

Journal of Organometallic Chemistry, 386 (1990) 187–194
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20557

Synthese alkylenverbrückter Metallkomplexe nach der kationischen Alkylierung mit Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten)

Ekkehard Lindner *, Michael Pabel und Klaus Eichele

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen I (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Oktober 1989)

Abstract

The hydrocarbon-bridged metal complexes $(OC)_5M(CH_2)_nM(CO)_5$ (**1a,2a,2b**) ($M = Mn, n = 2$: (**1a**); $M = Re, n = 2$: (**2a**), $n = 3$: (**2b**)) are obtained by reaction in dimethyl ether of the bistriflates $Y(CH_2)_nY$ ($Y = F_3CSO_2O$) with the carbonyl metalates $[M(CO)_5]^-$. According to 1H NMR spectroscopic investigations, the favoured structure of **2b** in solution is the conformer with C_{2v} symmetry.

Zusammenfassung

Die kohlenwasserstoffüberbrückten Metallkomplexe $(OC)_5M(CH_2)_nM(CO)_5$ (**1a,2a,2b**) ($M = Mn, n = 2$: (**1a**); $M = Re, n = 2$: (**2a**), $n = 3$: (**2b**)) erhält man bei der Umsetzung der Bistriflate $Y(CH_2)_nY$ ($Y = F_3CSO_2O$) mit den Carbonylmetallaten $[M(CO)_5]^-$ in Dimethylether. Nach 1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen besitzt **2b** in Lösung bevorzugt die Konformation mit C_{2v} -Symmetrie.

Einleitung

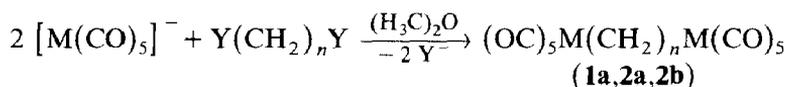
Nach der kationischen Alkylierung ist die gleichzeitige Knüpfung von zwei Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen in einem Molekül Voraussetzung für die Herstellung zweikerniger, kohlenwasserstoffüberbrückter Metallkomplexe mit oder ohne Metall-Metall-Wechselwirkung bzw. von metallacyclischen Verbindungen [1–4]. Die zuerst genannten Komplexe dienen als Modelle für Kohlenwasserstoffgruppen, die an Metalloberflächen fixiert sind [5]. Metallacycloalkane treten dagegen häufig als reaktive Zwischenstufen bei organischen Synthesen auf [4,6,7]. Über die gezielte Gewinnung bimetallischer, kohlenwasserstoffüberbrückter Komplexe durch nukleophilen Angriff von Carbonylmetallaten auf koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe berichtete kürzlich Beck [8–11]. Dieser Weg führt u.a. zu ethylen- und acetylenverbrückten homo- und heterobimetallischen Verbindungen.

Der nukleophilen Substitution von Halogeniden in α,ω -Dihalogenalkanen durch Übergangsmetallanionen [12–17] sind enge Grenzen gesetzt, da Halogenide schlechte Abgangsgruppen darstellen und die Zielmoleküle durch deshalb ausgelöste Nebenreaktionen [18–20] häufig nicht erreichbar sind. Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten eignet sich der von unserer Arbeitsgruppe schon zu einem früheren Zeitpunkt verwendete Trifluormethansulfonatrest als Abgangsgruppe [21–24]. Deswegen solvolytische Eigenschaften sind hinlänglich bekannt und denen des Tosylatrestes weit überlegen [25,26]. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten der Pentacarbonylmetallate von Mangan und Rhenium gegenüber den Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) $Y(CH_2)_nY$ ($Y = F_3CSO_2O$, $n = 2, 3$) geprüft. Die Reaktionen sollten zu alkylenverbrückten, bimetalischen Komplexen führen. Dabei werden auch bereits beschriebene Verbindungen erwartet [9–11], um bekannte Methoden mit der Leistungsfähigkeit des hier vorgestellten Syntheseweges vergleichen zu können.

Resultate und Diskussion

Wegen der relativ geringen Nukleophilie des $[Mn(CO)_5]^-$ -Anions und der bekannten Ethenabspaltung aus dem erwarteten Produkt **1a** [11] wurde bei der Umsetzung von $K[Mn(CO)_5]$ in Dimethylether mit dem Bistriflat $Y(CH_2)_2Y$ bei $-38^\circ C$ unter Ethen als Schutzgas gearbeitet. Nach dreitägiger Reaktion lässt sich 1H -NMR-spektroskopisch ein etwa 90proz. Umsatz bezogen auf die eingesetzte Menge Bistriflat abschätzen. Eine Isolierung von $(OC)_5Mn(CH_2)_2Mn(CO)_5$ (**1a**) gelingt infolge rascher Zersetzung nicht. Jedoch konnten die Methylenkohlenstoffatome erstmals $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch zugeordnet werden. Alle übrigen spektroskopischen Daten sind mit Literaturangaben [11] im Einklang.

In analoger Weise erhält man aus dem starken Nukleophil $[Re(CO)_5]^-$ mit $Y(CH_2)_2Y$ in 60proz. Ausbeute **2a**, dessen Eigenschaften sich mit Literaturangaben [9–11] decken.



($Y = F_3CSO_2O$; **1a**: $M = Mn$, $n = 2$; **2a**: $M = Re$, $n = 2$; **2b**: $M = Re$, $n = 3$)

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die beiden schon beschriebenen Komplexe **1a** und **2a** vorteilhafterweise auch nach der Methode der kationischen Alkylierung der entsprechenden Carbonylmetallate mit 1,2-Ethandiylobis(trifluormethansulfonat) zugänglich sind, lag es nahe, nunmehr auch den noch unbekannt, propylenverbrückten Rheniumkomplex **2b** herzustellen. Bei der Einwirkung von 1,3-Propandiylobis(trifluormethansulfonat) auf eine dimethyletherische Lösung von $Na[Re(CO)_5]$ bei $-60^\circ C$ bildet sich **2b** tatsächlich in guten Ausbeuten. Aus THF/Pentan fällt die Verbindung **2b** in Form farbloser, schuppiger Kristalle an, welche ähnliche Eigenschaften aufweist wie das niedrigere Rheniumhomologe **2a**. Im Felddesorptions-Massenspektrum erscheinen entsprechend der Kombination der beiden Rheniumisotope $^{185}Re/^{187}Re$ die erwarteten drei Signale, die auf das Molekülion zurückzuführen sind.

In Übereinstimmung mit lokaler C_{4v} -Symmetrie beobachtet man im IR-Spektrum von **2b** im $5 \mu m$ -Bereich drei CO-Banden, deren Lage sich nur geringfügig von der

von **2a** unterscheidet. Das hochaufgelöste $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2b** zeigt das erwartete Signalmuster.

Aus weiteren Versuchen geht hervor, dass der bislang noch unbekannte Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)$ auch nach der hier vorgestellten Methode nicht zugänglich ist.

Verglichen mit herkömmlichen nukleophilen Substitutionen [12–17] erlaubt dieses Verfahren jedoch ganz allgemein das Arbeiten unter wesentlich schonenderen und selektiveren Bedingungen. Mit Hilfe von α,ω -Alkandiylobis(trifluormethansulfonaten) lassen sich prinzipiell auch die höheren Glieder einer homologen Reihe $\text{L}_x\text{M}(\text{CH}_2)_n\text{ML}_x$ mit $n \geq 2$ gewinnen; Voraussetzung ist allerdings, dass die Metallate über eine ausreichende Nukleophile verfügen. Die kationische Alkylierung mit Bistriflaten stellt somit eine wertvolle Ergänzung zu der von Beck et al. berichteten Methode dar [8–11].

^1H -NMR-spektroskopische Diskussion der Struktur von **2b** in Lösung

Schon mehrere NMR-Untersuchungen haben sich mit der behinderten, internen Rotation um C–C-Bindungen in gesättigten aliphatischen Verbindungen beschäftigt

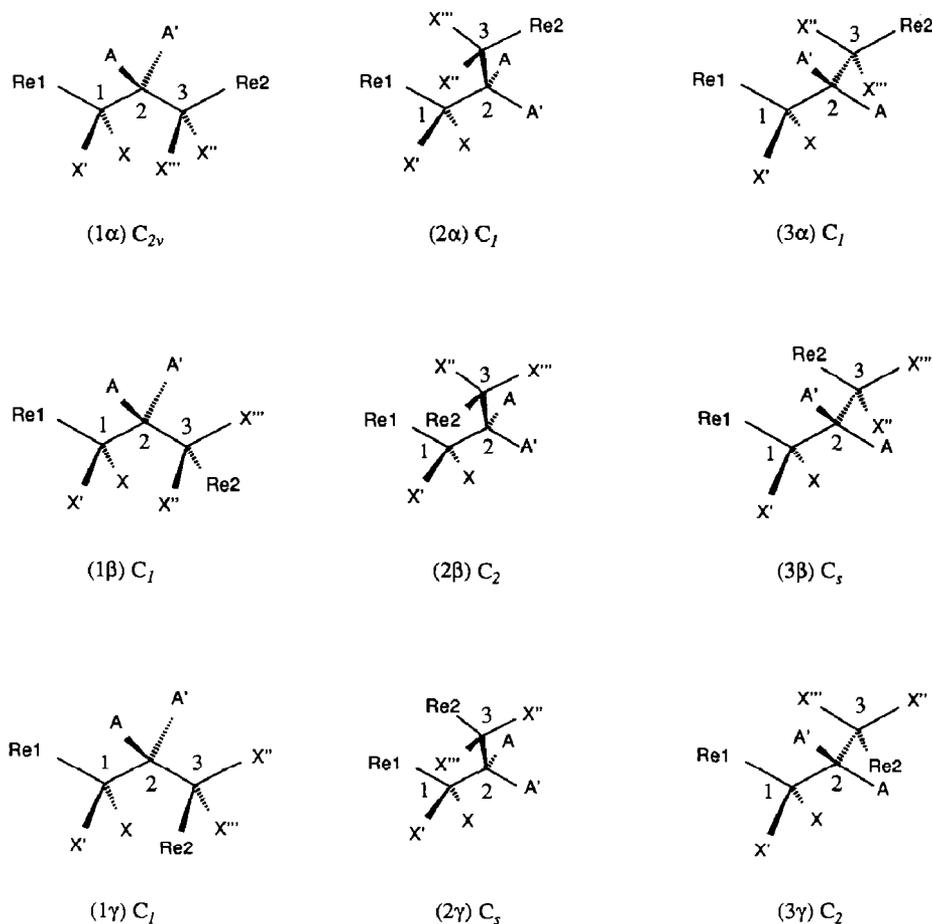


Fig. 1. Die neun gestaffelten Rotameren von **2b**.

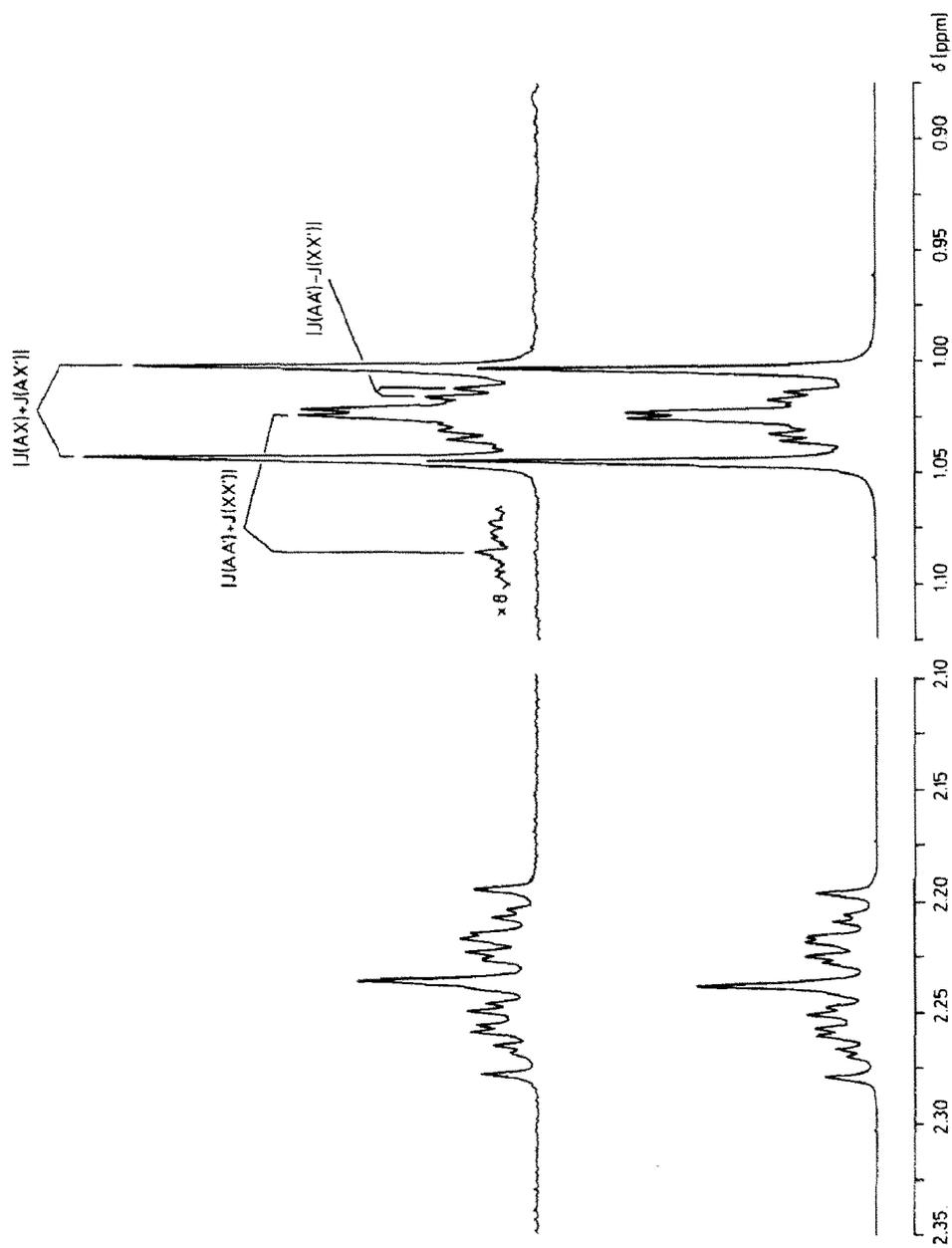


Fig. 2. Beobachtetes (oben) und berechnetes 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Methylenprotonen von **2b**.

[27], wobei das Spektrum durch die Zahl der möglichen Isomeren sehr komplex werden kann. Oft ist aber bei Raumtemperatur die Umwandlung der Isomeren so schnell, dass die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nur zeitlich gemittelte Werte darstellen, wodurch das Spektrum zwar vereinfacht, zugleich aber auch der Informationsgehalt reduziert wird.

Bezieht man in die Betrachtungen über die möglichen Konformeren von **2b** nur die gestaffelten Anordnungen ein, so ergeben sich für die Rotationen um die zwei C–C-Bindungen der Trimethylenbrücke neun mögliche Rotamere, die sich in die vier Punktgruppen C_{2v} , C_s , C_2 und C_1 einteilen lassen (vgl. Fig. 1). In den C_s -Konformeren kommen sich die beiden $(OC)_5Re$ -Fragmente so nahe, dass diese Anordnung sehr unwahrscheinlich ist. Ähnliches gilt in abgeschwächter Form für die C_2 -Rotameren, womit sich die Diskussion auf die deutlich stabilste C_{2v} - und die ungünstigere C_1 -Konformation beschränkt. Bei der Bezeichnung der Rotameren nach Fig. 1 stehen die Ziffern 1–3 für die Anordnungen um die C1–C2-Bindung, die Buchstaben α – γ entsprechend für die C2–C3-Bindung. Konformere mit gleichen Ziffern oder Buchstaben besitzen gleiche Stellungen um die betreffende Bindung.

Das 400 MHz- 1H -NMR-Spektrum von **2b** (vgl. Fig. 2) zeigt für die metallbenachbarten Methylenprotonen den X-Teil eines $AA'XX'$ -Spektrums [28,29]. Schon das Auftreten eines derartigen Spektrentyps lässt auf eine behinderte interne Rotation schließen [30]. Durch Subspektrenanalyse [31,32] erhält man aus dem X-Teil den Betrag der geminalen und die Summe der vicinalen Kopplungskonstanten. Nimmt man an, dass alle *gauche*- und *trans*-Kopplungskonstanten jeweils gleich sind, besteht die Möglichkeit das Spektrum in guter Übereinstimmung zum Experiment zu simulieren [33]. Anhand der ermittelten vicinalen Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 1) kann man eine deutliche Bevorzugung der C_{2v} -Konformation erkennen.

Im 80 MHz-Spektrum von **2b** (vgl. Tab. 2) sind mehr Übergänge zu erkennen, wodurch sich die Kopplungskonstanten besser verfeinern lassen. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich bei Aufhebung der C_{2v} -Symmetrie und wenn vier verschiedene Sätze von vicinalen Kopplungen verwendet werden (vgl. Tab. 1), die als *p*-gewichtete Mittelwerte der individuellen Rotameren aufzufassen sind. Analoge Berechnungen wie im Fall des 1,3-Dibrombutans [34] ergeben die Populationen für die einzelnen Konformeren: $p(1\alpha)$ 95.6%, $p(1\beta) = p(1\gamma)$ 3.1%. Diese Ergebnisse bestätigen die eingangs erwähnten Voraussagen über die bevorzugten Strukturen und deren ungefähres Verhältnis. Während nach theoretischen Berechnungen am unsubstituierten Propan [35] die gestaffelte C_{2v} -Konfor-

Tabelle 1

400 MHz- 1H -NMR-Parameter und Zuordnung der Protonen von **2b**

Chemische Verschiebung (ppm gegen TMS)	Kopplungskonstanten (Hz)	
$\delta(X)$ 1.0247	$^2J(XX') = ^2J(X''X''')$	-11.71 ^a
$\delta(A)$ 2.2375	$^2J(AA')$	-13.15 ^a
	$^3J(AX') = ^3J(A'X) =$ $^3J(AX''') = ^3J(A'X'')$	4.57
	$^3J(AX) = ^3J(A'X') =$ $^3J(AX'') = ^3J(A'X''')$	12.01

^a Vorzeichen analog [34].

Tabelle 2

80 MHz-¹H-NMR-Parameter und Zuordnung der Protonen von **2b**

Chemische Verschiebung (ppm gegen TMS)		Kopplungskonstanten (Hz)	
δ(X)	1.0247	² J(XX') = ² J(X''X''')	-11.71 ^a
δ(X')	1.0257	² J(AA')	-13.15 ^a
δ(X'') = δ(X''')	1.0253	³ J(AX') = ³ J(A'X)	4.40
δ(A) = δ(A')	2.2375	³ J(AX''') = ³ J(A'X'')	4.72
		³ J(AX) = ³ J(A'X')	12.06
		³ J(AX'') = ³ J(A'X''')	11.80

^a Vorzeichen analog [34].

mation die stabilste, die Rotation der beiden terminalen Methylgruppen aber unabhängig voneinander ist und somit alle neun Isomeren durch einen Prozess ineinander überführbar sind, ist die freie Rotation bei **2b** deutlich behindert, so dass in Lösung nur zwei Rotamere auftreten.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten in sorgfältig an einer Chrom(II)-Oberflächenverbindung [36] auf Kieselgel gereinigtem Argon. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet und mit Argon gesättigt. Dimethylether und THF wurden jeweils frisch über Natrium destilliert. Ethen wurde über Molekularsieb 0.4 nm getrocknet.

1,2-Ethandiylbis(pentacarbonylmangan) (1a). Zu einer Suspension von 497 mg (2.12 mmol) K[Mn(CO)₅] in Dimethylether werden bei -38 °C unter Ethen als Schutzgas 343 mg (1.05 mmol) 1,2-Ethandiylbis(trifluormethansulfonat) [37] getropft. Nach 3 d Rühren ist IR-spektroskopisch kein K[Mn(CO)₅] mehr nachweisbar. Die ¹H-NMR-spektroskopisch abgeschätzte Ausbeute beträgt ca. 90% bezogen auf das Bistriflat (Lit. [11] ca. 80%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, ppm, -40 °C): δ 2.11 (s; CH₂) (Lit. [11] 2.11). ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, ppm, -40 °C): δ 31.3 (s; CH₂).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der alkylverbrückten Rheniumverbindungen **2a, 2b**

Eine Lösung von Re₂(CO)₁₀ in 30 ml THF wird 2 h bei 25 °C über 75 g 0.67proz. Natriumamalgam gerührt. Die infolge Nebenreaktionen gelborangefarbene Lösung wird in ein kühlbares Gefäß pipettiert und im Vakuum bei 25 °C vom Solvens befreit. Zu dem in ca. 100 ml Dimethylether gelösten Rückstand tropft man bei -35 °C (**2a**) bzw. -60 °C (**2b**) rasch 1,2-Ethan- bzw. 1,3-Propandiylbis(trifluormethansulfonat) [37] und lässt 1 h rühren. Dabei fällt **2a** als hellgelber Feststoff aus, wohingegen **2b** gelöst bleibt.

1,2-Ethandiylbis(pentacarbonylrhenium) (2a). Einwaage 712 mg (1.09 mmol) Re₂(CO)₁₀ und 299 mg (0.92 mmol) 1,2-Ethandiylbis(trifluormethansulfonat). Zur Vervollständigung der Fällung wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum auf die Hälfte reduziert und die Lösung auf -65 °C abgekühlt. Von dem abgesetzten Feststoff wird die überstehende, orangefarbene Lösung abdekantiert, der Rückstand mit 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Vom Rohprodukt wird bei 25 °C eine gesättigte Lösung in ca. 6 ml CH₂Cl₂ hergestellt, diese mit der gleichen

Menge Pentan versetzt und auf -55°C gekühlt. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wird auf diese Weise umkristallisiertes, hellgelbes **2a** mehrere Stunden im Vakuum bei 25°C getrocknet. Ausbeute 375 mg (60%). Schmp. 138°C (Zers.) (Lit. [9] 138°C). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2111, 2009, 1970 (CO) (Lit. [9] (C_6H_{12}): 2111, 2012, 1979); (KBr, cm^{-1}): 609, 585, 526 (ReCO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 33°C): δ 2.05 (s; CH_2) (Lit. [10] (CD_2Cl_2) 2.02). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , ppm, 33°C): δ 5.9 (s; CH_2), 187.0 (s; CO) [Lit. [10] 6.4, 182.4 (s; CO_{ax}), 187.3 (s; CO_{eq})]. MS (FD, 50°C , bez. auf ^{187}Re) 355 [$M - \text{Re}(\text{CO})_5$], 327 [$M - \text{C}_2\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_5$]. (Gef.: C, 21.14; H, 0.46; Re, 55.24; $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{10}\text{Re}_2$ ber.: C, 21.18; H, 0.59; Re, 54.72%; Molmasse 680.57).

1,3-Propandiylbis(pentacarbonylrhenium) (2b). Einwaage 553 mg (0.8 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 262 mg (0.8 mmol) 1,3-Propandiylbis(trifluormethansulfonat). Von der Reaktionslösung wird das Solvens bei -60°C im Vakuum entfernt. Bei 25°C wird der Rückstand in 5 ml THF gelöst, mit derselben Menge Pentan versetzt und die Lösung auf -65°C abgekühlt, wobei **2b** in Form eines farblosen, seidig glänzenden Niederschlages anfällt. Nach Abfiltrieren (D4) und dreimaligem Waschen mit je 1 ml Pentan wird **2b** 2 h bei 25°C im Vakuum getrocknet. Abschliessendes Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 liefert reines **2b**. Ausbeute 185 mg (35%). Schmp. 119°C (Zers.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2119, 2011, 1972 (CO); (KBr, cm^{-1}): 610, 585, 528 (ReCO). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2 ppm, 33°C): δ 0.5 (s; $\alpha\text{-CH}_2$), 50.3 (s; $\beta\text{-CH}_2$), 182.3 [s; CO_{ax}], 186.8 [s; CO_{eq}]. (Gef.: C, 20.93; H, 0.56; Re, 51.30; Molmasse massenspektrometr. (FD, 50°C), 694 (bez. auf $^{185}\text{Re}/^{187}\text{Re}$), $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Re}_2$ ber.: C, 22.48; H, 0.87; Re, 53.62%; Molmasse, 694.60).

Massen-, IR-, NMR-Spektren und Mikroelementaranalysen

Massenspektren: Varian MAT 711 A. IR-Spektren: Bruker IFS 48. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Spektren: Bruker AC 80 (80.13 und 20.15 MHz) und Bruker Cryospec WM 400 (400 und 100 MHz); int. Standard TMS. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1106, Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer, Modell 4000.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien sind wir der Schering AG, der Degussa AG und der BASF-Aktiengesellschaft zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 J. Holton, M.F. Lappert, R. Pearce und P.I.W. Yarrow, Chem. Rev., 83 (1983) 135.
- 2 C.P. Casey und J.D. Audett, Chem. Rev., 86 (1986) 339.
- 3 J.R. Moss und L.G. Scott, Coord. Chem. Rev., 60 (1984) 171.
- 4 E. Lindner, Adv. Heterocycl. Chem., 39 (1986) 237.
- 5 W.A. Herrmann, Angew. Chem., 94 (1982) 118; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 117.
- 6 J. Levisalles, H. Rudler und D. Villemin, J. Organomet. Chem., 193 (1980) 69.
- 7 P. Binger, A. Brinkmann und P. Wedemann, Chem. Ber., 116 (1983) 2920.
- 8 W. Beck, Polyhedron, 7 (1988) 2255.

- 9 W. Beck und B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) C 45.
- 10 B. Olgemöller und W. Beck, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 867.
- 11 K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1466.
- 12 Y.C. Lin, J.C. Calabrese und S.S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1679.
- 13 L. Pope, P. Sommerville, M. Laing, K.J. Hindson und J.R. Moss, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 309.
- 14 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 531.
- 15 J.R. Moss, L.G. Scott, M.E. Brown und K.J. Hindson, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 255.
- 16 H. Adams, N.A. Bailey und M.J. Winter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 273.
- 17 M. Cooke, N.J. Forrow und S.A.R. Knox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 2435.
- 18 R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1922.
- 19 C.P. Casey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1970) 1220.
- 20 C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3554.
- 21 E. Lindner, R.-M. Jansen und H.A. Mayer, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1008.
- 22 E. Lindner, E. Schauss, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3915.
- 23 E. Lindner und E. Schauss, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4292.
- 24 E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1403.
- 25 M. Hanack, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 333.
- 26 R.D. Howells, und J.D. Mc Cown, *Chem. Rev.*, (1977) 69.
- 27 D.W. Aksnes, *Acta Chem. Scand.*, 26 (1972) 164.
- 28 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 29 E.W. Garbisch, Jr., *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 480.
- 30 A. Ault, *J. Chem. Educ.*, 47 (1970) 812.
- 31 P. Diehl, R.K. Harris und R.G. Jones, *Subspectral Analysis, in Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Emsley, Feeney, Sutcliffe), Band 3, Pergamon Press, Oxford 1967.
- 32 H. Günther, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 861.
- 33 PANIC-Simulationsprogramm. Fa. Bruker, Karlsruhe.
- 34 D.W. Aksnes, *Magn. Reson. Chem.*, 27 (1989) 246.
- 35 H.-B. Bürgi, W.D. Hounshell, R.B. Nachbar, Jr. und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1427.
- 36 H.L. Krauss, *Nachr. Chem. Tech.*, 16 (1968) 260.
- 37 E. Lindner, G. von Au und H.J. Eberle, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 810.