

NICKEL(0)-KATALYSIERTE BILDUNG VON CARBOCYCLISCHEN AMIDEN AUS α,ω -DIENEN UND PHENYLISOCYANAT

ELISA HERNANDEZ und HEINZ HOBERG*

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

(Eingegangen den 22. Dezember 1986)

Summary

Phenyl isocyanate reacts readily with 1,5-hexadiene and a (ligand)nickel(0) system forming two regioisomeric azanickela-five ring complexes by 1/1 CC-coupling at -10°C . On warming, subsequent reactions eventually yield five-membered carbocyclic amides by intramolecular cyclisation. It has been found that by using a special experimental procedure – continuous slow addition of the isocyanate to a solution containing the diene and nickel(0) complexes – the reaction can be carried out catalytically. With this approach, 1,6-heptadiene gives both a carbocyclic and an acyclic amide. The catalytic cycles are presented and discussed in detail.

Zusammenfassung

Phenylisocyanat reagiert schon bei -10°C mit 1,5-Hexadien am (Ligand)Ni⁰-System unter 1/1 CC-Kupplung zu zwei regioisomeren Azanickela-Fünfringkomplexen. Beim Erwärmen werden Folgereaktionen eingeleitet, die im Verlauf einer intramolekularen Cyclisierung zu fünfgliedrigen carbocyclischen Amidien führen. Es wird gezeigt, wie bei einer speziellen Reaktionsführung – kontinuierliche, langsame Zugabe des Isocyanates zu einer Lösung des Diens und des Ni⁰-Komplexes – diese Umsetzung in eine Katalyse umgewandelt werden kann. Bei entsprechender Reaktionsführung liefert das 1,6-Heptadien sowohl ein carbocyclisches als auch ein offenkettiges Amid. Die Katalysezyklen werden aufgezeigt und eingehend diskutiert.

Einleitung

Die herausragende Bedeutung der metallorganischen Chemie besteht darin, an Übergangsmetall-Komplexen CC-Verknüpfungen durchzuführen. Von uns wurde schon gezeigt, wie Isocyanate mit CC-Mehrfachsystemen an (Ligand)Ni⁰-Komplexen so umzusetzen sind, dass neuartige, sowohl stöchiometrische [1] als auch

katalytische [2] Reaktionen ablaufen. Wesentlich ist, dass die auf katalytischem Wege zugänglichen linearen Produkte noch eine funktionelle Gruppe erhalten, nämlich den aus dem Isocyanat gebildeten Amidrest. Im folgenden beschreiben wir weitere Ni⁰-katalysierte Reaktionen, die nun zu Carbocyclen führen. Aus 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien entstehen mit Phenylisocyanat als Hauptprodukte fünfgliedrige carbocyclische Amide.

Ergebnisse

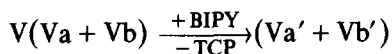
Stöchiometrische Reaktionen

Zunächst wird eine Suspension von einem Nickel(0)-Komplex z.B. Bis(cyclooctadien-1,5)nickel, (COD)₂Ni (I), einem einzähnigen Phosphin, z.B. Tricyclohexylphosphin, TCP (II), Phenylisocyanat (III) und 1,5-Hexadien (IV) (Molverhältnis 1/1/1/3) in Diethylether bei -78°C hergestellt. Erwärmt man diese Mischung dann allmählich auf -10°C, so erfolgt unter Farbänderung von gelb nach orangebraun die Abscheidung eines farbigen, diamagnetischen Feststoffes V (V ist ein Isomerengemisch aus Va und Vb) in ca. 64% Ausbeute.

Der Azanickela-Fünfringkomplexe V lässt sich auch auf einem anderen Wege herstellen. Wird der isolierte (TCP)Ni(1,5-Hexadien)-Komplex (VI) mit Phenylisocyanat in THF (-78°C → -10°C) umgesetzt, so entsteht ebenfalls V in ca. 60% Ausbeute. Versuche, auch das 1,6-Heptadien mit III so an verschiedenen (Ligand)Ni⁰-Systemen umzusetzen, dass ebenfalls isolierbare Azanickela-Fünfringkomplexe vom Typ V entstehen, schlugen bisher fehl. Offensichtlich reagieren die zunächst gebildeten Nickela-Komplexe schon bei tiefer Temperatur rasch weiter. Es konnten hierbei jedoch Produkte nachgewiesen werden, die auf einen katalytischen Verlauf hindeuten (vgl. katalytische Reaktionen).

Die Elementaranalyse von V belegt, dass darin die Komponenten Ni, TCP, Phenylisocyanat und 1,5-Hexadien im Molverhältnis 1/1/1/1 vorliegen.

Das CC-Kupplungsprodukt V mit dem einzähnigen Liganden TCP, ein 14e-Komplex, liegt als Assoziat vor und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich [3]. Wird TCP durch einen zweizähnigen Liganden wie BIPY ersetzt, so entsteht der leichter lösliche 16e-Komplexe Vc.

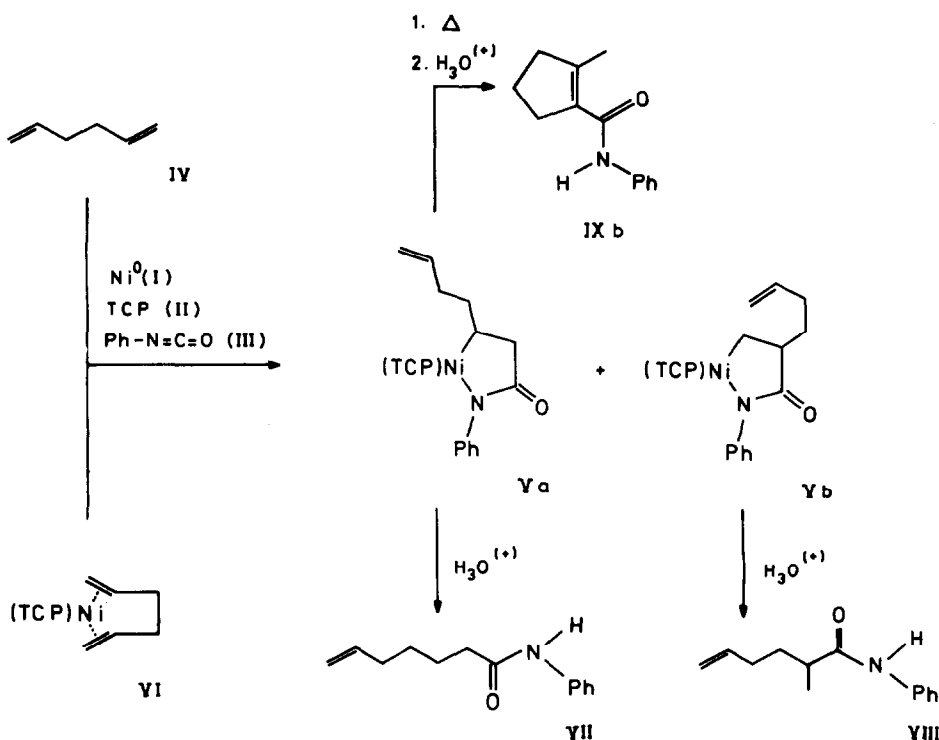


Das IR-Spektrum (KBr) von V mit TCP als Ligand weist eine starke Bande bei 1528 cm⁻¹ aus, die einer assoziierten C=O-Gruppe zuzuordnen ist [4]. Die ν(C=O)-Bande des entsprechenden 16e-DPPE Komplexes Vc wird hingegen als Folge seines nun monomeren Charakters nach ca. 1600 cm⁻¹ verschoben.

Das MS-Spektrum liefert keinen Molekülpeak, sondern als charakteristisches Fragment-Ion m/z 201, was belegt, dass III und IV in V 1/1 verknüpft vorliegen.

Die Hydrolyse (2N H₂SO₄) ergibt zwei offenkettige Amide, die lineare Verbindung VII und das α-methylverzweigte Amid VIII im Molverhältnis 93/7 (Schema 1).

Die zwischen III und IV an (TCP)Ni⁰ ablaufende CC-Kupplungsreaktion erfolgt demnach auch hier, wie bei alkyl- [5] bzw. arylsubstituierten [6] Alkenen, offensichtlich in einer kinetisch kontrollierten, irreversibel verlaufenden Reaktion, wobei die Bildung des Azanickela-Komplexes Va gegenüber Vb stark dominiert.



SCHEMA 1

Wird V in THF mehrere Stunden auf ca. 60°C erwärmt, so liefert die hydrolytische Aufarbeitung der Reaktionsmischung neben VII und VIII jetzt noch ein weiteres Produkt: Den carbocyclischen Fünfring IXb in ca. 7.2% Ausbeute.

Die Molmasse der neuen Verbindung IX beträgt m/z 201. Sie setzt sich somit als Summe der Edukte III (m/z 119) und IV (m/z 82) zusammen. Die durch Erhitzen von V erfolgte Bildung an IX belegt, dass demnach IX grundsätzlich auch auf katalytischen Wege aus III und IV darstellbar sein sollte.

Katalytische Reaktionen

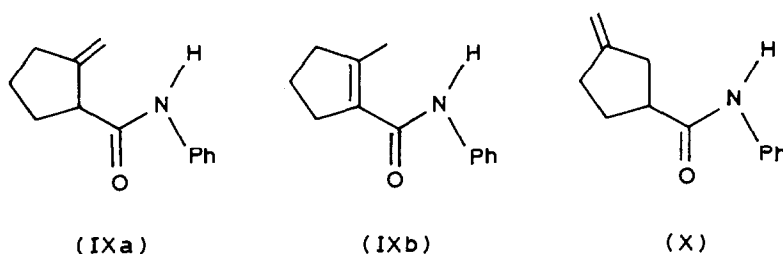
Durch das Erhitzen des Azanickela-Fünfringkomplexes V auf ca. 60°C werden Folgereaktionen eingeleitet, die zum carbocyclischen Amid IX führen. Dies ist ein Hinweis, dass es grundsätzlich möglich sein sollte, unmittelbar mit α,ω -Dienen und Isocyanaten an (Ligand) Ni^0 -Systemen Katalysen durchzuführen.

Wie wir fanden, sind solche katalytischen Umsetzungen auch möglich. Es ist jedoch nicht nur vorteilhaft, sondern sogar unerlässlich, dabei Bedingungen einzuhalten, die im Folgenden beschrieben werden.

Bekannt ist, dass (Ligand) Ni^0 -Systeme in Abhängigkeit vom Liganden schon mit Isocyanaten allein in unterschiedlicher Weise zu stabilen und somit für eine Katalyse inaktiven Azanickela-Komplexen abreagieren können [7]. Zur angestrebten CC-Verknüpfung zwischen den CC-Mehrfachsystemen und dem Isocyanat steht somit das erforderliche Nickel(0) nicht mehr zur Verfügung. Es ist demnach

zweckmässig, diese Reaktion weitgehend zu unterdrücken, indem das Isocyanat/Nickel(0)-Verhältnis immer $\ll 1$ gehalten wird. Diese Randbedingung lässt sich am einfachsten durch folgende Arbeitsweise realisieren: Zu einer Lösung bzw. Suspension des Nickel(0)-Komplexes, des Liganden und des α,ω -Diens in THF wird bei der erforderlichen Reaktionstemperatur im Verlauf von mehreren Stunden die verdünnte Lösung des Isocyanates mit Hilfe einer Dosierpumpe gegeben. Die durch Vorversuche ermittelte Konzentration und Dosiergeschwindigkeit der Isocyanatlösung wird so bemessen, dass das gewünschte Isocyanat/ Ni^0 -Verhältnis annähernd konstant bleibt.

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand hydrolysiert. Anschliessend wird mit Diethylether extrahiert und das nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Substanzgemisch chromatographisch aufgetrennt. Aus 1,5-Hexadien (IV) (20.4 mmol) und Phenylisocyanat (III) (8.1 mmol) wurden an $(\text{TCP})\text{Ni}^0$ (1.4 mmol) in THF bei 50°C die Amide IXa (0.3 mmol), IXb (2.7 mmol) und X (0.8 mmol) erhalten.

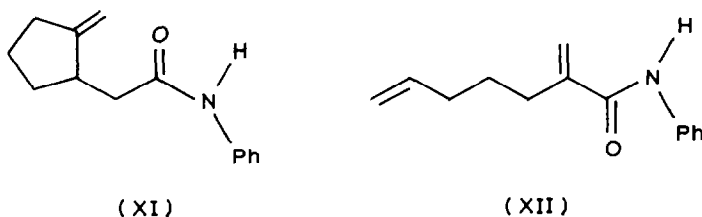


Die beiden Carbocyclen IXa und IXb konnten bisher nur als Gemisch, X hingegen in reiner Form isoliert werden. IXb entsteht offensichtlich durch Isomerisierung bei der protolytischen Aufarbeitung aus IXa (Ausbildung eines konjugierten Systems).

Das Molverhältnis der Isomeren IXa/IXb wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen ermittelt.

Die Gesamtausbeute an IX + IXb + X beträgt 3.8 mmol. Bezogen auf eingesetztes Ni^0 (1.4 mmol) entspräche dies einer Ausbeute von 280%, d.h. 2.8 Katalysezyklen/Ni-Atom wurden durchlaufen.

Aus 1,6-Heptadien (22.3 mmol) und Phenylisocyanat (11.1 mmol) entsteht an $(\text{TCP})\text{Ni}^0$ (1.9 mmol) in THF unter vergleichbaren Bedingungen neben dem carbocyclischen Amid XI (5.2 mmol) auch das offenkettige Amid XII (1.4 mmol).



Die Gesamtausbeute an XI + XII beträgt 6.6 mmol. Bezogen auf eingesetztes Ni^0 (1.9 mmol) entspricht das einer Ausbeute von 355%, oder 3.6 Katalysezyklen/Ni-Atom.

Zum Mechanismus

Die Strukturen der aus dem 1,5-Hexadien (IV) und Phenylisocyanat (III) gebildeten carbocyclischen Amide IXa und X belegen, dass die CC-Verknüpfungen zwischen III und IV auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgt sind.

Bekannt ist, dass bei der CC-Kupplungsreaktion mono-substituierter Alkene – das eingesetzte IV reagiert zunächst wie ein mono-Alken – zwei regioisomere Produkte zu erwarten sind [5]. Diese 1/1 CC-Kupplungsprodukte konnten in Form der Nickela-Komplexe Va und Vb isoliert und charakterisiert werden (vgl. stöchiometrischer Teil).

Die sich an den ersten CC-Kupplungsschritt anschliessenden Folgereaktionen lassen sich durch einfache "Standardreaktionen" der metallorganischen Chemie wiedergeben. Sie sind in den Cyclen A und B (vgl. Schema 2) als Postulate aufgeführt.

Gemäss A wird der Katalysecyclus ausgehend von Va durch eine β -H-Eliminierung eingeleitet, es entsteht das offenkettige System A_1 . Unter Hydrometallicierung wird daraus der Azanickela-Vierringkomplex A_2 (Ringkontraktionen dieser Art sind schon mehrfach diskutiert worden [8]).

Die im System A_2 vorliegende Ni-C- σ -Bindung ist (a) durch die vorgegebene Ringspannung und (b) durch das Vorliegen einer Ni-C_{sec}-Bindung sehr reaktiv.

Eine intramolekulare Insertion der terminalen CC-Doppelbindung in die Ni-C- σ -Bindung liefert den carbocyclischen Fünfring und wird durch die Struktur A_3 repräsentiert. Der so entstandene Komplex A_3 besitzt in β -Position zum zentralen Nickel ein tert. H-Atom.

Eine hier einsetzende erneute β -H-Eliminierung führt zur Ni-H-Spezies A_4 , worauf eine reduktive Eliminierung das Amid IXa freisetzt und der Ni⁰-Startkomplex regeneriert wird.

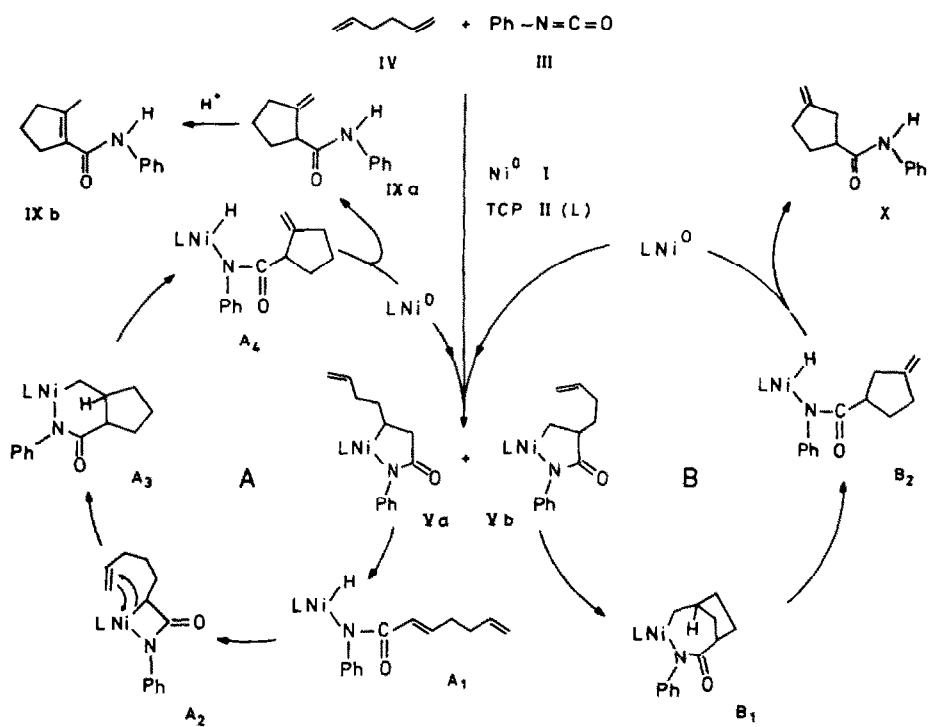
Zur Bildung des carbocyclischen Amids X mit einer *exo*-Methylen-Gruppe in β -Position schlagen wir den Reaktionscyclus B vor. Die Katalyse wird nach Ausbildung des 1/1 CC-Kupplungsproduktes Vb unmittelbar durch eine intramolekulare Cyclisierung zu B_1 eingeleitet. Die sich daran anschliessenden Folgereaktionen entsprechen den in A aufgeführten Formulierungen.

Übereinstimmend mit diesen Vorschlägen ist die Beobachtung, dass die Isomerenverteilung der bei tiefer Temperatur fassbaren 1/1 CC-Kupplungsprodukte Va und Vb ($\sim 13/1$) sich im Prinzip auch in den Katalyseprodukten (IXa + IXb/X = $\sim 4/1$) wiederfindet. Die geringfügige Änderung der Produktverteilung liegt offenbar darin begründet, dass die Katalysefolge Vb \rightarrow X (Cyclus B) durch eine geringere Anzahl von Teilschritten abläuft als die entsprechende Reaktion Va \rightarrow IX (Cyclus A). Somit verschiebt sich im Verlaufe der Katalyse die Isomerenverteilung zu Gunsten von Vb.

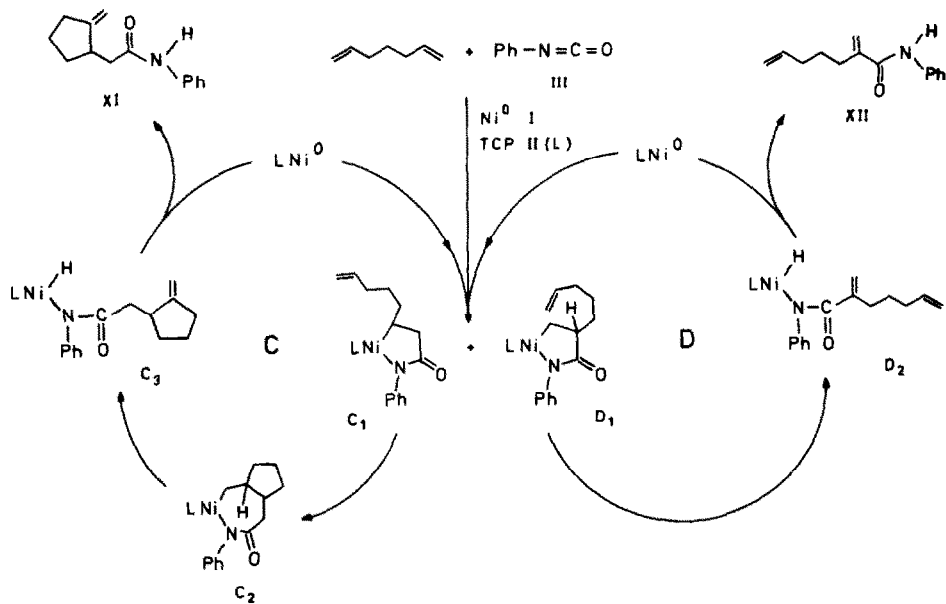
Analog formulieren wir den Reaktionsmechanismus für die katalytische Umsetzung von 1,6-Heptadien mit III (Schema 3).

Die hier aufgeführten Zwischenstufen C_1 , C_2 und C_3 bzw. D_1 und D_2 lassen sich ebenfalls zwanglos verstehen, wenn die die Reaktion einleitende 1/1 CC-Kupplung zwischen dem 1,6-Heptadien und III zunächst zu C_1 und D_1 führt. Danach schliesst sich an C_1 unmittelbar die intramolekulare Cyclisierung zu C_2 an. Die nun einsetzende β -H-Eliminierung führt zu C_3 und durch reduktive Eliminierung wird das Amid XI freigesetzt.

Überträgt man die in den Katalysecyclen A, B und C postulierten Zwischenstu-



SCHEMA 2



SCHEMA 3

fen auf die Reaktionsfolge **D**, so bietet sich eine einfache Erklärung für die katalytische Bildung des linearen Amids **XII** an.

Würde nämlich auch an **D**₁ eine intramolekulare Cyclisierung einsetzen, so führte dies zu einem carbocyclischen Sechsring in einem bicyclischen Nickela-Komplex. Da jedoch die Ausbildung von Sechsringen gegenüber der Fünfringbildung wie z.B. in **A**₂ → **A**₃ oder **Vb** → **B**₁ bzw. **C**₁ → **C**₂ thermodynamisch benachteiligt ist, findet diese Reaktion hier nicht statt. Stattdessen erfolgt aus **D**₁ – favorisiert durch das Vorliegen eines tert. β-H-Atoms – unmittelbar eine β-H-Eliminierung zu **D**₂. Die sich anschließende reduktive Eliminierung liefert in bekannter Weise nun das offenkettige Produkt **XII** und den Ni⁰-Startkomplex.

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorstehenden Ergebnisse belegen, wie aus α,ω-Dienen und Phenylisocyanat an (Ligand)Ni⁰-Komplexen in einer katalytischen Reaktion carbocyclische oder lineare Amide zugänglich werden. Wenn auch die Anzahl der Cyclen z.Zt. noch nicht sehr hoch ist, so werden hier doch neuartige Prinzipien der katalytischen Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen aufgezeigt.

Weitere Versuche sollen belegen, durch welche Parameter (z.B. Liganden, Temperatur, Lösungsmittel, Reaktionsführung oder auch den Wechsel des Übergangsmetalls) sowohl die Cyclenzahl als auch die Selektivität der CC-Verknüpfungsreaktion zu beeinflussen ist.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektrum: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH5 (70 eV), ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Herstellung des Azanickelacyclopentanons V

(a) *Aus den Komponenten I, II, III, und IV.* Eine Suspension aus 1.15 g (4.8 mmol) (COD)₂Ni [9], 1.17 g (4.18 mmol) Tricyclohexylphosphan TCP (II), 0.55 g (4.59 mmol) Phenylisocyanat (III) und 1.03 g (12.55 mmol) 1,5-Hexadien in 30 ml Diethylether wird zunächst bei –78 °C hergestellt. Unter Rühren wird innerhalb von 20 h auf –10 °C erwärmt. Nach ca. 2 d wird der abgeschiedene Feststoff abfiltriert, mit ca. 20 ml Diethylether gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 1.45 g (2.67 mmol, 64%) **V**, Fp. 156–158 °C. MS: *m/z* 280 (TCP), 201 (C₁₃H₁₅NO). Analyse: Gef.: C, 68.46; H, 8.70; N, 2.54; Ni, 11.28; P, 5.84. C₃₁H₄₈NNiOP (540.4) ber.: C, 68.90; H, 8.95; N, 2.59; Ni, 10.86; P, 5.73%.

(b) *Aus (TCP)Ni(1,5-Hexadien) (VI) und III.* Zu einer Suspension von 1.83 g (4.35 mmol) **VI** [10] in 30 ml Diethylether werden bei –78 °C 1.04 g (8.70 mmol) Phenylisocyanat (III) gegeben und unter Rühren bis auf –10 °C erwärmt. Danach wird der ausgeschiedene Niederschlag abgetrennt und wie unter (a) beschrieben aufgearbeitet.

Erhalten: 1.42 g (2.60 mmol, 60%) **V**.

Hydrolyse von V

1.43 g (2.65 mmol) V werden in 30 ml Diethylether suspendiert und mit 10 ml 2N H₂SO₄ hydrolysiert. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird über Kieselgel 60 aufgetrennt; Elutionsmittel: (1) Toluol/Diethylether (1/1); (2) Diethylether/Pentan (1/2)

Erhalten: 381.4 mg (1.88 mmol), 71%) eines Gemisches von VII und VIII. Die Zusammensetzung wurde durch die ¹H-NMR-Analyse ermittelt. Molverhältnis: VII/VIII = 93/7 (vgl. Tabelle 1).

Thermolyse von V

0.83 g (1.54 mmol) V werden in 20 ml THF suspendiert und ca. 3 h unter Rückfluss erwärmt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit ca. 10 ml 2N H₂SO₄ hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und der Ether abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Hilfe der GC analysiert. Nachgewiesen wurde neben VII und VIII zusätzlich noch 22.3 mg (0.11 mmol, 7.2%) IXa. Eindeutige Charakterisierung von IXa, siehe katalytische Reaktionen (Tabelle 1).

Herstellung von Vc

Zu 1.03 g (1.91 mmol) V in 20 ml THF werden bei -40 °C 0.60 g (3.82 mmol) BIPY gegeben und innerhalb von ca. 12 h auf 20 °C erwärmt, wobei eine Farbänderung von orange nach violett erfolgt. Die Lösung wird dann auf die Hälfte eingengt und ca. 10 ml Diethylether zugesetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 0.60 g (1.43 mmol, 75%) Vc. Elementaranalyse: Gef.: C, 66.49; H, 5.70; N, 10.23; Ni, 14.58. C₂₃H₂₃N₃ONi (416.2) ber.: C, 66.38; H, 5.57; N, 10.10; Ni, 14.22%. IR(KBr): 1600 cm⁻¹ ν(C=O). Fp. 105 °C (Zers.).

Katalytische Reaktionen

(a) *Umsetzung von Phenylisocyanat (III) mit 1,5-Hexadien (IV)*. In einem Stahlautoklaven (200 ml) werden zunächst bei 0 °C 0.30 g (1.36 mmol) (CDT)Ni [10], 0.38 g (1.36 mmol) TCP (III) und 1.67 mmol (20.36 mmol) 1,5-Hexadien (IV) in 30 ml Tetrahydrofuran vermischt. Danach wird auf ca. 50 °C erwärmt und 8 ml einer 1 M Lösung von Phenylisocyanat (III) in THF innerhalb von ca. 7 h mit einer Dosierpumpe [11] in die Reaktionslösung gepresst.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 2 d wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 ml 2N H₂SO₄ hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand der organischen Phase wird über Kieselgel 60 aufgetrennt. Elutionsmittel: (1) Toluol/Diethylether (1/1); (2) Diethylether/Pentan (1/1).

Erhalten: 601 mg (2.99 mmol) IXa + IXb und noch 164 mg (0.82 mmol) X. Summe der gebildeten Produkte IX + IXb + X = 3.81 mmol; bezogen auf Ni⁰ sind das 280% oder entsprechend 2.8 Katalysecyclen/Ni-Atom. Charakteristische Daten der Verbindungen IXa, IXb und X (vgl. Tabelle 1).

(b) *Umsetzung von Phenylisocyanat (III) mit 1,6-Heptadien*. Ausführung wie bei der Katalyse (a) Ansatz: 0.51 g (1.85 mmol) (COD)₂Ni [10], 0.52 (1.85 mmol) TCP (II), 2.14 g (22.25 mmol) 1,6-Heptadien, 1.32 g (11.13 mmol) Phenylisocyanat (III) XXX (30 ml THF), Reaktionstemperatur 70 °C. Zugabe der Lösung von III in THF

in ca. 10 h, anschließende Reaktionszeit ca. 2 d. Hydrolytische Aufarbeitung wie üblich, der Rückstand der organischen Phase wurde über Kieselgel 60 aufgetrennt.

Erhalten: 1113 mg (5.18 mmol) XI und 298 mg (1.39 mmol) XII. Charakteristische Daten vgl. Tabelle 1. Gebildet wurden: 6.57 mmol an XI + XII, dies entspricht bez. auf Ni⁰ ca. 355% oder ca. 3.6 Katalysezyklen/Ni-Atom.

Anerkennung

Wir danken Frau M. Blumenthal für die zuverlässige Mitarbeit.

Literatur

- 1 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35; H. Hoberg und B.W. Oster, *ibid.*, 252 (1983) 359; H. Hoberg und K. Sümmermann, *ibid.*, 275 (1984) 239; H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *ibid.*, 288 (1985) 237; H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 325.
- 2 H. Hoberg und B.W. Oster, *Synthesis*, (1982) 324; H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359; H. Hoberg und E. Hernandez, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 961; H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 544; E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 245.
- 3 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1982) 695 (vgl. dort zit. Lit. 3).
- 4 S. Stobbe, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1979; H. Hoberg und K. Jenni, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 193.
- 5 H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237.
- 6 E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 245.
- 7 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 365; H. Hoberg, K. Radine und A. Milchereit, *ibid.*, 280 (1985) C60.
- 8 Beim Platin, G.B. Young und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 91978) 5808; Tantal, S.L. McLain, J. Sancho und R.R. Schrock, *ibid.*, 101 (1979) 5451; Nickel, K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 2741; Eisen, H. Hoberg; K. Jenni, K. Angermund und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 141.
- 9 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 10 B. Henc, P.W. Jolly, R. Saltz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 449.
- 11 RCZ-Präzisionspumpe M 16 der Firma Reichelt, Chemietechnik, Heidelberg (B.R.D.)