

Nickela-Heterocyclen als Intermediate der präparativen Isocyanatchemie

Heinz Hoberg

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
 D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. Mai 1988)

Abstract

When isocyanates act on a Ni^0 system, the direction of the coupling to form either head-to-tail or head-to-head products is dependent upon the ligands coordinated about the nickel atom. These homo-coupling reactions are suppressed in the presence of hetero π -systems such as aldehydes or imines in favour of the formation of cyclic cross products. Some reactions utilizing these new compounds are indicated.

Treatment of isocyanates with unsaturated hydrocarbons on $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ complexes leads to a 1/1 CC coupling reaction yielding novel products. It is shown in detail how these reactions to azanickelacyclopentanes can be developed into catalyses. When suitable ligands and reaction conditions are chosen, unsaturated carboxylic amides are formed. With mono-enes and 1,3-dienes the products of the catalysis are open chain carboxylic amides, while α,ω -dienes afford functionalized cyclopentyl carboxylic amides.

Zusammenfassung

Isocyanate reagieren in Abhängigkeit vom Liganden am Ni^0 -System entweder im Sinne einer Kopf-Schwanz- oder Kopf-Kopf-Verknüpfung. Diese Homo-Kupplungsreaktionen unterbleiben bei Anwesenheit von Hetero- π -Systemen wie Aldehyden oder Iminen zugunsten von Kreuz-Kupplungen. Daraus sich ableitende Folgereaktionen werden aufgezeigt.

Bei Umsetzung von Isocyanaten mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Komplexen durch 1/1 CC-Kupplung neuartige Produkte. Es wird ausführlich dargelegt, wie sich aus diesen Azanickela-Fünfringen Katalysen entwickeln lassen. Durch geeignete Wahl der Liganden und Reaktionsbedingungen werden hierbei ungesättigte Carbonsäureamide gebildet. Aus Monoenen und substituierten 1,3-Dienen werden offenkettige Carbonsäureamide, hingegen aus α,ω -Dienen funktionalisierte Cyclopentancarbonsäureamide katalytisch gebildet.

Einleitung

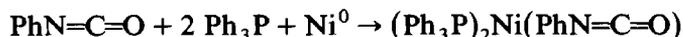
Die ausgeprägte Reaktivität der Heterokumulene wird schon seit geraumer Zeit für die präparative Chemie genutzt [1]. Ein besonderer Stellenwert kommt hierbei den industriell herstellbaren Isocyanaten zu [2]. Das Synthesepotential dieser Verbindungsklasse läßt sich darüber hinaus noch erheblich ausweiten, wenn man zur weiteren Aktivierung des Kumulengerüsts metallorganische Verbindungen einsetzt [3].

In dieser Übersicht wird aufgezeigt, wie dies durch die von uns eingeführten (Ligand)Ni⁰-Systeme, in hervorragender Weise zu erreichen ist. Durch eine gezielte Variation der Liganden – Ausnutzung sterischer, elektronischer und/oder chelatbildender Effekte – wird es möglich, zunächst nur stöchiometrisch ablaufende Verknüpfungsreaktionen sogar in Katalysen umzuwandeln. Übergangsmetall-Komplexe erweitern somit die Einsatzbreite der Isocyanate erheblich. Als Basiswissen der metallorganischen Chemie gilt, daß das Reaktionsverhalten von π -Systemen durch eine Fixierung an das Übergangsmetall beeinflußt wird, somit eine Aktivierung erfolgt. Hierdurch werden nun Reaktionsfolgen ausgelöst, die in Abwesenheit von Metallen nicht oder nur in untergeordnetem Maße möglich sind. Zwangsläufig ändern sich dabei die Mechanismen der metallinduzierten Reaktionsfolgen im Vergleich zur metallfreien Reaktionsführung.

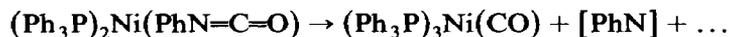
Erste Versuche am (Lig)Ni⁰-System belegten, daß eine Aktivierung des Kumulengerüsts bei Ketenen und Carbodiimiden eintritt und unerwartete Reaktionsfolgen ausgelöst [4] werden. Diese Beobachtungen führten dazu, auch die Auswirkungen von Ni⁰-Verbindungen gegenüber Isocyanaten zu erkennen, um sie gegebenenfalls für die präparative Chemie auszunutzen.

Nickel(0)-induzierte Umsetzungen mit Hetero- π -Systemen

Phenylisocyanat läßt sich am (Lig)Ni⁰-System in Diethylether bei 0 °C in glatter Reaktion zu einem 1/1 Komplex fixieren [5].



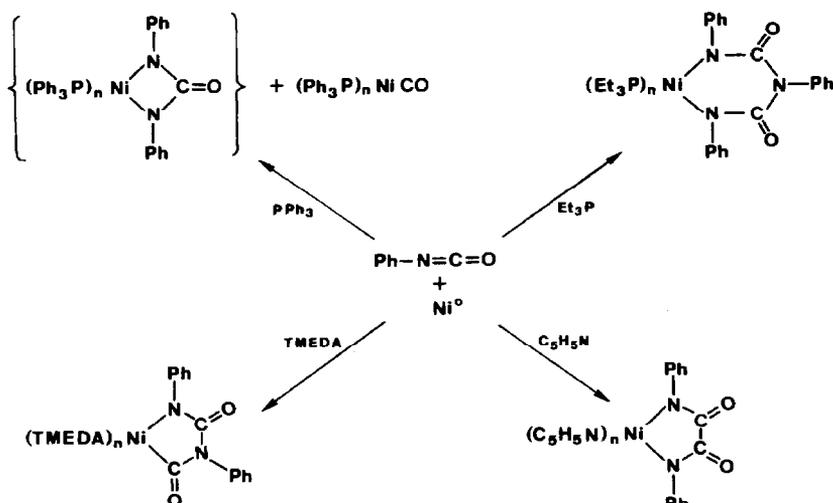
Aus den IR-Spektren folgt, daß die C=N- und nicht die C=O-Bindung eine Wechselbeziehung zum Ni⁰ eingeht. Schon ein geringfügiges Erwärmen des Komplexes in Toluol auf ca. 20 °C führt zu seiner Zersetzung, es erfolgt eine Decarbonylierung gemäß:



Dies regte dazu an, weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet vorzunehmen.

Es sollte hierbei zunächst erkannt werden, ob durch Variation der Liganden die Komplexierungsfähigkeit des Isocyanates am (Lig)Ni⁰ zu beeinflussen ist. Es zeigte sich, daß ein Wechsel von Ph₃P über Et₃P zu den basischen Aminen wie N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, TMEDA, und Pyridin unerwartete Verknüpfungsreaktionen einleitete (Schema 1).

So bewirken Ph₃P, Et₃P und TMEDA eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung [6]. Abweichend hiervon induziert Pyridin eine Kopf-Kopf- bzw. die CC-Kuppelungsreaktion [7]. Im Zuge der Protonolyse werden aus den erstgenannten Komple-

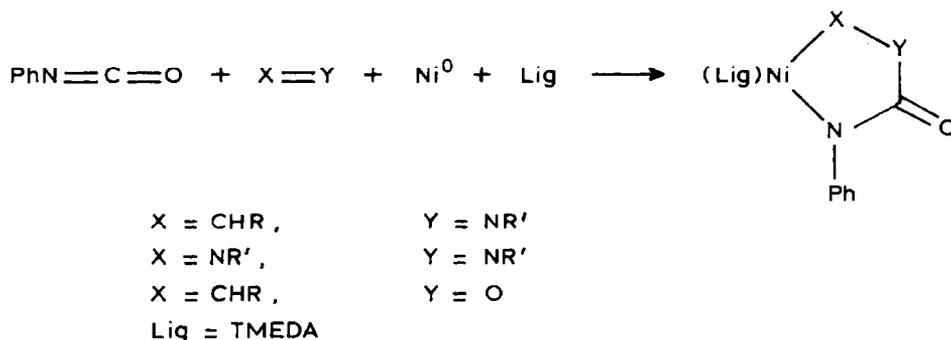


Schema 1. Einfluß der Liganden auf die Umsetzung von $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$ am Ni^0 .

nen substituierte Harnstoff- bzw. Biuretderivate freigesetzt, hingegen liefert das CC-Verknüpfungsprodukt Oxalsäureamid.

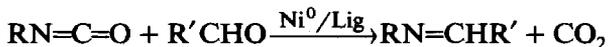
Die im Schema 1 aufgeführten Reaktionsprinzipien ließen sich auch bei Einsatz anderer Isocyanate weitgehend bestätigen [8]. Aus Zweckmäßigkeitsgründen beschränken wir uns hier vorwiegend auf Phenylisocyanat.

Die durch unterschiedliche Liganden am Ni^0 ausgelösten C-N-Verknüpfungen führten dazu, auch das Reaktionsverhalten der Isocyanate in Kombination mit einfachen Hetero- π -Systemen wie Aldehyden, Iminen oder Azoverbindungen zu untersuchen. Wir fanden, daß es bei Einhaltung bestimmter Bedingungen möglich ist, die im Schema 1 aufgeführten Verknüpfungen zu unterdrücken. Es erfolgt nun eine 1/1-Umsetzung des Isocyanates mit dem Hetero- π -System, neuartige Nickela-Fünfringverbindungen werden gebildet [9]:



Wird bei der Kombination der Edukte Phenylisocyanat/Benzaldehyd ($\text{X} = \text{CHPh}$, $\text{Y} = \text{O}$) der Chelatbildner TMEDA durch ein einzähniges Phosphan, wie Ph_3P oder $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ ersetzt, so erfolgt bei tiefer Temperatur erneut die Ausbildung des Nickela-Fünfringes. Beim Erwärmen auf 120°C wird jedoch die Abspaltung von Kohlendioxid unter gleichzeitiger Bildung des korrespondierenden $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ - (Imin)-Komplexes beobachtet. Dieser führte zur Ausarbeitung einer Ni^0 -katalysierten

Synthese von Iminen aus Isocyanaten und Aldehyden [10].



Aus diesem Beispiel wird erneut deutlich, welche Auswirkungen unterschiedliche Liganden auf das Reaktionsverhalten am zentralen Metallatom ausüben. So vermittelt auch hier der Chelatbildner TMEDA die typische Starrheit des Systems, hingegen erlauben einzähnige Liganden die für Katalysen unentbehrliche Dynamik.

Stöchiometrische CC-Verknüpfungen

An $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System läßt sich das elektrophile Verhalten der Isocyanate gegenüber Hetero- π -Verbindungen zur 1/1 CY-Verknüpfung ($\text{Y} = \text{O}, \text{NR}$) unter Bildung fünfgliedriger Azanickela-Ringe ausnutzen.

Die Domäne der metallorganischen Chemie besteht jedoch darin, CC-Verknüpfungen zu induzieren. In diesem Sinne bemühten wir uns, die vorstehend aufgeführten CY-Kupplungsprinzipien auch für den Einsatz von CC-Mehrfachbindungssystemen zu verwenden. Diese Idee führte uns im Verlauf der Untersuchungen zu einem reichhaltigen Gebiet neuartiger, vor allem auch unerwarteter Reaktionsfolgen. Zunächst wird, entsprechend unserer Vorgehensweise diskutiert, wie die angestrebten 1/1 CC-Verknüpfungen am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ zu realisieren sind. Dann wird geschildert, wie diese Nickela-Ringkomplexe für die präparative Chemie verwendet werden können.

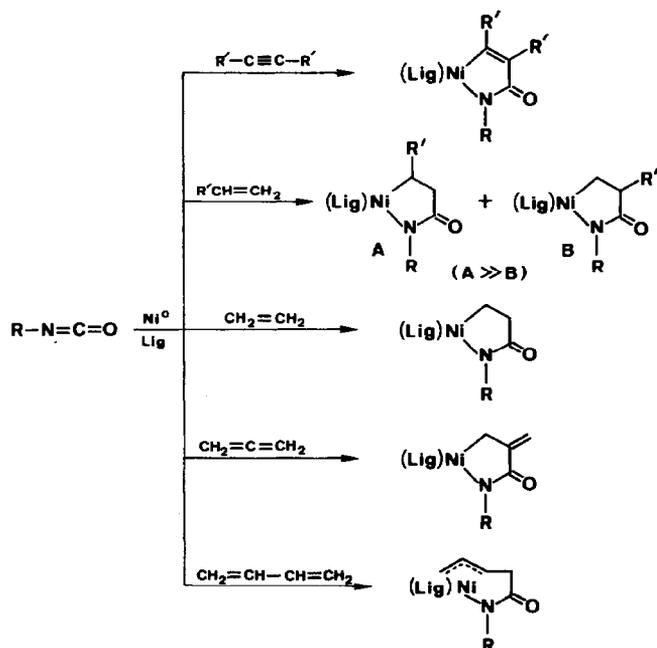
Die Variation der Liganden induziert vielfältige "Nebenreaktionen" der Isocyanate am Ni^0 -System (Schema 1). Für den Einsatz der Alkine, Alkene, 1,2- oder auch 1,3-Diene, die im Vergleich zu Hetero- π -Verbindungen eine geringere Reaktivität aufweisen, sind daher besondere Bedingungen einzuhalten. Es läßt sich als günstig erwiesen, wenn vor allem das Molverhältnis von Isocyanat/ Ni^0 immer 1/1 beträgt, ein Überschuß an Isocyanat sollte vermieden werden. Als Solventien eignen sich die polaren Lösungsmittel wie THF und Et_2O , Toluol läßt sich nicht so gut verwenden.

Als Liganden haben sich vor allem die Chelatbildner TMEDA 2,2'-Bipyridin, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan, sowie als einzähnige Phosphane die sterisch anspruchsvollen $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ und Ph_3P bestens bewährt.

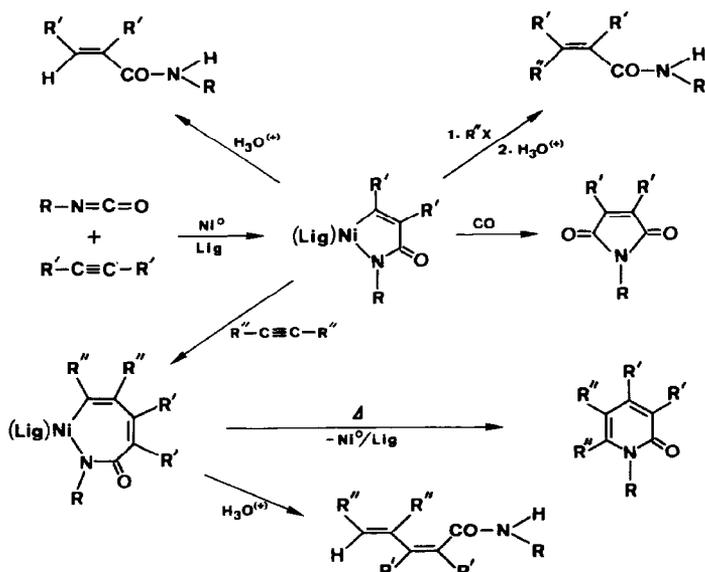
Bei Einhaltung dieser Rahmenbedingungen ist es möglich, die 1/1 Nickela-CC-Kupplungsprodukte in guten Ausbeuten herzustellen, zu isolieren und eindeutig zu charakterisieren. Einige typische Vertreter der neuartigen Nickela-Ringkomplexe sind im Schema 2 zusammengestellt [11].

Die Azanickela-Ringkomplexe enthalten neben der Ni-N- auch noch eine reaktive Ni-C- σ -Bindung, sie sind somit metallorganische Verbindungen. Die besondere Reaktivität der Ni-C-Bindung läßt sich in vielfältiger Weise für die präparative Chemie verwenden. Exemplarisch werden einige typische Reaktionen vorgestellt. Zunächst wird die Einsatzbreite der aus Alkinen und Isocyanaten entstehenden ungesättigten Ringverbindungen zusammengestellt [12] (Schema 3).

Die aufgeführten Reaktionsfolgen erfordern keine ausführliche Kommentierung, sie beinhalten weitgehend normale Basisreaktionen der metallorganischen Chemie. Erläutert sei jedoch die Ringerweiterung des zentralen Azanickela-Fünfringes mit



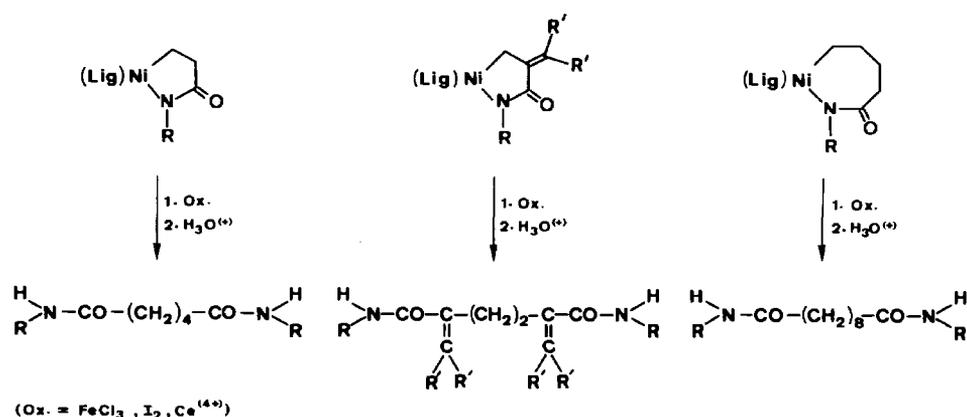
Schema 2. Nickela-Ringverbindungen aus $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$ mit CC-Mehrfachbindungssystemen.



Schema 3. Einsatz ungesättigter Nickela-Fünfringe für stöchiometrische Folgereaktionen.

aktivierten Alkinen ($\text{R}'' = \text{CF}_3$ oder COOCH_3) zum Azanickela-Siebenring. Durch die Isolierung und Charakterisierung dieses Ringsystems konnte der Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Bildung von 2-Pyridonen aus Alkinen und Iso-cyanaten abgesichert werden [13].

Die vorgestellten Reaktionsprinzipien lassen sich auch in entsprechender Weise auf die aus Alkenen bzw. 1,2-Dienen zugänglichen Nickela-Fünfringe weitgehend

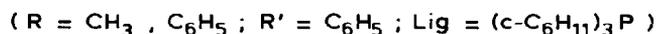
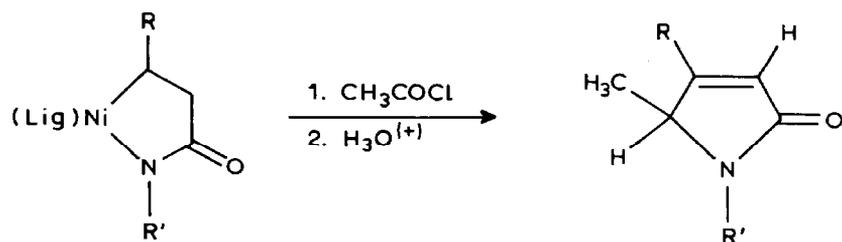


Schema 4. Durch Oxidationsmittel induzierte intermolekulare CC-Verknüpfungen gesättigter Nickela-Fünfringkomplexe.

übertragen. Die Einsatzbreite der gesättigten Fünfring-Komplexe für die präparative Chemie kann durch eine interessante Variante ausgedehnt werden. Die Umsetzung der gesättigten Azanickela-Fünfringe mit Oxidationsmitteln wie z.B. FeCl_3 , Jod oder auch Ce^{4+} -Salzen bewirkt eine intermolekulare CC-Verknüpfung. Die Hydrolyse liefert in guten Ausbeuten die entsprechenden α, ω -Dicarbonylamine [14] (Schema 4).

Auf diesem Wege lassen sich die Edukte Isocyanat/Alken durch den sukzessiven Einsatz von Ni^0 und Oxidationsmitteln in zweifacher Weise einer CC-Verknüpfung zuführen.

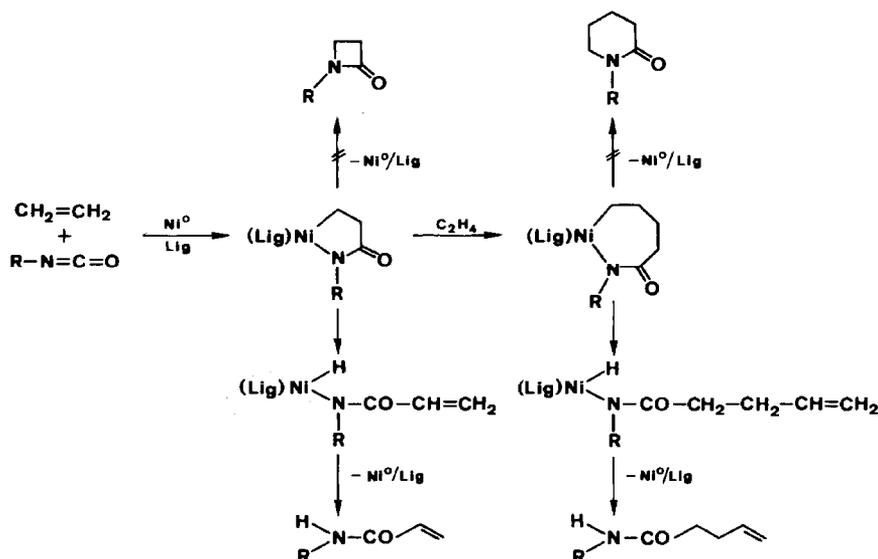
Ein von uns bisher nur angedeutetes und keineswegs ausgelotetes Syntheseprinzip zeichnet sich ab, wenn man die aus Alkenen entstehenden Azanickela-Komplexe mit Acylhalogeniden umsetzt, es entstehen dabei ungesättigte Lactame:



Die vorstehend nur summarisch aufgeführte Reaktionsfolge wird durch die Substitution der Ni-C- σ -Bindung eingeleitet, woraus die Hydrolyse ein offenkettiges Keton freisetzt. Aus der im Gleichgewicht vorliegenden Enolform wird intramolekular H_2O abgespalten, eine CC-Doppelbondsisomerisierung führt dann zum Lactam [15].

Katalytische CC-Verknüpfungen

Die im Schema 3 zusammengestellten Reaktionsprinzipien ungesättigter Azanickela-Komplexe belegen, daß die aus Alkinen und Isocyanaten entstehenden



Schema 5. Katalyseprodukte aus Ethen und Isocyanat am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$.

1/1 und 2/1 CC-Kupplungsprodukte Zwischenstufen einer katalytischen 2-Pyridonsynthese sind.

Diese Ergebnisse lenkten unsere Forschungsschwerpunkte in eine neue Richtung. Es ergab sich eine gezielte Problemstellung: Stellen die im Schema 2 aufgelisteten, gesättigte Fünfringen enthaltenden Nickela-Komplexe etwa auch Verbindungstypen dar, mit denen sich Katalysen entwickeln lassen?

Die Aufnahme dieser Untersuchungen stand dabei sowohl unter einer deduktiven als auch intuitiven Vorgehensweise. Zunächst galt es, theoretisch zu entwickeln, welche Reaktionsfolgen, ableitend vom Basiswissen der metallorganischen Chemie, sich katalytisch gestalten lassen können. Dann sollten die noch hypothetischen Alternativen an einfachen Edukten getestet werden, um sie bei positiven Zwischenergebnissen, weiter auszubauen.

Bei Einsatz von Ethen und Phenylisocyanat sind als Katalyseprodukte zu erwarten (Schema 5):

- β -Lactame; als Folge einer reduktiven Eliminierung;
- Acrylsäureamide; die Ringöffnung wird hierbei durch eine β -H-Eliminierung eingeleitet, eine anschließende reduktive Eliminierung führt zur Freisetzung der Produkte;
- δ -Lactame und/oder Pentensäureamide; diese Verbindungen sind zu erwarten, wenn in die Ni-C- σ -Bindung des Fünfringes zunächst ein weiteres Ethen insertiert. An dem so entstandenen Nickela-Siebenring könnten dann die unter (a) bzw. (b) aufgeführten Folgereaktionen ebenfalls ablaufen.

Bei den im Schema 5 zusammengefaßten Reaktionswegen wird der für eine Katalyse unentbehrliche $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Startkomplex immer wieder regeneriert. Die entscheidenden Reaktionsschritte, sowohl der der CC-Verknüpfung als auch der der reduktiven Eliminierung, sind von einem Redoxvorgang $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ begleitet.

Diese Redoxprozesse lassen sich bekanntermaßen durch Liganden beeinflussen. Der gezielten Ausnutzung elektronischer – in Kombination mit sterischen – Ligand-

eigenschaften, kommt bei der Entwicklung von Katalysen eine signifikante Bedeutung zu [16].

Zur Durchführung unserer Katalysevorhaben, die sich in einer erstaunlichen Breite realisieren ließen, war es zunächst unerlässlich, die Rahmenbedingungen zu erkennen.

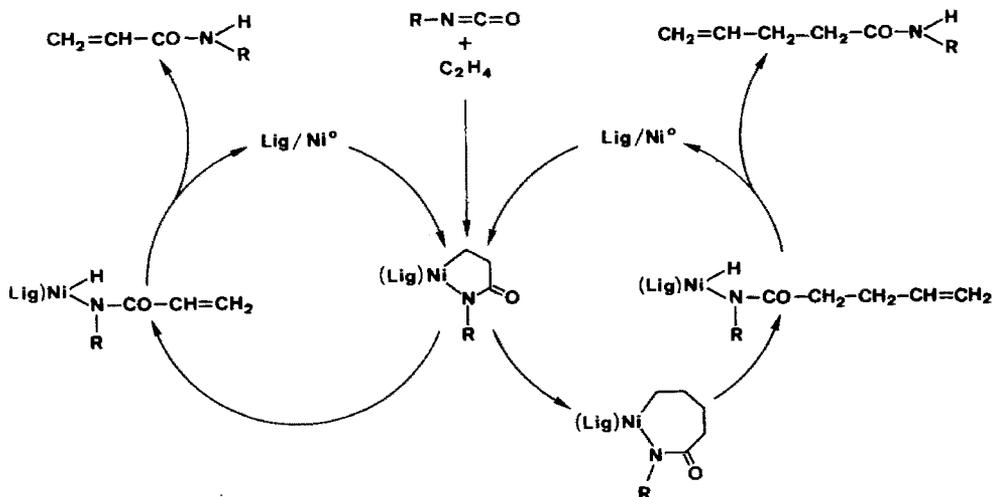
Katalytische Umsetzungen von Alkenen mit Isocyanaten sind dann möglich, wenn:

- Einzähnige Liganden vom Typ R_3P mit $R = \text{Alkyl, Aryl oder RO}$ eingesetzt werden. Chelatbildner, die dem System eine Starrheit aufzwingen, sind hingegen weniger gut geeignet.
- Definierte Molverhältnisse von Ni^0/Ligand eingehalten werden, sie sollten $1/2$ nicht übersteigen.
- Eine spezielle Reaktionsführung eingehalten wird. So ist es unerlässlich, daß Isocyanat immer unter Zuhilfenahme einer Dosierpumpe zur Lösung von Ni^0 , Ligand und Alken gegeben wird. Eine gleichzeitige Vermischung aller Komponenten induziert nur in geringer Ausbeute das katalytische Produkt, sie führt vielmehr zu den in Schema 1 aufgeführten Nebenreaktionen.

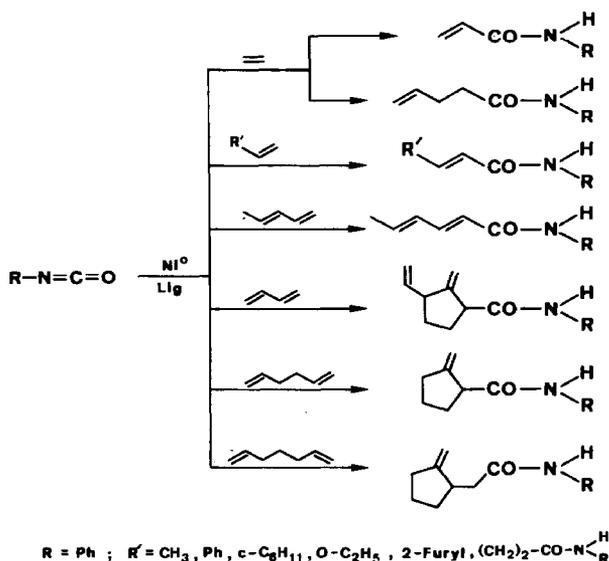
Die Untersuchungen ergaben, daß es trotz erheblicher Bemühungen bisher nicht möglich war β - oder δ -Lactame – auch nicht in einer stöchiometrischen Umsetzung – zu isolieren.

Es gelang jedoch, Ethen mit Phenylisocyanat so am $(\text{Lig})Ni^0$ -System umzusetzen, daß in einer katalytischen Reaktionsfolge wahlweise Acryl- oder auch Pentensäureamide entstehen [17]. Die zur Bildung von Acrylsäureamid erforderliche $1/1$ Verknüpfung induzierte hierbei das Ph_3P , hingegen vermittelt das basischere $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ die zur Gewinnung der Pentensäureamide benötigte $2/1$ Verknüpfung (Schema 6).

Aufbauend auf diese positiven Ergebnisse dehnten wir dann unsere Untersuchungen auch auf andere CC-Doppelbindungssysteme aus. So wurden weiterhin monosubstituierte Alkene vom Typ $R'\text{CH}=\text{CH}_2$ mit $R' = \text{CH}_3$ [15], C_6H_5 [18], $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ [19], OC_2H_5 [19], 2-Furyl [19] und $(\text{CH}_2)_2\text{CONHPh}$ [19] getestet.



Schema 6. Katalysezyklen und Produkte aus Ethen und Phenylisocyanat.



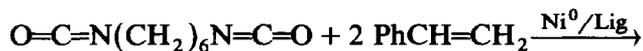
Schema 7. Katalyseprodukte bei Umsetzung verschiedener CC-Doppelbindungssysteme mit Ph-N=C=O am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$.

Darüber hinaus wurden dann auch noch α,ω -Diene wie z.B. 1,5-Hexadien und 1,6-Heptadien in die Untersuchungen einbezogen. Dem Einsatz dieser Diene lag folgende Idee zugrunde: eingeleitet wird die CC-Kupplung sicherlich zunächst nur an einer der beiden CC-Doppelbindungen. In die so gebildete Ni-C- σ -Bindung inseriert im Zuge einer intramolekularen CC-Verknüpfung die zweite terminale CC-Doppelbindung, dies führt dann zwangsläufig zu einem carbocyclischen Ringssystem [20].

Auch das Reaktionsverhalten konjugierter 1,3-Diene wurde an unserem System ermittelt. Hier zeigte sich erneut, welche Auswirkungen ein Methylsubstituent bewirkt. So liefert das 1,3-Butadien ein carbocyclisches Produkt [21] hingegen das Piperylen, 1,3-Pentadien, eine lineare Verbindung [22].

Die bisher aus den aufgeführten Alkenen bei Umsetzung mit Phenylisocyanat am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System erhaltenen katalytisch entstehenden Reaktionsprodukte sind im Schema 7 zusammengestellt. Es sei angemerkt, daß in dem Schema 7 jeweils nur die Hauptprodukte gezeigt werden. Nebenprodukte, die sich vor allem bei Umsetzung der α,ω -Diene ergeben, sind den Originalveröffentlichungen zu entnehmen.

In Fortführung unserer Untersuchungen war es uns weiterhin noch möglich, diese neuartigen Katalyseprinzipien auch auf Di-Isocyanate wie z.B. Hexamethylen-Diisocyanat [23], auszudehnen:



Wenn auch die Anzahl der bisher erzielten Katalysezyklen noch sehr gering ist, so lassen die vorgestellten Ergebnisse doch klar erkennen, daß eine systematische Vorgehensweise es ermöglichte, neuartige Grundreaktionen zu entwickeln.

Weitere Untersuchungen sollen nun zu maßgeschneiderten Katalysatorsystemen führen, wobei der Verwendung anderer Metalle eine zentrale Bedeutung zukommt

[24*]. Insbesondere gilt es zu erarbeiten, ob es möglich wird, die hier ermittelten Katalyseprinzipien auch auf den Einsatz von Kohlendioxid zu übertragen. Erste Ergebnisse auf dem CO₂-Sektor, haben sich sowohl im Bereich bei Modellreaktionen [25] als auch bei katalytischen Umsetzungen [26] eingestellt.

Dank

Die vorstehend aufgeführten Ergebnisse konnten nur erzielt werden, da eine Reihe begeisterter Mitarbeiter in den Laboratorien die Untersuchungen durchführten. Allen, auch denjenigen, deren Namen schon in Veröffentlichungen genannt sind, gilt nochmals mein besonderer Dank. Lobende Anerkennung für ihren unermüdlichen Einsatz möchte ich auch dem technischen Personal in meinem Arbeitskreis aussprechen. Auf ihre stille und zuverlässige Mitarbeit konnte ich mich jederzeit verlassen.

Literatur

- 1 S. Patai, *The Chemistry of Cyanates and their Derivates*, Part 1, Part 2, Wiley, Chichester-New York-Brisbane/Toronto (1977); S. Patai, *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*. Part 1, Part 2, Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto (1980).
- 2 R. Noack und K. Schwetlick, *Z. Chem.*, 26 (1986) 117.
- 3 R. Noack und K. Schwetlick, *Z. Chem.*, 27 (1987) 77.
- 4 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 255; H. Hoberg und J. Korff, *ibid.*, 152 (1978) C39; H. Hoberg, G. Burkhart, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *ibid.*, 222 (1981) 343.
- 5 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) C20.
- 6 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.-H. Tsai, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 365.
- 7 H. Hoberg, K. Radine und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C60.
- 8 K. Sümmermann, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1984.
- 9 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 383; H. Hoberg und K. Sümmermann, *ibid.*, 264 (1984) 379; und vgl. Lit. 8.
- 10 H. Hoberg und K. Sümmermann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1032.
- 11 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35; H. Hoberg und K. Sümmermann, *ibid.*, 275 (1984) 239; H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 321, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 325; H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237; E. Hernandez und H. Hoberg, *ibid.*, 328 (1987) 403.
- 12 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35.
- 13 H. Hoberg und B.W. Oster, *Synthesis* 1982, 324; H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359; P. Hong und H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 1033; P. Hong und H. Yamazaki, *Synthesis*, (1977) 50.
- 14 (a) H. Hoberg, E. Hernandez und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) C21; H. Hoberg und E. Hernandez, *ibid.*, 311 (1986) 307; (b) E. Hernandez und H. Hoberg, *ibid.*, 315 (1986) 245.
- 15 vgl. Lit. 14 b; H. Hoberg, K. Sümmermann, E. Hernandez, C. Ruppig und D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) C35.
- 16 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313; T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte und K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 29.
- 17 H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 544.
- 18 Vgl. Lit. 14b.
- 19 Unveröffentlichte Ergebnisse 1988.
- 20 E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 403.
- 21 E. Hernandez und H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 429.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 22 H. Hoberg und E. Hernandez, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 961.
- 23 H. Hoberg, E. Hernandez und D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 213.
- 24 So läßt sich am (Lig)Fe⁰-System 1,3-Butadien mit Phenylisocyanat zum linearen Diencarbonsäureamid verknüpfen, vgl. M. Nohlen, Diplomarbeit Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1988.
- 25 H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) C38; H. Hoberg, Y. Peres und A. Milchereit, *ibid.*, 307 (1986) C41; H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger und Y.-H. Tsai, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 771.
- 26 H. Hoberg, S. Gross und A. Milchereit, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 571.