

*Journal of Organometallic Chemistry*, 411 (1991) C11–C18

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 21931PC

Preliminary communication

## Ni<sup>0</sup>-induzierte Herstellung cyclischer C<sub>8</sub>-Carbonsäuren aus Cyclooctenen und Kohlendioxid

Heinz Hoberg \* und Alfredo Ballesteros

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

(Eingegangen den 15. April 1991)

### Abstract

Cyclooctene and 1,5-cyclooctadiene are shown to be ideal substrates for coupling reactions with CO<sub>2</sub> on (Lig)Ni(0)-systems. By variation of the ligands and addition of promotors, it is possible by successive application of carbon dioxide, carbon monoxide, FeCl<sub>3</sub> or (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N → O to prepare highly selectively series of cyclooctane- and cyclooctenecarboxylic acids.

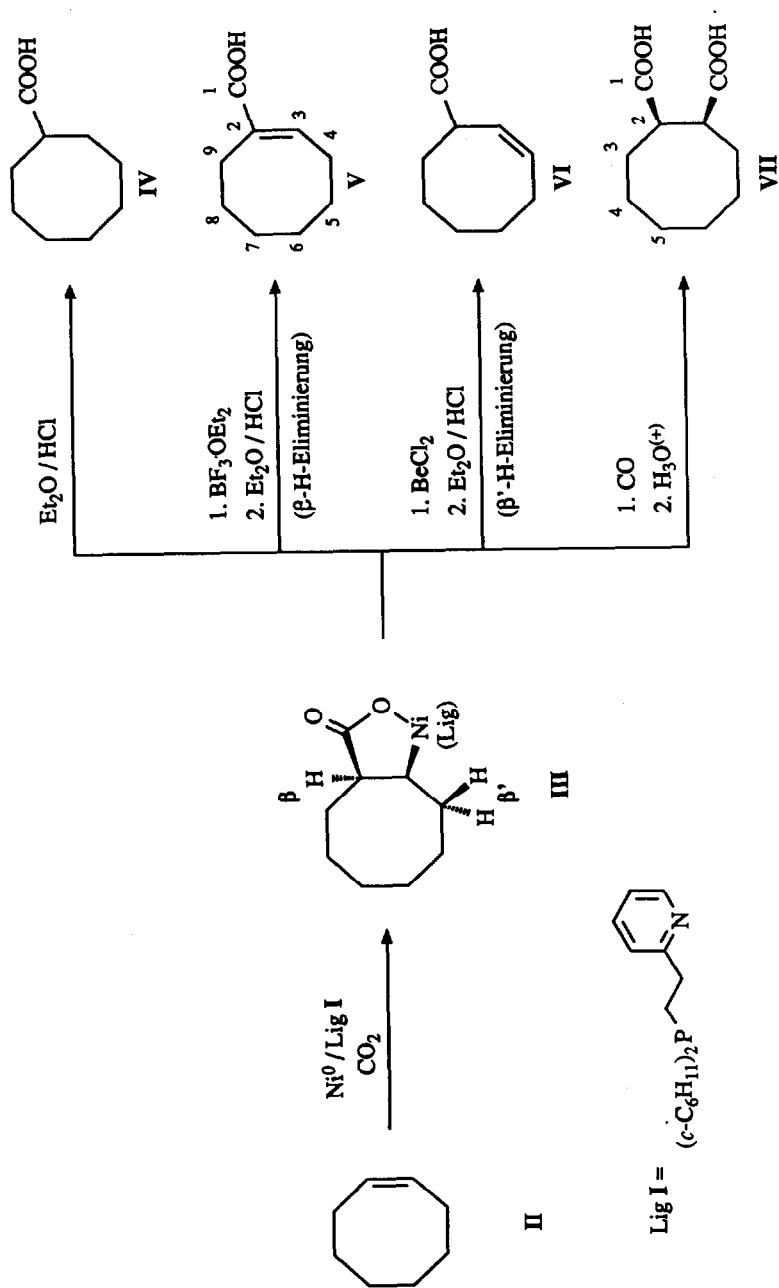
Der C<sub>1</sub>-Baustein Kohlendioxid gewinnt für die präparative Chemie in zunehmendem Maße an Bedeutung [1]. Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir schon mehrfach gezeigt, in welchem Umfang die Übergangsmetalle Nickel [2], Eisen [3] bzw. Palladium [4] zur gezielten CC-Verknüpfung mit CC-Mehrfachsystemen eingesetzt werden können. Wesentliche Teilschritte dieser Startreaktionen stellen die 1/1-Kupplungen dar, die bei Alkinen von uns schon frühzeitig gefunden wurden [5].

Der Einsatz heterodifunktionaler *N,P*-Chelatbildner mit einer Aminogruppe in Kombination mit Ni<sup>0</sup> zeigte schon den Einfluß auf die Regioselektivität der CC-Verknüpfung [6].

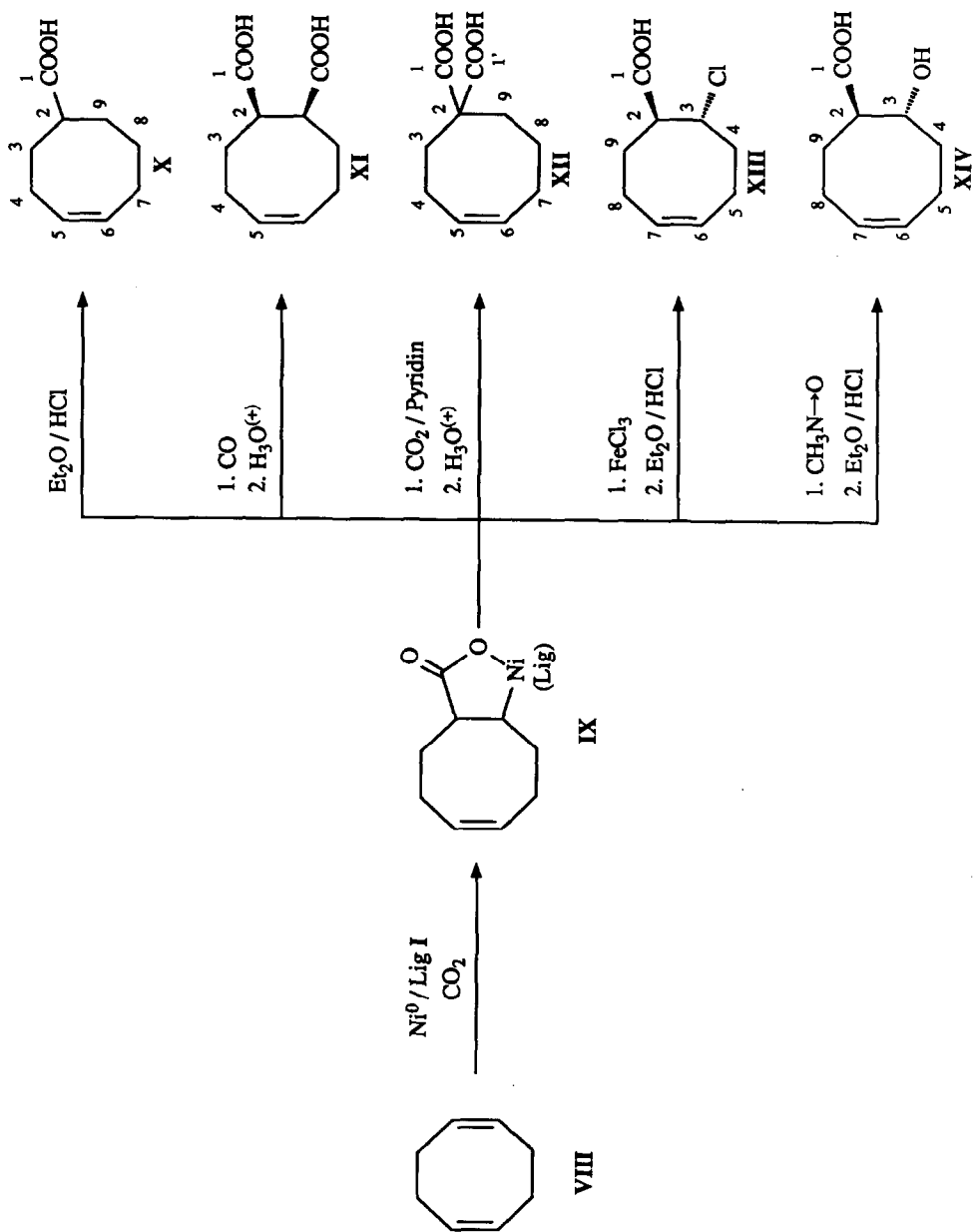
Das (c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-2-pyridyl (I) erwies sich darüber hinaus als ein Ligand, der beim Cyclopenten unerwartete Folgereaktionen induzierte [7]. Wir wollen nun belegen, daß entsprechende Reaktionsfolgen auch auf andere Cycloalkene ausgedehnt werden können, erste Beispiele sollen dies an Cycloocten und 1,5-Cyclooctadien verdeutlichen.

Wie aus Ni<sup>0</sup> (z.B. (CDT)Ni<sup>0</sup> mit CDT = t,t,t-1,5,9-Cyclododecatrien), dem Liganden I, Cycloocten (II) und CO<sub>2</sub> das bicyclische Nickela-System (III) entsteht, haben wir schon berichtet, so entsteht durch Einwirkung von Et<sub>2</sub>O/HCl (unter Argon) auf III die gesättigte Säure IV, hingegen induziert eine wässrige HCl-Lösung die β'-H-Eliminierung zu VI [8].

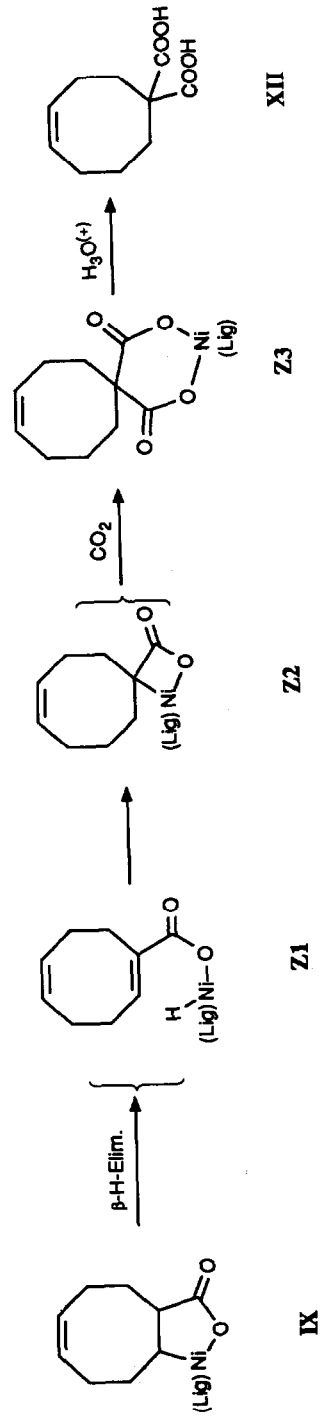
Läßt man auf III jedoch eine Lösung von BF<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O einwirken, so erfolgt die β-H-Eliminierung, sie führt zu V (90%). Der Zusatz von BeCl<sub>2</sub> zu III induziert wie wässrige Mineralsäuren eine β'-H-Eliminierung, sie führt auch hier zu VI (85%). Die



Schema 1. Carbonsäuren aus Cycloocten und  $\text{CO}_2$  am  $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ , durch Einwirkung verschiedener Promotoren oder Kohlenmonoxid.



Schema 2. Carbonsäuren aus 1,5-Cyclooctadien und  $\text{CO}_2$  am  $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ , durch Zusatz unterschiedlicher Agenzien oder  $\text{CO}$ .



Schema 3. Reaktionsfolge zur Herstellung der 1,1-Dicarbonsäure mittels Ringkontraktion IX  $\rightarrow$  Z1  $\rightarrow$  Z2  $\rightarrow$  Z3  $\rightarrow$  XII.

Umsetzung mit CO (1 bar, 20 °C) liefert wie erwartet im Zuge der Protonolyse die *cis*-1,2-Dicarbonsäure VII (78%) (Schema 1).

Die 1/1 CC-Kupplung von 1,5-Cyclooctadien (VIII) mit CO<sub>2</sub> am Ni<sup>0</sup>/Ligand I-System zu IX (90%) gestaltete sich einfacher als beim Cycloocten (II) [8]. IX ist diamagnetisch und zeigt im IR-Spektrum (KBr) eine starke  $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1630 cm<sup>-1</sup>. IX schmilzt bei 145 °C unter Zersetzung. Aus den <sup>13</sup>C-NMR Daten (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergibt sich, wie für III, daß das P-Atom im planaren Gerüst eine *trans*-Position zum O-Atom der Carboxylatgruppe einnimmt.

Verbindung IX erwies sich als Startkomplex zur Herstellung der carbocyclischen C<sub>8</sub>-Carbonsäuren X bis XIV (Schema 2).

Die Protonolyse von IX mit Et<sub>2</sub>O/HCl (unter Argon) liefert die Carbonsäure X (90%). Nach Einwirkung von CO (1 bar) entsteht in einer bekannten Reaktionsfolge metallorganischer Verbindungen durch nachfolgende Protonolyse (2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) die *cis*-1,2-Dicarbonsäure XI (72%). Die Umsetzung von IX mit CO<sub>2</sub> (10 bar) in THF/Pyridin bei 70 °C führt zu einem Dicarboxylat; die Hydrolyse liefert die 1,1-Dicarbonsäure XII (60%). Einwirkung von FeCl<sub>3</sub> auf IX bewirkt eine Chlorierung der Ni-C- $\sigma$ -Bindung; durch Protonolyse wird die *trans*-2-Chlor-1-Carbonsäure XIII (75%) freigesetzt. Erhitzen von IX mit Trimethylamin-*N*-oxid in THF unter Rückfluß bewirkt eine Oxidation der Ni-C- $\sigma$ -Bindung; durch Hydrolyse wird die *trans*-2-Hydroxy-1-carbonsäure XIV (60%) gebildet. Für die Bildung der 1,1-Dicarbonsäure XII aus IX mit CO<sub>2</sub> schlagen wir eine Reaktionsfolge vor, die über eine Ringkontraktion gemäß Nickela-5- → Nickela-4-Ring zu beschreiben ist (Schema 3).

Diese Reaktionskaskade ist nicht auf den Einsatz cyclischer Alkene beschränkt, sondern läßt sich auch auf offenkettige Alkene ausdehnen, wenn als Promotor z.B. BeCl<sub>2</sub> eingesetzt wird [9].

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, daß der Ligand I in Kombination mit Ni<sup>0</sup> bei der 1/1 CC-Verknüpfung cyclischer Alkene mit CO<sub>2</sub> neuartige Reaktionsfolgen ermöglicht. Weitere Untersuchungen sollen zeigen wie sich Substitutionen des c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Restes in I durch Alkyl-, Aryl- oder RO-Gruppen auf die Verknüpfungen von Alkenen mit CO<sub>2</sub> an (Lig)Ni<sup>0</sup>-Systemen auswirken und ob dadurch auch Katalysen möglich werden.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

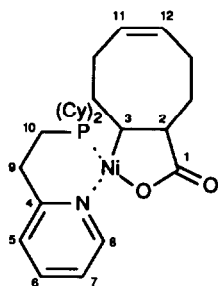
*Herstellung der 1-Cycloocten-1-carbonsäure (V).* Zu einer Suspension von 1.47 g (2.85 mmol) III [8] in 50 ml THF wird bei -78 °C 0.81 g (5.7 mmol) BF<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O gegeben. Unter Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 24 h Reaktionszeit das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit Et<sub>2</sub>O/HCl hydrolysiert und mehrfach mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird wiederholt mit 1 N NaOH ausgeschüttelt, danach wird die wässrige Phase mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und die freigesetzte Säure erneut mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Abdestillation des Et<sub>2</sub>O verbleibt die Säure als Rückstand. Erhalten: 395 mg (2.56 mmol, 90%) V. Fp.: 95 °C. MS: *m/z* 154 (*M*<sup>+</sup>). IR (KBr):  $\nu(\text{COOH})$  3300–2400,  $\nu(\text{CO})$  1670,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1630 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, 200.1 MHz):  $\delta$  11.8 (br, 1H, OH); 7.1 (t, 1H, *J* = 8.5 Hz, H<sup>3</sup>); 2.5 (m, 2H); 2.3 (m, 2H); 1.6–1.4 (m, 8H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, 50.3 MHz):  $\delta$

173.5 (s, C<sup>1</sup>); 145.3 (d, C<sup>3</sup>); 132.8 (s, C<sup>2</sup>); 29.0 (t); 28.9 (t); 27.3 (t); 26.5 (t); 25.9 (t); 24.3 (t).

*Herstellung von 2-Cycloocten-1-carbonsäure (VI).* Läßt man auf eine Suspension von III in THF bei Raumtemperatur BeCl<sub>2</sub> (III/BeCl<sub>2</sub> = 1:1) einwirken, so entsteht VI in 85% Ausbeute. Isolierung und Charakterisierung vergl. Lit [8].

*Herstellung von cis-Cyclooctan-1,2-dicarbonsäure (VII).* In eine Suspension von III (1.9 g, 3.68 mmol) in 50 ml THF bei -40 °C wird CO (390 ml, 16 mmol) eingeleitet und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abzug des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 ml) hydrolysiert, wie üblich aufgearbeitet und der Rückstand in Hexan/Et<sub>2</sub>O (10:1) umkristallisiert. Erhalten: 574 mg (2.87 mmol, 78%) VII. Fp.: 161 °C. MS: *m/z* 200 (M<sup>+</sup>). IR (KBr):  $\nu(\text{COOH})$  3300–2500,  $\nu(\text{CO})$  1710 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 20 °C, 200.1 MHz):  $\delta$  5.7 (br, 2(OH)); 2.9 (m, 2H,  $J_{2,2'} = 4.0$  Hz,  $J_{2,3\text{cis}} = 4.6$  Hz,  $J_{2,3\text{trans}} = 9.6$  Hz, H<sup>2</sup>); 2.2–1.4 (m, 12H). <sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 20 °C, 50.3 MHz):  $\delta$  176.4 (s, C<sup>1</sup>); 44.5 (d, C<sup>2</sup>); 27.7 (t); 27.2 (t); 27.1 (t).

*Herstellung des Oxanickela-bicyclischen Komplexes IX.* 5.1 g (18.54 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub>, 5.62 g (18.54 mmol) Ligand I [10] und 30 g (278.1 mmol) VIII werden in ca. 40 ml THF bei -20 °C gemischt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die dunkelgrün-violette Lösung wird in einen Autoklaven gefüllt und 10 bar CO<sub>2</sub> aufgepreßt. Der nach 48 h Reaktionszeit ausgeschiedene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.



Cy = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

Erhalten: 8.57 g (16.68 mmol, 90%) IX. Fp.: 145 °C (Zer.). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1630 cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C, 81.0 MHz):  $\delta$  35.9 ppm. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C, 200.1 MHz):  $\delta$  0.7–2.5 (m, 33H); 2.7–3.5 (m, 3H); 5.4–5.8 (m, 2H, H<sup>11</sup>, H<sup>12</sup>); 7.1 (d, 1H,  $J = 7.6$  Hz, H<sup>5</sup>); 7.2 (t, 1H,  $J = 6.4$  Hz, H<sup>7</sup>); 7.6 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz, H<sup>6</sup>); 8.9 (d, 1H,  $J = 6.4$  Hz, H<sup>8</sup>). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C, 50.3 MHz):  $\delta$  188.7 (s,  $J(\text{PC}) = 2.6$  Hz, C<sup>1</sup>); 160.5 (s,  $J(\text{PC}) = 1.8$  Hz, C<sup>4</sup>); 151.2 (d, C<sup>8</sup>); 138.0 (d, C<sup>6</sup>); 131.3 (d, C<sup>11</sup>/C<sup>12</sup>); 129.3 (d, C<sup>11</sup>/C<sup>12</sup>); 123.4 (d, C<sup>5</sup>/C<sup>7</sup>); 122.5 (d, C<sup>5</sup>/C<sup>7</sup>); 53.1 (d, C<sup>2</sup>); 35.8 (t,  $J(\text{PC}) = 5.2$  Hz, C<sup>9</sup>); 34.9 (t,  $J(\text{PC}) = 4.4$  Hz); 34.6 (d,  $J(\text{PC}) = 23.6$  Hz); 34.55 (d,  $J(\text{PC}) = 20.1$  Hz); 33.3 (t); 31.3 (t,  $J(\text{PC}) = 6.1$  Hz); 28.7–25.8 (t, 15 Signale); 20.9 (d,  $J(\text{PC}) = 20.1$ , C<sup>3</sup>); 14.8 (t,  $J(\text{PC}) = 21.8$ , C<sup>10</sup>).

*Herstellung der Carbonsäure X.* Zu einer Suspension von 1.53 g (2.97 mmol) IX in 40 ml Et<sub>2</sub>O werden bei -40 °C 5 ml Et<sub>2</sub>O/HCl-Lösung (6 molar) gegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 6 h wird die blau-grüne Suspension durch Zugabe von 20 ml H<sub>2</sub>O aufgelöst. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Erhalten: 412 mg (2.67 mmol, 90%) X, als farbloses Öl. MS: *m/z* 154 (M<sup>+</sup>). IR (Kap.):  $\nu(\text{COOH})$  3300–2500,  $\nu(\text{CO})$  1700 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, 200.1 MHz):  $\delta$  1.3–2.2 (m, 9H); 2.3–2.5 (m, 2H); 5.65 (m, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>); 10.9 (br, OH).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta$  184.3 (s,  $\text{C}^1$ ); 130.4 (d,  $\text{C}^5/\text{C}^6$ ); 129.3 (d,  $\text{C}^5/\text{C}^6$ ); 43.1 (d,  $\text{C}^2$ ); 31.2 (t); 29.1 (t); 27.6 (t); 25.7 (t); 23.9 (t).

*Herstellung von XI.* In eine Suspension von IX 1.87 g (3.64 mmol) in 50 ml THF bei  $-40^\circ\text{C}$  wird  $\text{CO}$  390 ml (16 mmol) eingeleitet und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 10 h Reaktionszeit wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 2 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 ml) hydrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich; der Rückstand wird in Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (10:1) umkristallisiert. Erhalten: 519 mg (2.62 mmol, 72%) XI. Fp.:  $131^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  198 ( $M^+$ ). IR (KBr):  $\nu(\text{COOH})$  3300–2400,  $\nu(\text{CO})$  1720  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 200 MHz):  $\delta$  1.8 (m, 2H); 2.0–2.5 (m, 6H); 2.8 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ); 5.6 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ); 10.1 (br, 2H, OH).  $^{13}\text{C}$ -NMR (THF- $d_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta$  174.5 (s,  $\text{C}^1$ ); 130.8 (d,  $\text{C}^5$ ); 46.0 (d,  $\text{C}^2$ ); 28.8 (t,  $\text{C}^3/\text{C}^4$ ); 24.8 (t,  $\text{C}^3/\text{C}^4$ ).

*Herstellung von XII.* 2.01 g (3.9 mmol) IX werden in 60 ml THF/Pyridin (1:1) aufgelöst, in einen Stahlautoklav gegeben und 10 bar  $\text{CO}_2$  aufgepresst. Nach 24 h bei  $70^\circ\text{C}$  wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 2 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Die Carbonsäure wird in Hexan/Ether (10:1) umkristallisiert. Erhalten: 463 mg (2.34 mmol, 60%) XII. Fp.:  $186^\circ\text{C}$  (Abspaltung von  $\text{CO}_2$  liefert die Säure X. MS:  $m/z$  198 ( $M^+$ ). IR (KBr):  $\nu(\text{COOH})$  3300–2500,  $\nu(\text{CO})$  1700  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (THF- $d_8$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 200 MHz):  $\delta$  1.6 (m, 2H); 2.0–2.4 (m, 8H); 5.4 (m, 1H,  $\text{H}^5/\text{H}^6$ ); 5.6 (m, 1H,  $\text{H}^5/\text{H}^6$ ); 10.8 (br, 2H, 2OH).  $^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $d_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta$  172.9 (s,  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^{1'}$ ); 131.5 (d,  $\text{C}^5/\text{C}^6$ ); 128.5 (d,  $\text{C}^5/\text{C}^6$ ); 57.6 (s,  $\text{C}^2$ ); 31.0 (t); 27.7 (t); 25.7 (t); 24.1 (t); 24.0 (t).

*Herstellung von XIII.* Zu einer Suspension von 1.80 g (3.50 mmol) IX in 50 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  1.14 g (7.0 mmol)  $\text{FeCl}_3$  gegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}/\text{HCl}$  hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Erhalten: 494 mg (2.62 mmol, 75%) *trans*-Chlor-Carbonsäure XIII. Fp.:  $97^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  188 ( $M^+$ ). IR (KBr):  $\nu(\text{COOH})$  3250–2500,  $\nu(\text{CO})$  1710  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 200.1 MHz):  $\delta$  9.5 (br, OH); 5.6 (m, 2H,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ); 4.5 (m, 1H,  $J_{2,3} = 10.5$  Hz,  $J_{3,4} = 5.5$  Hz,  $J_{3,4} = 3.2$  Hz,  $\text{H}^3$ ); 3.1 (m, 1H,  $J_{2,3} = 10.5$  Hz,  $J_{2,9\text{trans}} = 9.9$  Hz,  $J_{2,9\text{cis}} = 3.9$  Hz,  $\text{H}^2$ ); 2.7–2.5 (m, 3H); 2.4–1.8 (m, 5H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta$  180.3 (s,  $\text{C}^1$ ); 130.6 (d,  $\text{C}^6/\text{C}^7$ ); 126.4 (d,  $\text{C}^6/\text{C}^7$ ); 62.1 (d,  $\text{C}^3$ ); 50.8 (d,  $\text{C}^2$ ); 34.6 (t); 28.9 (t); 24.9 (t); 24.1 (t).

*Herstellung von XIV* Eine Suspension von IX 1.95 g (3.79 mmol) und  $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{O}$  81.42 g (18.95 mmol) in 50 ml THF wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abzug des Lösungsmittel wird mit 2 *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert, wie üblich aufgearbeitet und der Rückstand in Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  (10:1) umkristallisiert. Erhalten: 386 mg (82.27 mmol, 60%) *trans*-1,2-Hydroxycarbonsäure XIV. Fp.:  $81$ – $83^\circ\text{C}$ . MS:  $m/z$  170 ( $M^+$ ). IR (KBr):  $\nu(\text{OH})$  3410,  $\nu(\text{COOH})$  3300–2500,  $\nu(\text{CO})$  1710  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 200.1 MHz):  $\delta$  6.9 (br, 2H, 2OH); 5.6 (m,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ); 4.0 (td, 1H,  $J_{2,3} = 8.6$  Hz,  $J_{3,4\text{trans}} = 8.4$  Hz,  $J_{3,4\text{cis}} = 3.7$  Hz,  $\text{H}^3$ ); 2.8 (m, 1H,  $J_{2,3} = 8.6$  Hz,  $J_{2,9\text{trans}} = 10.6$  Hz,  $J_{2,9\text{cis}} = 4.2$  Hz,  $\text{H}^2$ ); 2.6–1.6 (m, 8H, 4 $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta$  179.6 (s,  $\text{C}^1$ ); 130.3 (d,  $\text{C}^6/\text{C}^7$ ); 127.8 (d,  $\text{C}^6/\text{C}^7$ ); 71.8 (d,  $\text{C}^3$ ); 50.4 (d,  $\text{C}^2$ ); 35.1 (t); 28.2 (t); 24.0 (t); 23.0 (t).

## Literatur

- 1 P. Braunstein, D. Matt und D. Nobel, Chem. Rev., 88 (1988) 747; H. Hoberg, in M. Aresta und G. Forti (Hrsg.), Carbon Dioxide as a Source of Carbon, Reidel, Dordrecht, 1987.

- 2 H. Hoberg und D. Bärhausen, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) C7 und dort zit. Literatur.
- 3 H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 141; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 153 und dort zit. Literatur.
- 4 H. Hoberg und M. Minato, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) C25.
- 5 G. Burkhardt und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 147.
- 6 H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhardt, C. Krüger und M.J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203; D. Schaefer, Dissertation, Ruhr-Universität, Bochum, 1984.
- 7 H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigan, C. Jegat und A. Milchereit, *Synthesis*, (1991) 395.
- 8 H. Hoberg, A. Ballesteros und A. Sigan, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) C19.
- 9 H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigan, C. Jegat, D. Bärhausen und A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) C23.
- 10 E. Uhlig und M. Maaser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 344 (1966) 205.