6	94
(<i>p</i> -Tolyl) $_3\text{As}$	58	10	90
(3,4-Xylyl) $_3\text{As}$	70	10	90
(<i>p</i> -Anisyl) $_3\text{As}$	75	22	78

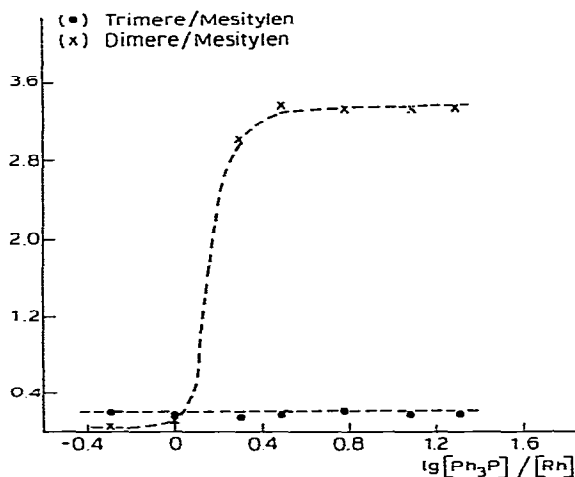


Fig. 3. Die Oligomerisierung des 3-Methylpentin-1-ols-3 in Abhängigkeit von der Konzentration an Ph_3P . Die Umsätze zu Dimeren und Trimeren bezogen auf den inneren Standard in Abhängigkeit von $\lg[\text{Ph}_3\text{P}]/[\text{Rh}]$.

Kinetische Experimente mit verschiedenen α -Alkinolen und Ph_3As , $(3,4\text{-Xylyl})_3\text{As}$ sowie $(p\text{-Anisyl})_3\text{As}$ als Liganden haben den Befund bestätigt [17], dass mit 3-Methylbutin-1-ol-3 und Ph_3As im Rhodiumkatalysator eine Auswertung nach 3. Ordnung bezüglich des Substrats für den Hauptteil der Trimerisierung Linearität ergibt.

Experimentelles

Ausgangsverbindungen. Die β -Hydroxyacetylene wurden bis auf das Butin-1-ol-4 (Firma Aldrich) nach einer Literaturvorschrift [20] aus Propargylbromid, Zinkpulver und der geeigneten Ketoverbindung synthetisiert. Dabei entstanden Allene als Nebenprodukte, die in den Produkten neben etwas Ausgangsketon auch nach einer Destillation über eine Drehbandkolonne teilweise noch enthalten waren:

4-Methylpentin-1-ol-4, Siedetemp. $39\text{--}42^\circ\text{C}/14$ Torr, Ausbeute 45%, Gehalt 91% (gaschromatographisch).

Heptin-1-ol-4, Siedetemp. $60\text{--}62^\circ\text{C}/12$ Torr, Ausbeute 40%, Gehalt 76%.

4-Phenylpentin-1-ol-4, Siedetemp. $99\text{--}102^\circ\text{C}/0.7$ Torr, Ausbeute 35%, Gehalt 74%.

4-Phenylbutin-1-ol-4, Siedetemp. $99\text{--}103^\circ\text{C}/1.1$ Torr, Ausbeute 32%, Gehalt 92%.

Die α -Hydroxyacetylene sind von der BASF zur Verfügung gestellt worden, nur das Hexin-1-ol-3 ebenso wie auch das Hexin-1 stammten von der Firma Fluka.

Das Tri-*p*-tolylarsin ist von der Firma Strem-Chemicals bezogen worden; die übrigen substituierten Triarylsarsine wurden ausgehend von AsCl_3 über eine Wurtz-Fittig-Synthese [21] bzw. durch Umsetzung mit entsprechenden Grignardreagenzien [22,23] dargestellt.

$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ [24] und $(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}$ [25] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Geräte. Die gaschromatographischen Messungen wurden mit einem Fractovap

2200 von Carlo Erba (2 m Säule gefüllt mit 7% Silicon OV-1 auf Chromosorb) und einem Integrator der Spectra Physics Modell Autolab 6300 sowie einem Varian Aerograph 1200 (2 m Säule gefüllt mit SE-30 auf Chromosorb) und einem Schreiber mit Integrator Servogor 5b durchgeführt. Als innerer Standard diente Mesitylen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind mit einem Jeol 60 MHz-Gerät registriert worden.

Umsetzungen. Die Dimerisierungen der β -Hydroxyacetylene wurde in Benzol oder Toluol mit einer Substratkonzentration von 0.8 mol/l durchgeführt. Der Reinheitsgrad der Alkine wurde dabei berücksichtigt. Unter Argon wurde das Monomere und der Rhodiumkomplex im Verhältnis 133/1 in Benzol gelöst. Die Reaktionstemperatur betrug in der Regel 80°C (Badtemperatur durch einen Thermostaten geregelt). Ansätze mit Hexin-1 und mit Butin-1-ol-4 wurden wegen der gaschromatographischen Trennung von Substrat und Lösungsmittel auch in Chlorbenzol bei 80°C durchgeführt. Für die Dimerisierung der Alkine ergab sich eine Induktionsperiode von 1–2 Stunden, die durch die Abreaktion der Allene verursacht war, bei den Auswertungen aber ohne Schwierigkeiten eliminiert werden konnte.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der BASF AG. (Ludwigshafen) sowie der Degussa (Hanau) unterstützt.

Literatur

- 1 P. Heimbach und H. Schenkluhn, *Topics Curr. Chem.*, 92 (1980) 45–108 (Controlling Factors in Homogeneous Transition-Metal Catalysis).
- 2 L.S. Meriwether, E.C. Colthup, G.W. Kennerly und R.N. Reusch, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 5155.
- 3 A. Furlani und G. Moretti, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 985.
- 4 P. Chini, A. Santambrogio und N. Palladino, *J. Chem. Soc. C.* (1967) 830.
- 5 G.A. Chukhadzhyan, E.L. Sarkisyan und T.S. Elbakyan, *Zh. Org. Khim.*, 8 (1972) 1119; *Chem. Abstr.*, 77 (1972) 125828.
- 6 P. Bicev, A. Furlani und G. Sartori, *Gazz. Chim. Ital.*, 103 (1973) 849.
- 7 M.V. Russo und A. Furlani, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 2655.
- 8 G. Giacomelli, A.M. Caporusso und L. Lardicci, *J. Chem. Soc. Perkin I.* (1977) 1333.
- 9 G. Giacomelli, F. Marcassi, A.M. Caporusso und L. Lardicci, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 3217.
- 10 G. Giacomelli, A.M. Caporusso und L. Lardicci, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 231.
- 11 W. Reppe und W.J. Schweckendick, *Liebigs Ann. Chemie*, 560 (1948) 104.
- 12 S. Yoshikawa, J. Kiji und J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 178 (1977) 1077.
- 13 L. Carlton und G. Read, *J. Chem. Soc. Perkin I.* (1978) 1631.
- 14 M. Aresta und M. De Facio, *J. Organometal. Chem.*, 186 (1980) 109.
- 15 P. Albano und M. Aresta, *J. Organometal. Chem.*, 190 (1980) 243.
- 16 H. Singer und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* (1968) 849.
- 17 H.J. Schmitt und H. Singer, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) 165.
- 18 T. Fukuyama, K. Kuchitsu und M. Kozo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42 (1969) 379.
- 19 F. Brille, P. Heimbach, J. Kluth und H. Schenkluhn, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 428.
- 20 H.B. Henbest, E.R.H. Jones und J.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1949) 2696.
- 21 Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., 1978, Band 13/8, S. 57–59.
- 22 Ref. 21, S. 46–54.
- 23 F.F. Blicke und E.L. Cataline, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 419.
- 24 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* (1966) 1711.
- 25 G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3602.