

1,2-Azaborolylkomplexe

XXIV *. Enantiomerenreine 1,2-Azaborolyl-Eisenkomplexe

Günter Schmid * und Thomas Rohling

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstr. 5-7, D-4300 Essen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. März 1989)

Abstract

The combination of the chiral complex fragment $\text{AbFe}(\text{CO})_2$ ($\text{Ab} = 1\text{-t-butyl-2-methyl-1}H\text{-1,2-azaborolyl-}$) with optically active groups R gives the diastereomers $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{R}$. For $\text{R} = (1R,3R,4S)\text{-CH}_2\text{O-menthyl}$ (**2e**) the diastereomers formed can be clearly distinguished by NMR spectroscopy and can be separated preparatively by means of HPLC. **2e** is readily degraded to $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{I}$ by iodine, which makes the pure enantiomeric half-sandwich complexes accessible. **3** can be reduced by Na to $[\text{AbFe}(\text{CO})_2]\text{Na}$, which in turn can be transformed into the alkyl complexes as exemplified in the synthesis of $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{-n-C}_4\text{H}_9$ (**2c**). The stereoselective influence of the Ab ring on the substitution reactions at the iron is confirmed by the reaction of racemic **3** with $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Under mild conditions $[\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{I}$ (**4**) is formed which in turn can be transformed into $\text{AbFe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I}$ (**5**) by heating or by continuous irradiation. **5** forms 2 diastereomers, one of which is produced more rapidly but which also transforms into the thermodynamically more stable one. The ratio of isomers after 15 h is 1/4. The enantioselective influence of Ab is also seen in the synthesis of $\text{AbFe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-CH}_3$ (**6**) from $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ (**2a**) and $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, in which a ratio of the diastereomers of 1/2 is observed.

Zusammenfassung

Die Kombination des chiralen $\text{AbFe}(\text{CO})_2$ -Komplexfragmentes ($\text{Ab} = 1\text{-t-Butyl-2-methyl-1}H\text{-1,2-azaborolyl-}$) mit optisch aktiven Resten R führt zu Diastereomeren $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{R}$. Bei Verwendung von $\text{R} = (1R,3R,4S)\text{-CH}_2\text{O-Mentyl}$ (**2e**) können die gebildeten Diastereomeren NMR-spektroskopisch gut unterschieden und mittels HPLC auch präparativ getrennt werden. **2e** lässt sich durch Iod leicht zu $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{I}$ (**3**) abbauen. Dies ermöglicht den Zugang zu enantiomerenreinen Halbsandwich-

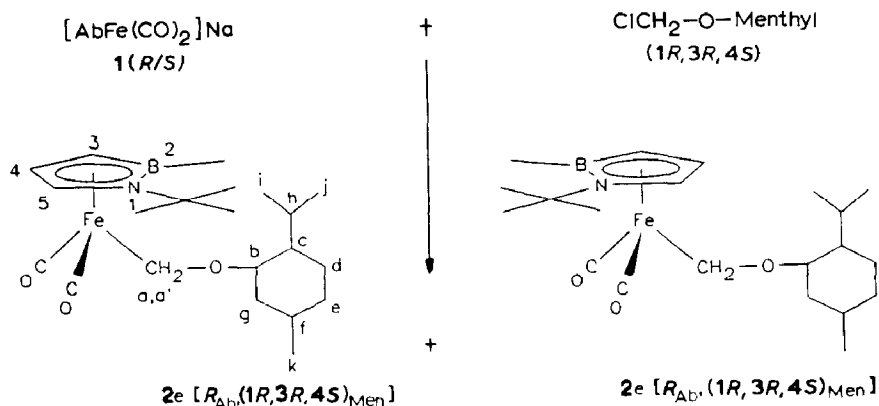
* XXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

komplexen. **3** kann mit Na zu $[\text{AbFe}(\text{CO})_2]\text{Na}$ (**1**) reduziert und anschließend in Alkylkomplexe überführt werden, wie an der Synthese von $\text{AbFe}(\text{CO})_{2-n}\text{-C}_4\text{H}_9$ (**2c**) gezeigt wird. Der stereoselektive Einfluß des Ab-Ringes auf Substitutionsreaktionen am Eisen wird durch die Reaktion von racemischem **3** mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bewiesen. Unter milden Bedingungen entsteht $[\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{I}$ (**4**), das sich durch Erwärmen oder längeres Bestrahlen in $\text{AbFe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I}$ (**5**) überführen läßt. **5** bildet 2 Diastereomere, von denen eines schneller entsteht, sich jedoch in das thermodynamisch stabilere andere umwandelt. Das Isomerenverhältnis beträgt nach 15 h 1/4. Der enantioselective Einfluß von Ab wird auch bei der Synthese von $\text{AbFe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3$ (**6**) aus $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ (**2a**) mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ersichtlich, wo ein Diastereomerenverhältnis von 1/2 beobachtet wird.

Die Synthese chiraler Übergangsmetallkomplexe hat in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen, da diesen große Bedeutung hinsichtlich der enantioselectiven Synthese organischer Verbindungen zukommt [2,3]. Meist stammt die chirale Information von optisch aktiven Liganden im Komplex. Metallorganische Komplexe mit chiralen Metallatomen sind ebenfalls in großer Zahl bekannt, wobei besonders häufig oktaedrische und tetraedrische bzw. pseudotetraedrische Verbindungen beschrieben wurden [4–13]. Im Sinne der nachfolgend beschriebenen Verbindungen sind z.B. der schon länger bekannte Komplextyp $\text{CpFe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{R}$ ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Menthyl}$, $-\text{CH}_2\text{O-Menthyl}$) [14], sowie das $(1\text{-CH}_3\text{-3-C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ [15] von Interesse, in welchem neben dem chiralen Eisenatom ein prochiraler Cyclopentadienylring gebunden ist. Die Prochiralität des 1,2-Azaborolyl-Liganden (Ab) ist nicht durch unsymmetrische Substitution, sondern bereits durch die Ringatome gegeben. Zahlreiche als Enantiomerenpaar auftretende Halbsandwich- und in Form Diastereomere existierende Sandwichkomplexe mit Übergangsmetallen belegen dies [16–18]. Von besonderer Bedeutung erscheint jedoch die Tatsache, daß der Ab-Ring unter normalen Bedingungen nicht vom Metall abgelöst werden kann. Dies verhindert die Racemisierung enantiomerenreiner Formen und könnte zum Zwecke enantioselectiver Synthesen ausgenutzt werden, da z.B. als Zwischenstufen auftretende AbM-Komplexfragmente "enantiomerenstabil" sind. Lediglich Komplexe mit stark elektropositiven Hauptgruppenmetallen neigen zur Dissoziation, wie wir am Beispiel von Ab_2Be zeigen konnten [19]. Aus diesem Grunde haben wir uns dem Problem der Synthese diastereomerenreiner bzw. enantiomerenreiner Übergangsmetallkomplexe zugewandt. Als Metall wählten wir Eisen, da hierfür aus früheren Arbeiten günstig erscheinende Ausgangsverbindungen zur Verfügung standen. Durch Kombination eines racemischen AbFe -Komplexfragmentes mit einem enantiomerenreinen Hilfs-substituenten R sollten trennbare Diastereomere zugänglich sein, die durch anschließende Abspaltung von R in enantiomerenreine AbFe -Komplexe überführt werden könnten.

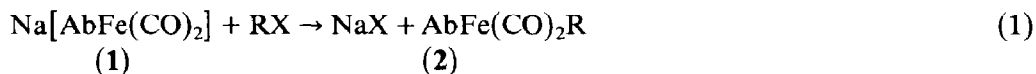
Ergebnisse

$[\text{AbFe}(\text{CO})_2]_2$ läßt sich mit Natrium reduktiv spalten [20]. Zur Beantwortung der Frage, ob über das Salz $\text{Na}[\text{AbFe}(\text{CO})_2]$ Organyl-derivate $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{R}$ zugänglich



Schema 1

sind, wurde dieses zu Testzwecken zunächst mit normalen, danach mit chiralen Alkylhalogeniden RX umgesetzt:



(1)

(2)

- R = CH₃ (a)
 C₂H₅ (b)
 n-C₄H₉ (c)
 CH₂CH(CH₃)C₂H₅ (d)
 (1R,3R,4S)-CH₂-O-Menthyl (e)

Aus früheren Experimenten war nur das Silyl-Derivat $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bekannt [20]. Mit 2-Methyl-1-butylchlorid und Chlormethyl-menthylether wurden die ersten Komplexe mit chiralen Substituenten erhalten, wobei nur im Falle von **2e** die gebildeten Diastereomeren ¹H-NMR-spektroskopisch unterschieden werden konnten. Diese Unterscheidungsmöglichkeit ließ eine chromatographische Trennung erhoffen. Orientierende säulenchromatographische Experimente mißlangen. Dagegen versprachen qualitative HPLC-Vorversuche Erfolg. Wir wählten das Methylmenthylether-Derivat zum genaueren Studium und verwendeten (1R,3R,4S)-(-)-Chlormethylmenthylether als Reaktionspartner für racemisches **1** *.

Das Diastereomerengemisch von **2e** fällt in 87% Ausbeute in Form eines gelbbraunen Öles an, das thermisch recht stabil ist. Beim zweistündigen Erhitzen in siedendem Toluol wird keine Zersetzung oder Umlagerung beobachtet. Eine Kristallisation gelang nicht. Die präparative Trennung mittels HPLC gelingt an einer Nucleosil-Säule 100/10, 250 × 16 mm ID mit Hexan/Dioxan (100/1). Allerdings wird beobachtet, daß ein nicht näher bestimmter Anteil auf der Säule verbleibt bzw. zersetzt wird.

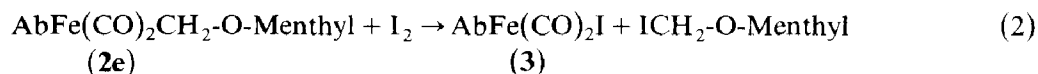
Die nach erfolgter präparativer Trennung untersuchten reinen $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{-O-Menthyl}$ -Diastereomeren **2e** [$R_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$] und **2e** [$S_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$] liefern identische IR-Spektren mit $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2005 und 1945 cm^{-1} . Bei 1990 und 1930 cm^{-1} sind zusätzliche schwache $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zu beobachten, die

* Die Bezeichnung der stereochemischen Konfiguration erfolgt nach den Regeln von Cahn, Ingold und Prelog [21].

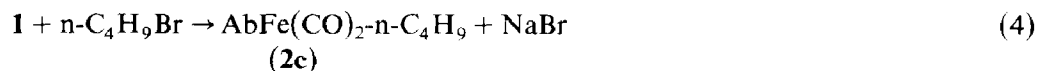
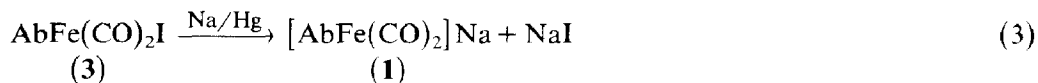
wir auf die Anwesenheit von Konformationsisomeren zurückführen. Auch im ^{11}B -NMR-Spektrum können erwartungsgemäß die beiden Diastereomeren nicht unterschieden werden, beide zeigen ein Signal bei 20.7 ± 1 ppm. Dagegen ist, wie erwähnt, ^1H -NMR-spektroskopisch eine deutliche Unterscheidung der $R_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$ und $S_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$ -Formen anhand der Ringprotonen H3, H4 und H5 sowie der N-gebundenen t-Butylgruppe möglich. Die sich unterscheidenden Protonen H^a und H^a' der Methylengruppe weisen auffällige chemische Verschiebungen bei 4.00 und 4.45 für das eine, bzw. 4.13 und 4.40 für das andere Isomer auf. Sie zeigen untereinander eine geminale Kopplung von je 2 Hz. Die Protonen der Menthylgruppe weisen im Bereich von 0.8–2.9 ppm jeweils ein komplexes Kopplungsmuster auf, so daß eine Zuordnung zu den Protonen b–k nicht erfolgen kann. Eine Zuordnung der absoluten Konfiguration zu den beiden Diastereoisomeren kann mittels NMR-Spektroskopie nicht erfolgen. Die hierzu erforderlichen Röntgenstrukturanalysen konnten wegen fehlender Kristallisation nicht durchgeführt werden.

In den ^{13}C -NMR-Spektren unterscheiden sich die diastereomeren Formen $R_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$ und $S_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$ erkennbar nur in den Ring-Atomen C4 und C5 und den Kohlenstoffatomen der CO-Gruppen. Die Zuordnung der Signale c^a – c^k erfolgte aufgrund eines ^{13}C -off-resonance-NMR-Spektrums sowie durch einen Vergleich mit den chemischen Verschiebungen des Menthols [22].

Die erfolgreiche Trennung der Diastereomeren $R_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$ und $S_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$ von $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{-O-Menthyl}$ mittels HPLC eröffnet nunmehr die Möglichkeit, durch Abtrennen des $\text{CH}_2\text{-O-Menthyl}$ -Restes enantiomerenreine $\text{AbFe}(\text{CO})_2$ -Fragmente herzustellen. Da die Trennung der Diastereomeren verhältnismäßig aufwendig ist, wurde für die Versuche zur Abtrennung des Mentylether-Substituenten das Diastereomeregemisch von **2e** eingesetzt, weil sich beide in diesem Fall nicht bemerkbar unterscheiden sollten. Die Spaltung der Fe–C-Bindung gelingt mit Iod in benzolischer Lösung:

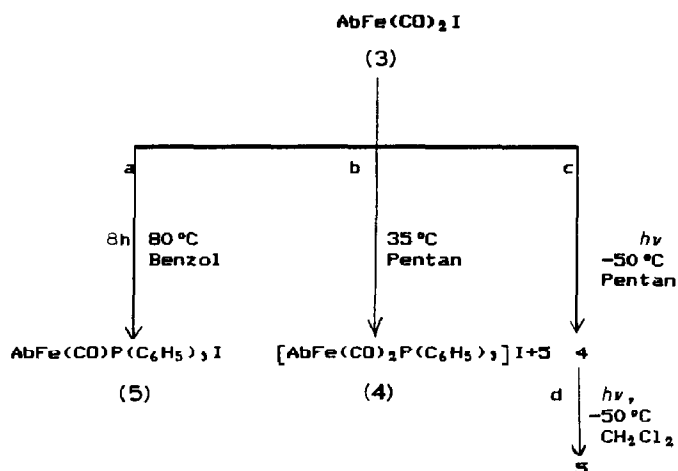


Racemisches **3** wurde schon früher auf anderem Weg dargestellt. Es kann in enantiomerenreiner Form als Ausgangssubstanz für verschiedene Derivate betrachtet werden, letztlich mit dem Ziel der enantioselektiven Synthese. An einem Beispiel zeigen wir, daß über **3** z.B. leicht Alkylkomplexe $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{R}$ zugänglich sind:



Ogleich diese Reaktionen mit Racematen durchgeführt wurden, läßt sich das Ergebnis auf enantiomerenreine Verbindungen übertragen.

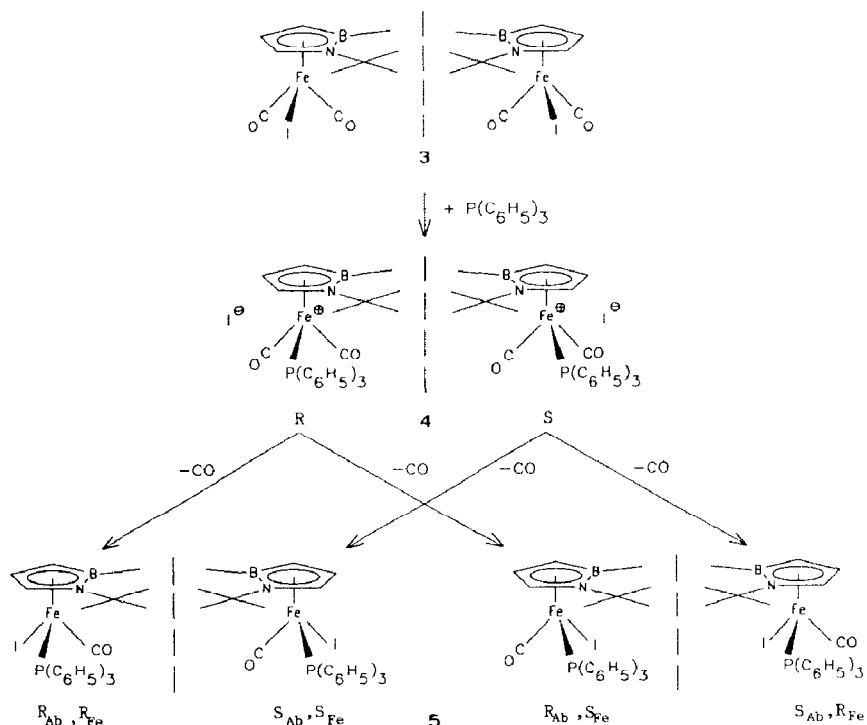
Von besonderem Interesse ist nunmehr die Frage nach dem enantioselektiven Einfluß des Ab-Ringes auf Reaktionen in der Koordinationssphäre des Eisens. Zur Prüfung dieser Frage setzten wir **3** mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ um. Im Falle der Substitution einer CO-Gruppe durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ entsteht ein chirales Fe-Atom. Diese Reaktion kann ebenfalls mit einem racemischen Gemisch des Iodkomplexes erfolgen, da, wie



Schema 2

die Stabilität der $R_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$ - und $S_{\text{Ab}},(1R,3R,4S)_{\text{Men}}$ -Formen von **2e** zeigte, keine Ringumkehr zu erwarten ist und deshalb ein möglicher dirigierender Einfluß auf den Substitutionsvorgang trotzdem zu beobachten sein muß. Einzige Voraussetzung ist, daß der Einfluß von (*R*)-AbFe gleiches Ausmaß besitzt wie der von (*S*)-AbFe. Das Ergebnis der Reaktionen von **3** mit $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$, die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden, geht aus Schema 2 hervor.

Der Komplex **4** stellt ein Zwischenprodukt dar, das auch auf dem Weg a entsteht, wenn nur 4 h bei 80°C umgesetzt wird. Nach 8 h ist nur noch **5** nachzuweisen. Bei 35°C (Weg b) ist neben **5** noch unumgesetztes Zwischenprodukt **4** anwesend. Unter den mildesten gewählten Bedingungen (Weg c) wird zunächst ausschließlich **4** und erst nach weiterer Bestrahlung in CH_2Cl_2 **5** gebildet. **5** ist somit in allen Variationen das eigentliche, und auch gewünschte Endprodukt. Stereochemisch ergibt sich folgendes Bild (Schema 3). Das Enantiomerenpaar **3** bildet mit $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ den ionischen Iodkomplex **4**, der ebenfalls als Enantiomerenpaar vorliegt. Bei der Substitution eines CO-Liganden durch das Iod ergeben sich für jedes Enantiomere von **4** zwei mögliche Reaktionswege. **4**(*R*) kann zu **5**($R_{\text{Ab}}, R_{\text{Fe}}$) und zu **5**($R_{\text{Ab}}, S_{\text{Fe}}$) werden, je nach stereochemischer Anordnung von I, CO und $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$. Entsprechendes gilt für **4**(*S*), das in **5**($S_{\text{Ab}}, S_{\text{Fe}}$) und in **5**($S_{\text{Ab}}, R_{\text{Fe}}$) übergehen kann. $R_{\text{Ab}}, R_{\text{Fe}}$ und $S_{\text{Ab}}, S_{\text{Fe}}$ sowie $R_{\text{Ab}}, S_{\text{Fe}}$ und $S_{\text{Ab}}, R_{\text{Fe}}$ stellen Enantiomerenpaare dar, die sich zueinander wie Diastereomere verhalten. Ohne jeglichen stereoselektiven Einfluß des Ab-Ringes sollten alle 4 Formen gleichermaßen begünstigt sein. Bei einer selektiven Steuerung des Substitutionsvorgangs von **4** nach **5** würde aus **4**(*R*) bevorzugt **5**($R_{\text{Ab}}, R_{\text{Fe}}$) oder **5**($R_{\text{Ab}}, S_{\text{Fe}}$) entstehen, entsprechend aus **4**(*S*) bevorzugt **5**($S_{\text{Ab}}, S_{\text{Fe}}$) oder **5**($S_{\text{Ab}}, R_{\text{Fe}}$). Der Steuerung von **4**(*R*) nach **5**($R_{\text{Ab}}, R_{\text{Fe}}$) entspricht die Steuerung von **4**(*S*) nach **5**($S_{\text{Ab}}, S_{\text{Fe}}$), ebenso entsprechen sich **5**($R_{\text{Ab}}, S_{\text{Fe}}$) und **5**($S_{\text{Ab}}, R_{\text{Fe}}$). Ein stereoselektiver Einfluß von Ab auf das Reaktionsgeschehen kann also aus dem Verhältnis der Diastereomeren A und B abgelesen werden, wobei eine absolute Zuordnung von A und B nicht möglich, zur Ermittlung des gewünschten Effektes aber auch nicht notwendig ist. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß auf dem Weg von **3** über das gelbe **4** grünes **5** in Form zweier Isomere gebildet wird, von denen unter milden Bedingungen (Bestrahlung bei



Schema 3. Die Bezeichnung der Konfiguration am Eisenatom erfolgt nach den Regeln von Baird et al. [23].

–50°C) das eine (wahlweise als **A** bezeichnet) schneller gebildet wird als das andere (**B**). **A** wandelt sich jedoch mit der Zeit, schneller beim Erhitzen, größtenteils in **B** um. Erwärmt man z.B. ein 1:1-Gemisch von **A** und **B** auf 30–35°C, so liegt nach 15 h ein Verhältnis von $A/B = 1/4$ vor. **B** stellt somit die thermodynamisch stabilere Form dar.

Ein weiterer Hinweis auf einen stereoselektiven Einfluß des Ab-Systems liefert die Synthese von $AbFe(CO)P(C_6H_5)_3CH_3$ (**6**). Läßt man racemisches $AbFe(CO)_2CH_3$ (**2a**) mit $P(C_6H_5)_3$ in Benzol reagieren, so kann NMR-spektroskopisch die Bildung zweier Diastereomere im Verhältnis 1/2 beobachtet werden. Vergleicht man diesen Befund mit den Untersuchungsergebnissen am System $(\eta^5-1-CH_3-3-C_6H_5-C_5H_3)Fe(CO)P(C_6H_5)_3CH_3$ von Wojcicki et al. [24], die die Bildung eines 1:1-Diastereomeregemisches beobachteten, so folgt, daß der Ab-Ring im Gegensatz zum unsymmetrisch substituierten Cyclopentadienylring einen beachtlichen stereoselektiven Einfluß ausübt.

Diese Ergebnisse geben Anlaß zu der Hoffnung, daß mit Ab-Metall-Komplexen enantioselective Synthesen von praktischer Bedeutung möglich sein könnten. Die vorstehend beschriebenen Experimente sollten zunächst als Fallstudie dienen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche erfolgten in einer Schutzgasatmosphäre aus Reinststickstoff. Die verwendeten Laborglasschliffgeräte wurden vor Gebrauch i. Vak. ausgeheizt und mit Stickstoff gefüllt. Die Lösungsmittel wurden in Zwangsumlaufapparaturen

sorgfältig mit Natrium/Kaliumlegierung, Calciumhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid in einer Stickstoffatmosphäre getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Folgende Geräte fanden Verwendung: IR: Gitterspektrometer PE 597 und 283B; NMR: Bruker AW 80 (^1H , ^{13}C) sowie Varian XL 200 (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{31}P); MS: Varian MAT 312 (EI, 70 eV); HPLC: Hochdruckpumpe Knauer Typ 64 mit austauschbarem analytischem und präparativem Probenkopf; Injektionsventil Rheodyne Incorporated Typ 7125; Edelstahlsäulen gefüllt mit Nucleosil 100/10 von Macherey u. Nagel; Spektralphotometer Knauer Typ 87 mit angeschlossenem Kompensationslinienschreiber. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Essen ausgeführt.

Alkyl(1-t-butyl-2-methyl-1H-1,2-azaboroly)dicarbonylisen-Komplexe $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{R}$ (**2a–e**)

Eine THF- oder Dioxan-Lösung von $\text{Na}[\text{AbFe}(\text{CO})_2]$ [20] wird unter Rühren tropfenweise mit der äquimolaren Menge des Alkylhalogenids, gelöst in THF, versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Pentan behandelt. Man filtriert über eine Säule von 10 cm wasserfreiem Na_2SO_4 und chromatographiert anschließend an einer 25 cm-Säule mit vakuumgetrocknetem, silanisiertem Kieselgel 60. Die erste gelbe Zone enthält das Produkt, das nach Entfernen des Pentans analysenrein erhalten wird.

$\text{R} = \text{CH}_3$ (**2a**). Ansatz 1.18 g $[\text{AbFe}(\text{CO})_2]_2$ (2.37 mmol) (in 100 ml THF) 0.67 g CH_3I (4.74 mmol). Ausbeute: 1.04 g (83.3%) gelbes Öl, das bei $30\text{--}35^\circ\text{C}/10^{-4}$ mbar flüchtig ist.

Analyse: Gef.: C, 49.91; H, 6.85; N, 5.32. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{BFeNO}_2$ (262.93) ber.: C, 50.28; H, 7.14; N, 4.93%. IR(Nujol): $\nu(\text{CO})$ 2000, 1945 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ -0.18 (s, 1H, FeCH_3); 0.70 (s, 3H, BCH_3); 0.80 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3.27 (dd, $J(\text{H3-H4})$ 5 Hz, $J(\text{H3-H5})$ 2 Hz, 1H, H3); 4.35 (dd, $J(\text{H4-H3})$ 5 Hz, $J(\text{H4-H5})$ 2 Hz, 1H, H4); 5.34 (dd, $J(\text{H5-H3})$ 2 Hz, $J(\text{H5-H4})$ 2 Hz, 1H, H5); $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): δ 20.0 ± 1 . $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -20.94 (FeCH_3); -1 (br., BCH_3); 30.53 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 55.50 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 77 (br., C3); 88.07 (C4); 98.44 (C5); 216.78, 218.67 (CO); MS: $m/z = 263$ (M^+ , 25); 248 ($\text{AbFe}(\text{CO})_2^+$, 7); 235 ($\text{AbFe}(\text{CO})\text{CH}_3^+$, 45); 221 (AbFeCO^+ , 6); 207 (AbFeCH_3^+ , 100); 192 (AbFe^+ , 56); 136 (Ab^+ , 37).

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (**2b**). Ansatz 0.70 g $[\text{AbFe}(\text{CO})_2]_2$ (1.4 mmol) (in 100 ml THF), 0.23 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (2.4 mmol). Ausbeute: 0.1 g (16%) gelbes Öl. Rasche Zersetzung bei Raumtemperatur.

IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 2000, 1940 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.71 (s, 3H, BCH_3); 0.82 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.9–1.4 (m, 5H, FeC_2H_5); 3.38 (dd, $J(\text{H3-H4})$ 5 Hz, $J(\text{H3-H5})$ 2 Hz, 1H, H3); 4.29 (dd, $J(\text{H4-H3})$ 5 Hz, $J(\text{H4-H5})$ 2 Hz, 1H, H4); 5.41 (dd, $J(\text{H5-H3})$ 2 Hz, $J(\text{H5-H4})$ 2 Hz, 1H, H5). $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): δ 20.2 ± 1 . $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: δ -0.5 (CH_2CH_3); 22.3 (CH_2CH_3); 30.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 55.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 77 (br, C3); 88.2 (C4); 98.9 (C5); 217.1, 219.2 (CO). Die Zuordnung der Signale der C_2H_5 -Gruppe erfolgte aufgrund eines $^{13}\text{C-NMR}$ -off-Resonanz-Spektrums. MS: $m/z = 277$ (M^+ , 1); 249 ($\text{AbFe}(\text{CO})\text{C}_2\text{H}_5^+$, 1); 221 ($\text{AbFeC}_2\text{H}_5^+$, 6); 193 (AbFe^+ , 7); 136 (Ab^+ , 3).

$\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**2c**). Ansatz 2.45 g $[\text{AbFe}(\text{CO})_2]_2$ (4.93 mmol) (in 100 ml THF), 1.35 g $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (9.87 mmol), Ausbeute: 1.24 g (41.2%) gelbes Öl, langsame Zersetzung bei Raumtemperatur.

IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 1990, 1935 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.72 (s, 3H, BCH_3); 0.80 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.9–1.7 (m, 9H, $n\text{-C}_4\text{H}_9$); 3.30 (dd, $J(\text{H3-H4})$ 5 Hz,

$J(\text{H3-H5})$ 2 Hz, 1H, H3); 4.30 (dd, $J(\text{H4-H3})$ 5 Hz, $J(\text{H4-H5})$ 2 Hz, 1H, H4); 5.40 (dd, $J(\text{H5-H3})$ 2 Hz, $J(\text{H5-H4}) = 2$ Hz, 1H, H5). $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): δ 21.1 \pm 1. $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -3 (br., BCH_3); 5.75 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 14.22 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 27.82 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 30.60 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 40.70 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 55.52 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 78 (br., CH_3); 88.20 (C4); 98.54 (C5); 217.17, 219.22 (CO).

$R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ (**2d**). Ansatz: 0.58 g [$\text{AbFe}(\text{CO})_2$] $_2$ (1.16 mmol) (in 100 ml THF), 0.3 g $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ (Racemat) (2.8 mmol); Ausbeute: 0.27 g (24.9%) gelbes Öl.

IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 1995, 1935 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.74 (s, 3H, BCH_3); 0.81 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.9–1.5 (m, 11H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$); 3.38 (d, J 4 Hz, 1H, H3); 4.35 (d, J 4 Hz, 1H, H4); 5.44 (br.,s, 1H, H5). (Die Dubletts für H3 und H4 bzw. das breite Singulett für H5 sollten wie bei den anderen Verbindungen Doppeldubletts sein. Aufgrund der etwas geringeren Spektrenqualität konnte die hohe Auflösung nicht erreicht werden). $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): δ 20.3 \pm 1. $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ -1 (br., BCH_3); 12.2 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); 13.44, 13.05 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); 22.7 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); 30.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 32.96, 33.44, ($\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$) (APT-Experiment); 41.3 ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$); 55.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) (im $^{13}\text{C-APT-NMR}$ -Experiment nach unten aufgezeichnet); 77 (br., C3); 88.6 (C4); 99.1 (C5); 217.4, 219.6 (CO). MS: m/z 319 (M^+ , 3); 263 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100); 248 ($\text{AbFe}(\text{CO})_2^+$, 15); 220 (AbFeCO^+ , 42); 192 (AbFeCO^+ , 42); 136 (Ab^+ , 41).

$R = \text{CH}_2\text{-O-Menthyl}$ (**2e**). Ansatz: 3.55 g [$\text{AbFe}(\text{CO})_2$] $_2$ (7.16 mmol) (in 100 ml Dioxan), 2.93 g (1*R*,3*R*,4*S*)-(–)- $\text{ClCH}_2\text{-O-Menthyl}$ (14.3 mmol), Ausbeute (vor HPLC-Trennung) 5.2 g (87.3%) gelbes Öl.

Analyse: Gef.: C, 59.55; H, 9.21; N, 3.12. $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{BFeNO}_2$ (417.18) ber.: C, 60.46; H, 8.69; N, 3.35%.

Diastereomerentrennung mittels HPLC:

(a) *analytisch*. Säule: 250 \times 4 mm ID; Nucleosil 100/10; Eluent: Hexan/Dioxan 100/1; Flußrate: 1.5 ml/min, Druck: 26 bar; UV-Detektor: 280 nm, Zelle: 10 mm (analytisch); Retentionszeiten R (in min) und Intensitäten H (in mm).

Nr.	R	H
1	2.8	1
2	3.8	110
3	4.1	119
4	6.2	4
5	6.7	4

(b) *präparativ*. Säule: 250 \times 16 mm ID, Nucleosil 100/10; Eluent: Hexan/Dioxan 100/1; Flußrate: 20.0 ml/min, Druck: 70 bar; UV-Detektor: 280 nm, Zelle: 0.4 mm (präparativ); Probenmenge: 20 μl , (0.15 g/ml); Retentionszeiten R (in min) und Intensitäten H (in mm).

Nr.	R	H
1	3.5	2
2	5.2	82
3	5.7	97
4	8.0	5
5	8.5	5

IR(Nujol): $\nu(\text{CO})$ 2005 (1990 s.schw.), 1945 (1930 s.schw.) cm^{-1} für beide Diastereomeren. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): Isomer A: δ 0.73 (s, 3H, BCH_3); 0.771 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.8–1.1 (m, 9H, Hi–Hk); 1.1–2.6 (m, 9H, Hc–Hh); 2.9 (m, 1H, Hb); 3.55 (dd, $J(\text{H3–H4})$ 5 Hz, $J(\text{H3–H5})$ 2 Hz, 1H, H3); 4.00 (d, $J(\text{Ha–Ha}')$ 2 Hz, 1H, Ha); 4.45 (d, $J(\text{Ha}'\text{–Ha})$ 2 Hz, 1H, Ha'); 4.80 ($J(\text{H4–H3})$ 5 Hz, $J(\text{H4–H5})$ 2 Hz, 1H, H4); 5.60 (dd, $J(\text{H5–H3})$ 2 Hz, $J(\text{H5–H4})$ 2 Hz, 1H, H5). Isomer B: δ 0.73 (s, 3H, BCH_3); 0.775 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 0.8–1.1 (m, 9H, Hi–Hk); 1.1–2.6 (m, 9H, Hc–Hh); 2.9 (m, 1H, Hb); 3.50 (dd, $J(\text{H3–H4})$ 5 Hz, $J(\text{H3–H5})$ 2 Hz, 1H, H3); 4.13 (d, $J(\text{Ha–Ha}')$ 2 Hz, 1H, Ha); 4.40 (d, $J(\text{Ha}'\text{–Ha})$ 2 Hz, 1H, Ha'); 4.70 (dd, $J(\text{H4–H3})$ 5 Hz, $J(\text{H4–H5})$ 2 Hz, 1H, H4); 5.50 (dd, $J(\text{H5–H3})$ 2 Hz, $J(\text{H5–H4})$ 2 Hz, 1H, H5). $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): δ 20.7 ± 1 (A + B). $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): Isomer A: δ –2 (br., BCH_3); 16.76 (Ci); 21.49 (Cj); 22.75 (Ck); 25.98 (Ch); 30.75 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31.87 (Cf); 35.2 (Ce); 40.68 (Cg); 49.2 (Cc); 55.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 78 (br., C3); 81.99 (C4), 98.78 (C5); 216.45, 217.80 (CO).

Isomer B: identisch bis auf δ 82.56 (C4), 98.06 (C5), 216.28 und 217.98 (CO). MS: m/z 417 (M^+ , 0.2); 389 ($M - \text{CO}$, 5); 361 ($M - 2\text{CO}$, 15); 248 ($\text{AbFe}(\text{CO})_2^+$, 7); 220 (AbFeCO^+ , 23); 192 (AbFe^+ , 22); 136 (Ab^+ , 13).

(1-t-Butyl-2-methyl-1H-1,2-azaborolyl)dicarbonyleiseniodid (3)

Zu 1.19 g **2e** (Diastereomeregemisch) (2.85 mmol) in 25 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 0.72 g Iod (2.85 mmol) in 50 ml Benzol getropft und über Nacht gerührt. Anschließend wird alles Flüchtige i. Vak. entfernt, der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen und von schwarzem Rückstand abfiltriert. Das Filtrat wird auf 10 ml eingengt. Bei -30°C fällt **3** als dunkelbrauner Niederschlag aus. Ausbeute: 0.4 g (37.5%).

IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 2040, 1992 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.65 (s, 3H, BCH_3); 0.93 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.44 (dd, $J(\text{H3–H4})$ 5 Hz, $J(\text{H3–H5})$ 2 Hz, 1H, H3); 4.60 (dd, $J(\text{H4–H3})$ 5 Hz, $J(\text{H4–H5})$ 2 Hz, 1H, H4); 5.90 (dd, $J(\text{H5–H4})$ 2 Hz, $J(\text{H5–H3})$ 2 Hz, 1H, H5). $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): δ 20.0 ± 1 . $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ –2 (br., BCH_3); 30.36 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 58.59 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 64 (br., C3); 86.73 (C4); 98.75 (C5); 214.80, 215.57 (CO).

(1-t-Butyl-2-methyl-1H-1,2-azaborolyl)n-butyl-dicarbonyleisen (2c) aus 3

Eine Lösung von 2.2 g racemischem **3** in 50 ml THF wird durch 30 min Rühren mit 180 g Natriumamalgam (1 proz.) in $[\text{AbFe}(\text{CO})_2]\text{Na}$ (**1**) überführt. Dieses wird wie bei der oben beschriebenen Darstellung von **2** mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute = 0.85 g (47.5%). IR-, ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten sind mit denen des authentischen **2c** identisch.

(1-t-Butyl-2-methyl-1H-1,2-azaborolyl)dicarbonyl-triphenylphosphan-eiseniodid (4)

In einer Bestrahlungsapparatur wird ein Lösungsgemisch aus 0.98 g **3** (2.61 mmol) 0.68 g $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (2.61 mmol) in 80 ml Pentan bei -50°C 30 min mit UV-Licht bestrahlt. Es bildet sich ein gelber Feststoff, der abgefrittet, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausbeute: 1.25 g **4** (75%). IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 2020, 1980 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.88 (s, 3H, BCH_3); 1.43 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.83 (m, 1H, H3); 5.28 (m, 1H, H4); 7.3–7.6 (m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 8.28 (br, s, 1H, H5). $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ 25.7 ± 1 . $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ –2.4 (BCH_3); 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 59.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 81.1 (C3); 95.2 (C4); 97.3 (C5);

128–135 (P(C₆H₅)₃); 210.0 (d, $J(\text{C-P}) = 36.4$ Hz, CO); 212.2 (d, $J(\text{C-P}) = 21.6$ Hz, CO); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 68.6$.

(1-t-Butyl-2-methyl-1H-1,2-azaborolyl)carbonyl-iod-triphenylphosphan-eisen (5) durch Bestrahlung von 4

1.25 g **4** (2.1 mmol) in 80 ml CH₂Cl₂ werden bei -50°C 5 h lang mit UV-Licht bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. isoliert man 1.1 g **5** (95%) als grünes Festprodukt.

IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1930\text{ cm}^{-1}$ für beide Diastereomeren. ¹H-NMR (C₆D₆): Isomer **A**: δ 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.34 (s, 3H, BCH₃); 3.35 (m, 1H, H3); 4.08 (m, 1H, H4); 5.00 (m, 1H, H5); 6.9–8.0 (m, 15H, P(C₆H₅)₃). Isomer **B**: δ 1.05 (s, 3H, BCH₃); 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2.05 (m, 1H, H3); 4.74 (m, 1H, H4); 6.62 (m, 1H, H5); 6.9–8.0 (m, 15H, P(C₆H₅)₃). ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ 18.0 ± 1 (**A + B**). ¹³C-¹H-NMR (C₆D₆): Isomer **A**: δ 2.8 (BCH₃); 30.7 (C(CH₃)₃); 57.2 (C(CH₃)₃); 77 (br., C3); 80.5 (C4); 87.2 (C5); 127–138 (m, P(C₆H₅)₃); 220.2 (d, $J(\text{C-P}) = 39.7$ Hz, CO). Isomer **B**: δ -1.4 (BCH₃); 30.6 (C(CH₃)₃); 58.0 (C(CH₃)₃); 67 (br., C3); 89.9 (C4); 103.6 (C5); 127–138 (P(C₆H₅)₃); 224.0 (d, $J(\text{C-P}) = 35.9$ Hz, CO); ³¹P-NMR (C₆D₆) Isomer **A**: δ 82.9; Isomer **B**: δ 76.2.

Reaktion von 3 mit P(C₆H₅)₃ bei 80°C in Benzol

Eine benzolische Lösung von 0.6 g **3** (1.6 mmol) in 50 ml Benzol wird mit 0.5 g P(C₆H₅)₃ (1.9 mmol) versetzt und 8 h zum Sieden erhitzt. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Vak., nimmt den Rückstand in wenig Pentan auf und chromatographiert über 20 cm silanisierendem Kieselgel 60. Mit Pentan als Laufmittel können 0.1 g (10%) grünes **5** eluiert werden. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum folgt, daß die beiden Diastereomeren **A** und **B** im Verhältnis 1/4 vorliegen.

Reaktion von 3 mit P(C₆H₅)₃ bei 35°C in Pentan

Eine Lösung von 1.03 g **3** (2.74 mmol) in 100 ml Pentan wird mit 2.16 g P(C₆H₅)₃ (8.24 mmol) in 80 ml Pentan versetzt und 4 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der gebildete gelbe Feststoff wird abgetrennt, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Er besteht aus 0.8 g **4** (45%). Aus dem grünen Filtrat können nach Einengen geringe Mengen **5** mit dem Isomerenverhältnis **A/B** = 1/4 nachgewiesen werden. Die Isolierung von reinem **5** gelang wegen der Verunreinigung durch P(C₆H₅)₃ nicht.

(1-t-Butyl-2-methyl-1H-1,2-azaborolyl)carbonyl-methyl-triphenylphosphan-eisen (6)

Die Reaktion wurde nur NMR-spektroskopisch beobachtet. Dazu wurde eine Lösung von **2a** in C₆D₆ mit einem geringen Überschuß an P(C₆H₅)₃ versetzt und im NMR-Rohr mit UV-Licht bestrahlt. Nach ca. 2 min trat Gasentwicklung ein, nach 3.5 h wurde die Bestrahlung abgebrochen, da eine 90 proz. Umsetzung festgestellt wurde. ¹H-NMR (C₆D₆). Isomer **A**: δ 0.685 (s, 3H, FeCH₃); 1.149 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.183 (s, 3H, BCH₃); 2.60 (br., s, 1H, H3); 4.20 (m, 1H, H4); 5.54 (br., s, 1H, H5); 7.0–7.6 (m, 15H, P(C₆H₅)₃). Isomer **B**: δ 0.670 (s, 3H, FeCH₃); 1.107 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.197 (s, 3H, BCH₃); 2.60 (br, s, 1H, H3); 4.54 (m, 1H, H4); 5.48 (br, s, 1H, H5); 7.0–7.6 (m, 15H, P(C₆H₅)₃). ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ 20.0 ± 1 . ¹³C-¹H-NMR (C₆D₆). Isomer **A**: δ -17.98 (d, $J(\text{C-P}) = 21.1$ Hz, FeCH₃); -2

(br., BCH_3); 30.63 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 56.51 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 76 (br., C3); 82.46 (C4); 85.79 (C5); 126–137 ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 222.25 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 38.7 Hz, CO);

Isomer **B**: δ -20.34 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 28.5 Hz, FeCH_3); -1 (br, BCH_3); 30.90 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 56.37 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 70 (br., s, C3); 92.99 (C4); 95.66 (C5); 126–137 ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 225.08 (d, $J(\text{C}-\text{P})$ 31.7 Hz, CO). ^{31}P -NMR (C_6D_6), Isomer **A**: δ 93.21; Isomer **B**: δ 87.39. Sowohl die ^1H - als auch die ^{31}P -Signale belegen ein **A/B**-Verhältnis von 1/2.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert, wofür wir uns vielmals bedanken. Unser Dank gilt ferner dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 Mitteilung XXIII: G. Schmid, D. Zaika, J. Lehr, N. Augart und R. Boese, Chem. Ber., 121 (1988) 1873.
- 2 H. Brunner, Top. Stereochem., 18 (1988) 129.
- 3 H. Brunner, Synthesis, 9 (1988) 645.
- 4 J.P. Collmann und C.T. Soars, Inorg. Chem., 10 (1968) 27.
- 5 F.A. Hartmann und A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 351.
- 6 K. Noack und F. Calderazzo, J. Organomet. Chem., 10 (1967) 101.
- 7 M. Graziani, J.P. Bibler, R.M. Montesano und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem., 16 (1969) 507.
- 8 H. Brunner, Top. Curr. Chem., 56 (1975) 67.
- 9 H. Brunner, Angew. Chem., 83 (1971) 274; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 10 (1971) 249.
- 10 A. Davison und D.L. Reger, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 9237.
- 11 P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, Inorg. Chem., 13 (1974) 2457.
- 12 T.G. Attig, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem., 51 (1983) C21.
- 13 G. Jaouen, A. Meyer und G. Simonneaux, Tetrahedron, 31 (1975) 1889.
- 14 T.C. Flood, F.J. DiSanti und D.L. Miles, Inorg. Chem., 15 (1976) 1910.
- 15 T.G. Attig und A. Wojcicki, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 262.
- 16 G. Schmid, Comm. Inorg. Chem., 4 (1985) 17.
- 17 G. Schmid, F. Schmidt und R. Boese, Chem. Ber., 118 (1985) 1949.
- 18 G. Schmid und G. Barbenheim, Chem. Ber., 120 (1987) 401.
- 19 G. Schmid, O. Boltsch, D. Bläser und R. Boese, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1082.
- 20 J. Schulze und G. Schmid, J. Organomet. Chem., 193 (1980) 83.
- 21 R.S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem., 78 (1966) 413.
- 22 O.H. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme-Verlag, 1984, Stuttgart, New York.
- 23 K. Stanley und M.C. Baird, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6598.
- 24 T.G. Attig und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem., 82 (1974) 397.