

Bildung und Struktur von Allylperoxy-cobalt(III)-tetraphenyl-porphyrin

Wolfgang Mikolajski, Gerhard Baum, Werner Massa und Reinhard W. Hoffmann *

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg a.d. Lahn (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. Mai 1989)

Abstract

Allylcobalt(III)-tetraphenylporphyrine (**1**) undergoes auto-oxidation to the peroxy complex (**2**) at room temperature even in complete darkness. The first X-ray diffraction study of a cobalt-peroxy complex revealed remarkable features. Low temperature NMR investigations confirm that pyridine is coordinated as a sixth ligand at cobalt not only in the solid state but also in solution.

Zusammenfassung

Allyl-cobalt(III)-tetraphenylporphyrin (**1**) reagiert unter Autoxidation bei Raumtemperatur schon bei völliger Dunkelheit zu dem Peroxy-Komplex (**2**). Die erste Röntgenstrukturanalyse eines Cobalt-peroxy-Komplexes zeigte charakteristische Merkmale auf. NMR-Untersuchungen bei niedriger Temperatur bewiesen, daß Pyridin als 6. Ligand am Cobalt nicht nur im Festzustand sondern auch in Lösung koordiniert ist.

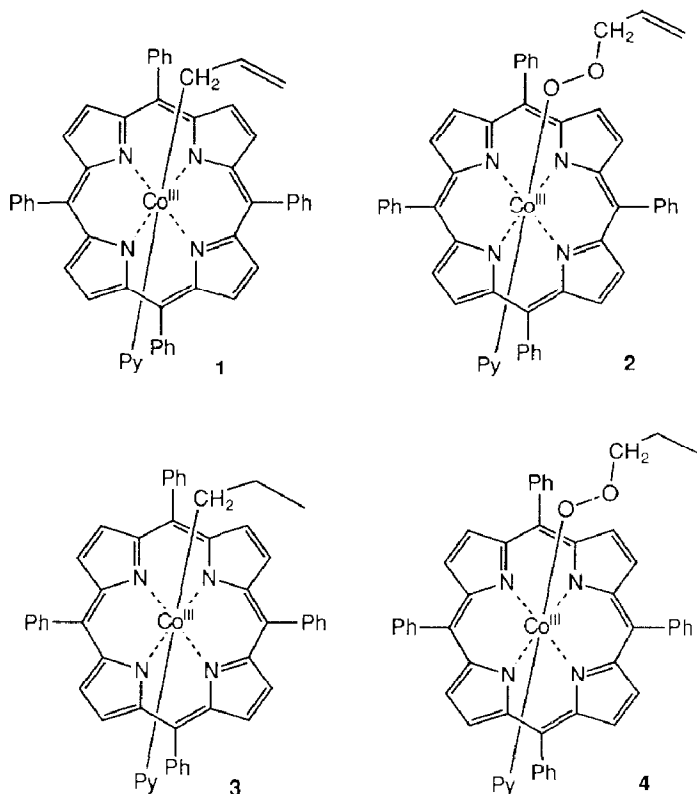
Einleitung

Von den Allyl-Komplexen des Cobalt(III) wurde vor allem Allyl- und Crotyl-cobaloxim untersucht [1], sonst wurden lediglich die Derivate des Pentacyano-cobaltats [2] und des Vitamin B₁₂ [3] erwähnt. Der limitierende Faktor für die Gewinnung von Allyl-cobalt(III)-Komplexen liegt vermutlich in der niedrigen Bindungs-Dissoziationsenergie der Cobalt-allyl-Bindung [4], die zu spontanen oder induzierten [5] Homolysen Anlaß gibt. Dies zeigte sich bei unseren Bemühungen um die Synthese des Allyl-cobalt-phthalocyanins und von Allyl-cobalt-tetraphenylporphyrin (**1**). Im letzteren Falle war die Allyl-Verbindung so labil, daß sie sich an der Luft rasch in das Allylperoxy-cobalt-TPP (**2**) umwandelte. Wir berichten hier über die Charakterisierung des Peroxykomplexes **2**.

Ergebnisse und Diskussion

Aus Cobalt(II)-*meso*-tetraphenylporphyrin wurde durch Reduktion mit Natriumborhydrid und Alkylierung mit Allylbromid das Allyl-cobalt(III)-*meso*-tetraphenylporphyrin hergestellt. Beim Versuch, diesen Komplex durch Umkristallisieren in vollständiger Dunkelheit zu reinigen, zeigten die Elementaranalysen Veränderungen, die von den erwarteten Werten wegführten. Eine mögliche Veränderung könnte in der Bildung des Peroxy-Komplexes **2** liegen. Alkyl-peroxy-Komplexe des Cobalt-TPP, z.B. **4**, wurden bereits beschrieben [6]. Jedoch bedarf deren Bildung aus den Alkyl-cobalt-Komplexen **3** einer Photolyse unter Luftzutritt. Möglicherweise ist also die Allyl-cobalt-Bindung in **1** so labil, daß die Autoxidation spontan eintritt.

Zur Klärung, ob wir den angestrebten Allyl-Komplex **1**, oder das Autoxidationsprodukt **2** in Händen hatten, war ein Vergleich der erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen der Komplexe **3** und **4** [6] erhellend: Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Cobalt-gebundenen CH_2 -Gruppe erscheint in **3** bei $\delta = -3.62$ ppm. In dem Peroxykomplex **4** ist die CH_2 -Gruppe an einen Sauerstoff gebunden, so daß sie ein Signal bei $\delta = -1.10$ ppm zeigt. Insofern spricht das $^1\text{H-NMR}$ -Signal der CH_2 -Gruppe des erhaltenen Komplexes bei $\delta = -0.56$ ppm für das Vorliegen des Peroxy-Komplexes **2**.



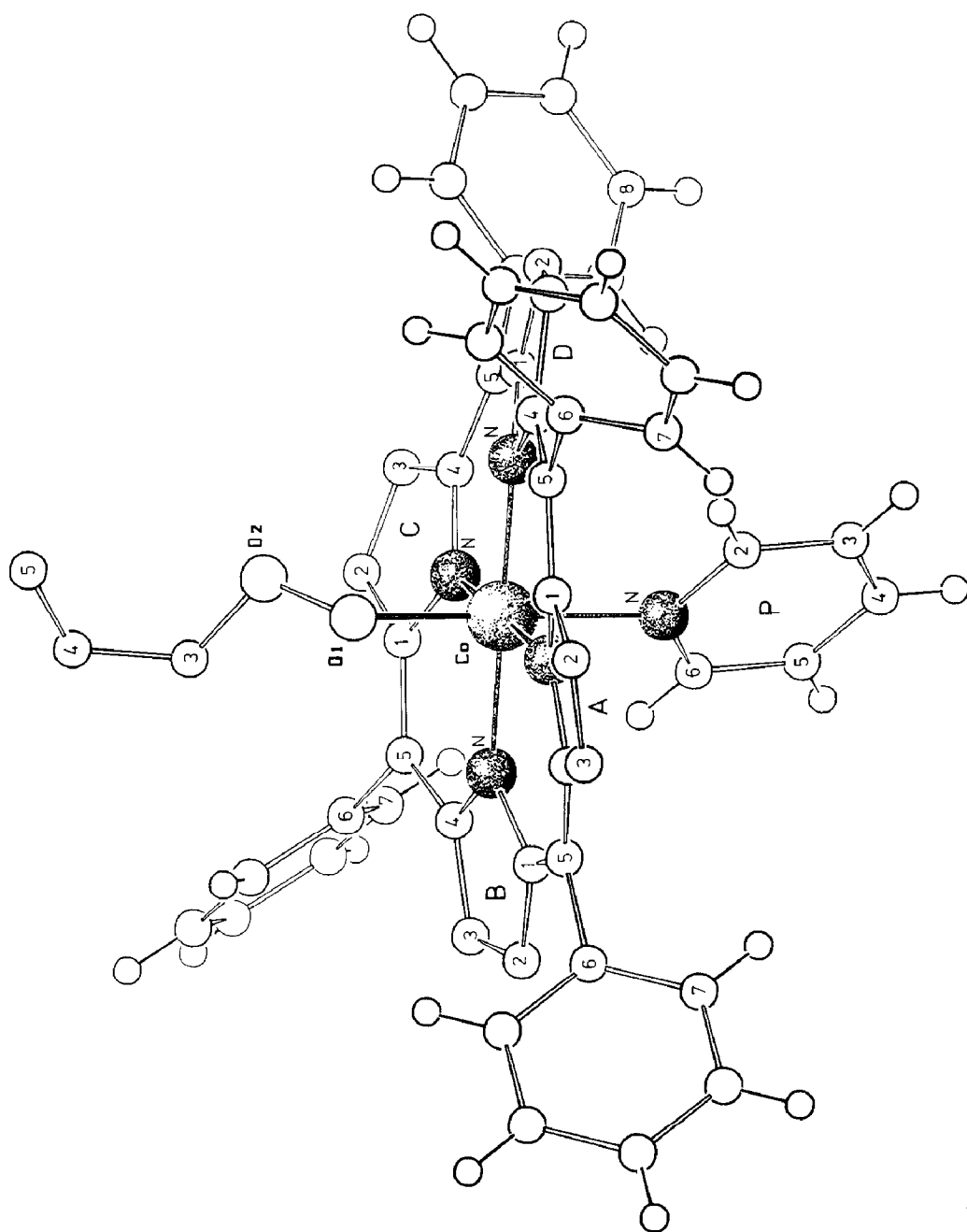


Fig. 1.

Der Allyl- und der Allylperoxy-Komplex sollten sich auch elektrochemisch unterscheiden lassen. Nach Gaudemer [6] zeigen Alkyl-cobalt-TTP-Komplexe bei der Cyclovoltammetrie in DMSO eine irreversible Reduktion bei -1.30 bis -1.33 V(sce). Die davon abgeleiteten Peroxy-Komplexe weisen eine irreversible Reduktion bei -0.81 bis -0.85 V in diesem Lösungsmittel auf. Ein Cyclovoltammogramm des hier hergestellten Komplex-Gemisches in CH_2Cl_2 zeigte zwei irreversible Reduktionen bei -1.39 V (vermutlich **1**) und bei -1.09 V (vermutlich **2**). Das Vorliegen des Peroxy-komplexes **2** wurde schließlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die erhaltenen Strukturdaten sind die ersten eines Übergangsmetall-alkyl-peroxids. Sie sind im Hinblick auf den Sauerstoff-transfer von Alkylhydroperoxiden auf Metall(III)porphyrine [7] von Interesse.

Die Kristallstruktur (Fig. 1, Tab. 1) zeigt die axiale Bindung der Peroxy-allyl-Gruppe mit einem kurzen Co-O-Abstand (1.92 \AA) und einem Bindungswinkel am O(1)-Atom von 120° . Durch Lagefehlordnung dieser Gruppe und das Vorhandensein fehlgeordneter Petrolether-Moleküle (mittlere Zusammensetzung etwa $\text{C}_{4.5}\text{H}_{11}$) im Kristall ist jedoch die Genauigkeit ihrer geometrischen Daten eingeschränkt, so daß dies nicht weiter diskutiert werden.

Es wurde weiterhin gefunden, daß als sechster Ligand ein Pyridinmolekül am Cobalt koordiniert ist. Aus den ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren von Lösungen von **2** war dessen Vorhandensein im Komplex nicht erkennbar. Offensichtlich ist der Ligandenaustausch bei Raumtemperatur so rasch, daß die Signale des Pyridins zu stark verbreitert werden [6]. Um Hinweise auf die Komplexbildung des Pyridins auch in Lösung zu gewinnen, wurden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** bei -50°C aufgenommen. Jetzt erkennt man die Signale des sechsten Liganden, des Pyridins, als breite Signale bei $\delta = 4.36, 5.31$ und 5.97 ppm, deren Integralverhältnis mit $2/0.5/1$ nicht den Erwartungen entspricht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich gleichermaßen die Signale des Pyridin-Liganden bei $\delta = 119.0, 129.2,$ und 145.1 ppm. Weiterhin erkennt man, daß bei dieser Temperatur die Rotation um die Phenyl-Porphyrin-Bindung eingefroren ist. So zeigt die Phenylgruppe im ^{13}C -

Tabelle 1

Wichtige Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) im Peroxyallylpyridin-cobalt(III)-*meso*-tetraphenylporphyrin **2**· $\text{C}_{4.5}\text{H}_{11}$

Co-O1	1.92 (1)	O1-Co-N(A)	85.1(5)
Co-N(A)	2.01 (1)	O1-Co-N(B)	92.1(4)
Co-N(B)	1.99 (1)	O1-Co-N(C)	95.1(5)
Co-N(C)	1.97 (1)	O1-Co-N(D)	88.5(5)
Co-N(D)	1.98 (1)	O1-Co-N(P)	175.7(4)
Co-N(P)	2.04 (8)	N(A)-Co-N(B)	90.3(5)
O1-O2	1.40 (2)	N(A)-Co-N(C)	179.2(6)
O2-C3	1.41 (3)	N(A)-Co-N(D)	89.3(5)
C3-C4	1.51 (3)	N(A)-Co-N(P)	90.8(4)
C4-C5	1.27 (3)	N(B)-Co-N(C)	88.9(5)
N(B)-Co-N(D)	179.3(8)	N(D)-Co-N(P)	90.3(4)
N(B)-Co-N(P)	89.1(4)	Co-O1-O2	120.1(9)
N(C)-Co-N(D)	91.4(5)	O1-O2-C3	117 (2)
N(C)-Co-N(P)	89.1(4)	O2-C3-C4	124 (2)
		C3-C4-C5	112 (2)

Tabelle 2

Abweichungen (Å) von "besten Ebene" durch die mit * bezeichneten Atome und Diederwinkel

Ebene [(CoN ₄)]								
Co *	N(A) *	N(B) *	N(C) *	N(D) *	C1A	C1B	C1C	C1D
-0.01(5)	-0.00(5)	0.01(5)	-0.00(5)	0.01(5)	-0.29(5)	0.25(6)	-0.33(5)	0.34(4)
Pyrrol-Ebenen								
	N *	C1 *	C2 *	C3 *	C4 *	Co	C5	
A	0.00(10)	-0.01(10)	0.02(10)	-0.02(10)	0.01(10)	0.29(9)	0.11(11)	
B	-0.01(10)	0.01(10)	-0.01(11)	0.00(10)	0.00(10)	-0.20(9)	0.00(10)	
C	-0.01(8)	0.03(9)	-0.04(9)	0.03(8)	-0.01(8)	-0.26(9)	-0.08(7)	
D	-0.01(6)	-0.00(6)	0.01(6)	-0.02(6)	0.02(6)	0.18(7)	0.16(7)	
Diederwinkel zur [CoN ₄]-Ebene (°)								
	A		B		C		D	
Pyrrol	12.5(7)		11.1(7)		15.8(7)		13.6(7)	
Phenyl	74.2(4)		60.4(4)		68.0(5)		54.8(4)	

NMR-Spektrum jeweils zwei getrennte Signale für die *ortho*- und *meta*-ständigen C-Atome bei 134.0/134.5 und 126.3/126.7 ppm. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Signale der beiden *ortho*-ständigen H-Atome getrennt bei $\delta = 8.06$ und 8.24 ppm.

Die Kristallstrukturdaten zeigen weiterhin, daß die Koordination des Co-Atoms weitgehend unverzerrt oktaedrisch ist. (Tab. 1). Es ist coplanar mit seinen vier äquatorialen N-Liganden (max. Abweichung von einer besten Ebene 0.005(47) Å). Das Porphingerüst selbst ist jedoch, ähnlich wie im Chloro-Komplex [8], deutlich gewellt. Abgesehen von der unterschiedlichen Zusammensetzung sind die beiden Strukturen isotyp. Die Ebenen der Pyrrol-Ringe (Tab. 2) sind – mit abwechselnder Richtung – um 11 bis 16° gegen die zentrale Ebene geneigt. Die Phenylreste sind gegenüber dieser Ebene um 55–74° verdreht, jedoch nicht in Propeller-artiger Anordnung, sondern paarweise aufeinander zu geneigt. Dies ist wohl auf sterische Wechselwirkung mit dem Pyridin-Liganden zurückzuführen.

Experimenteller Teil

Cobalt(II)-meso-tetraphenyl-porphyrin, vgl. Lit. [9]

Eine Lösung von 1.0 g (1.6 mmol) *meso*-Tetraphenylporphyrin [10] in 100 ml Chloroform wurde zum Sieden erhitzt. Dazu wurden achtmal je 12.5 ml einer kalt gesättigten Lösung von Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat in Eisessig so zugegeben, daß nach jeder Zugabe die exotherme Reaktion abgewartet wurde. Am Ende wurde weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und abgefrittet. Nach dem Trocknen im Exsiccator resultierten 1.07 g (quantitativ) Cobalt^{II}-*meso*-tetraphenyl-pophyrin.

Gef.: C, 78.59; H, 4.45; N, 8.40. C₄₄H₂₈CoN₄ (671.7) ber.: C, 78.68; H, 4.20; N, 8.34%.

Tabelle 3

Atomparameter und Temperaturfaktoren (\AA^2) für $2 \cdot \text{C}_{4,5}\text{H}_{11}$ (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	U^{eq}
Co	0.3805(2)	0.3032(1)	0.1453(2)	0.0229(6) *
O1	0.2807(7)	0.3514(4)	0.0632(7)	0.037(3)
O2 ^b	0.190(1)	0.3538(7)	0.085(1)	0.053(5)
O2' ^c	0.244(3)	0.397(2)	0.119(3)	0.053(5)
C3	0.168(2)	0.403(1)	0.134(2)	0.100(8)
C4	0.075(2)	0.4354(9)	0.095(2)	0.121(9)
C5	0.024(1)	0.4163(9)	0.008(2)	0.098(8)
N(A)	0.4535(8)	0.3235(5)	0.0390(8)	0.023(5) *
C1A	0.4368(9)	0.3065(7)	-0.063(1)	0.026(4)
C2A	0.4908(9)	0.3376(6)	-0.122(1)	0.020(4)
C3A	0.5459(9)	0.3738(6)	-0.050(1)	0.022(4)
C4A	0.521(1)	0.3663(6)	0.049(1)	0.024(4)
C5A	0.554(1)	0.3982(6)	0.136(1)	0.024(4)
C6A	0.6276(6)	0.4414(4)	0.1304(7)	0.030(4)
C7A	0.7235(6)	0.4243(4)	0.1444(7)	0.048(5)
C8A	0.7930(6)	0.4629(4)	0.1315(7)	0.050(5)
C9A	0.7667(6)	0.5186(4)	0.1047(7)	0.046(5)
C10A	0.6708(6)	0.5357(4)	0.0907(7)	0.050(5)
C11A	0.6013(6)	0.4971(4)	0.1036(7)	0.035(4)
N(B)	0.4429(8)	0.3668(5)	0.2374(9)	0.027(5) *
C1B	0.521(1)	0.3987(6)	0.228(1)	0.029(4)
C2B	0.5510(9)	0.4346(6)	0.316(1)	0.023(4)
C3B	0.4915(9)	0.4287(6)	0.381(1)	0.022(4)
C4B	0.427(1)	0.3864(6)	0.328(1)	0.029(4)
C5B	0.351(1)	0.3650(6)	0.367(1)	0.023(4)
C6B	0.3252(6)	0.3954(4)	0.4591(6)	0.030(4)
C7B	0.3356(6)	0.3691(4)	0.5567(6)	0.032(4)
C8B	0.3090(6)	0.3973(4)	0.6381(6)	0.035(4)
C9B	0.2719(6)	0.4519(4)	0.6220(6)	0.041(5)
C10B	0.2614(6)	0.4282(4)	0.5244(6)	0.056(5)
C11B	0.2881(6)	0.4500(4)	0.4430(6)	0.039(5)
N(C)	0.3097(8)	0.2840(5)	0.2510(9)	0.026(5) *
C1C	0.294(1)	0.3169(6)	0.332(1)	0.026(4)
C2C	0.2213(9)	0.2910(6)	0.378(1)	0.025(4)
C3C	0.202(1)	0.2383(6)	0.333(1)	0.032(4)
C4C	0.254(1)	0.2359(6)	0.252(1)	0.030(4)
C5C	0.245(1)	0.1903(6)	0.182(1)	0.030(4)
C6C	0.2030(7)	0.1358(3)	0.2094(8)	0.030(4)
C7C	0.2608(7)	0.1049(3)	0.2930(8)	0.039(5)
C8C	0.2258(7)	0.0551(3)	0.3257(8)	0.048(5)
C9C	0.1330(7)	0.0361(3)	0.2748(8)	0.035(4)
C10C	0.0751(7)	0.0670(3)	0.1913(8)	0.044(5)
C11C	0.1101(7)	0.1169(3)	0.1586(8)	0.036(4)
N(D)	0.3200(8)	0.2396(5)	0.0538(9)	0.027(5) *
C1D	0.272(1)	0.1935(7)	0.087(1)	0.031(4)
C2D	0.247(1)	0.1505(6)	0.003(1)	0.031(4)
C3D	0.277(1)	0.1713(6)	-0.080(1)	0.033(5)
C4D	0.326(1)	0.2261(6)	-0.046(1)	0.023(4)
C5D	0.378(1)	0.2593(6)	-0.102(1)	0.024(4)
C6D	0.3721(7)	0.2388(3)	-0.2142(5)	0.031(4)
C7D	0.4576(7)	0.2244(3)	-0.2402(5)	0.039(5)
C8D	0.4545(7)	0.2065(3)	-0.3425(5)	0.057(5)
C9D	0.3660(7)	0.2029(3)	-0.4187(5)	0.060(5)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U^a
C10D	0.2805(7)	0.2173(3)	-0.3928(5)	0.052(5)
C11D	0.2835(7)	0.2352(3)	-0.2905(5)	0.040(5)
N(P)	0.4909(5)	0.2519(3)	0.2231(7)	0.027(3)
C2P	0.5239(5)	0.2087(3)	0.1693(7)	0.038(5)
C3P	0.5933(5)	0.1708(3)	0.2248(7)	0.046(5)
C4P	0.6298(5)	0.1761(3)	0.3340(7)	0.045(5)
C5P	0.5969(5)	0.2194(3)	0.3878(7)	0.033(4)
C6P	0.5275(5)	0.2573(3)	0.3323(7)	0.035(4)
C1S	0.518(1)	0.0045(9)	0.837(2)	0.068(7)
C2S	0.012(1)	0.4129(8)	0.357(1)	0.060(6)
C3S ^d	0.487(3)	0.040(2)	0.928(4)	0.12(2)
C4S	0.535(1)	-0.0205(7)	0.813(1)	0.041(6)
C5S	0.010(1)	0.4000(7)	0.443(1)	0.053(5)

^a Äquivalente isotrope U -Werte. ^b Besetzungsfaktor 0.66(1). ^c 0.34(1). ^d 0.5.

Peroxyallyl-pyridin-cobalt(III)-meso-tetraphenylporphyrin (2)

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden 0.40 g (0.6 mmol) Cobalt(II)-*meso*-tetraphenylporphyrin und 0.80 g (21 mmol) Natrium-borhydrid bei 0 °C in 24 ml entgastem, wasserfreiem Ethanol und 16 ml destilliertem Pyridin gelöst. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurden unter völligem Lichtausschluß bei 0 °C langsam 0.60 ml (7 mmol) entgastes, destilliertes Allylbromid eingespritzt. Nach 90 min bei 0 °C und weiteren 90 min bei Raumtemperatur wurden bei 0 °C 100 ml Wasser zugegeben. Der Niederschlag wurde in völliger Dunkelheit an der Luft abgefrittet, und im Exsiccator über P₂O₅ getrocknet. Der Niederschlag wurde in 5 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst und durch Zugabe von ca. 5 ml Petrolether (40–60 °C) wieder ausgefällt. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt: 0.25 g (58%) an roten kristallinen Produkten. Zers.-P. bei raschem Erhitzen 165–167 °C.

1: C₅₂H₃₈CoN₅ (791.8) ber.: C, 78.88; H, 4.83; N, 8.85%.

2: C₅₂H₃₈CoN₅O₂ (823.8) ber.: C, 75.81; H, 4.65; N, 8.50%.

Substanzprobe Gef.: C, 76.66; H, 4.90; N, 8.41.

Ausgesuchte Kristalle (2): Gef.: C, 75.32; H, 4.67; N, 8.57.

Massenspektrum (70 eV): $m/z = 753$ (1.5) [$M - \text{Py} + \text{Allyl}$]⁺, 712 (2.9) [$M - \text{Py}$]⁺, 711 (5.3) [$M - \text{Py} - 1$]⁺, 671 (100) [$M - \text{Py} - \text{Allyl}$]⁺, 356 (2.3) [$M - \text{Py}$]²⁺, 336 (33.0) [$M - \text{Py} - \text{Allyl}$]²⁺, 41 (18.7) [Allyl]⁺.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, -50 °C): $\delta = -0.56$ (d, J 5.5 Hz, 2H), 3.58 (d, J 17.0 Hz, 1H), 3.67 (m, 1H), 4.15 (d, J 10.2 Hz, 1H), 4.96 (s, breit, 2H), 5.31 (s, ca. 0.5H), 5.97 (s, breit, 1H), 7.76 (m, 12H), 8.06 (d, J 6.3 Hz, 4H), 8.24 (d, J 6 Hz, 4H), 8.99 (s, 8H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, -50 °C): $\delta = 71.9, 116.0, 119.0, 120.7, 126.3, 126.7, 127.2, 129.2, 131.7, 133.1, 134.2, 134.5, 141.6, 143.2, 145.1$.

Die *cyclovoltammetrischen Bestimmungen* wurden an einem Gerät Elektrochemolab der Firma AMEL Mailand bestimmt. Als Arbeitselektrode diente eine Glassy-carbon-Scheibe, als Referenzelektrode eine SCE und als Gegenelektrode ein Platinblech.

Die *Röntgenstrukturanalyse* wurde mithilfe eines Vierkreis-Diffraktrometers (CAD4, Enraf-Nonius) mit Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) bei 198 K durchgeführt. Eingesetzt wurde ein dunkelroter Kristall von ca. 0.3 × 0.2 × 0.2 mm³.

Er erwies sich als isotyp zu Chloro-pyridin-cobalt(III)-*meso*-tetraphenyl-porphyrin [8,11]. Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$) wurden aus den Beugungswinkeln von 25 starken Reflexen zu a 14.305(4), b 23.741(14), c 13.099(10) Å, β 105.19(4)° verfeinert; $d_c = 1.360$ g cm⁻³. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst [12] und auf der Basis von 2794 beobachteten unabhängigen Reflexen ($F_o > 3\sigma(F_o)$) verfeinert [13]. Es zeigte sich, daß in der O₂-Gruppierung, über die der Allylrest am Kobalt gebunden ist, das Atom O₂ auf zwei alternative Lagen im Verhältnis 2/1 fehlgeordnet ist, von denen nur die stärker besetzte Lage in der Abb. eingezeichnet wurde. Ähnlich wie in [8] traten in der Nähe des Symmetriezentrums in 0,5,0,0 Elektronendichtemaxima auf, die in unserem Fall fehlgeordneten Petrolethermolekülen der mittleren Zusammensetzung C_{4,5}H₁₁ zugeordnet werden. Diese Fehlordnungsphänomene sind vermutlich für die bei Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren für das ganze Molekül beobachtete schlechte Konvergenz der Verfeinerung verantwortlich. Deshalb wurden nur für Co und die N-Atome des Porphingerüsts anisotrope Temperaturfaktoren verfeinert, für die restlichen isotrope. Die Phenylreste wurden, um das Parameter/Reflexverhältnis günstiger zu halten, als starre Gruppen mit idealisierter Geometrie und individuellen isotropen Temperaturfaktoren der C-Atome verfeinert (257 Parameter). Für die Phenylreste und den Pyridin-Ring wurden die H-Atome auf berechneten Lagen mitgeführt. Unter Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ resultierten die Zuverlässigkeitsfaktoren $R = 0.1097$ bzw. $R_g = wR = 0.0621$. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 3, Bindungslängen und Winkel in Tab. 1 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen können bei den Autoren angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchung. Wir möchten der Deutschen Shell Chemie GmbH und der BASF Aktiengesellschaft für Chemikalienspenden danken.

Literatur

- 1 (a) G.N. Schrauzer, R.J. Windgassen, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 3738; (b) G.N. Schrauzer, R.J. Windgassen, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 143.
- 2 J. Kwiatek, J.K. Seyler, J. Organomet. Chem., 3 (1965) 421, 433.
- 3 (a) R. Scheffold, S. Abrecht, R. Orlinsky, H.-R. Ruf, P. Stamouli, O. Tinembart, L. Walder, C. Weymuth, Pure Appl. Chem., 59 (1987) 363; (b) R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder in R. Scheffold Hrsg., Modern Synthetic Methods, Bd. 3, S. 355. und zwar S. 415, Salle&Sauerländer, Aarau, Frankfurt, 1983.
- 4 (a) J. Halpern, Pure Appl. Chem., 55 (1983) 1059; (b) J. Halpern, Acc. Chem. Res., 15 (1982) 238.
- 5 (a) E.G. Samsel, J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 4790; (b) C.J. Cooksey, D. Dodd, M.D. Johnson, B.L. Lockman, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1814; (c) K.N.V. Duong, C. Fontaine, C. Giannotti, H. Gaudemer, Tetrahedron Lett., (1971) 1187.
- 6 M. Perrée-Fauvet, A. Gaudemer, P. Boucly, J. Devynck, J. Organomet. Chem., 120 (1976) 439.
- 7 T.C. Bruice, Aldrichimica Acta, 21 (1988) 87.
- 8 T. Sakurai, K. Yamamoto, N. Seino, M. Katsuta, Acta Cryst., B31 (1975) 2514.
- 9 G.D. Dorough, J.R. Miller, F.M. Huennekens, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 4315.

- 10 (a) A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 476; (b) K. Rousseau, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 4251.
- 11 D. Seebach, L. Widler, *Helv. Chim. Acta*, 65 (1982) 1972.
- 12 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen 1986.
- 13 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.