

*Journal of Organometallic Chemistry*, 405 (1991) 217–227  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21328

## Modellreaktionen zur Umsetzung von Ferrocen-1,1'-dithiol mit Diolefinen: Die Reaktionen von Ferrocen-thiolen mit Norbornadien und Norbornen

Max Herberhold \*

*Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth (Deutschland)*

Oskar Nuyken und Thomas Pöhlmann

*Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, W-8580 Bayreuth (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. August 1990)

### Abstract

Ferrocenethiol and ferrocene-1,1'-dithiol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})$  and  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$  respectively, can be added to both norbornadiene and norbornene in a radical-induced process. The reaction of ferrocenethiol with norbornadiene (1:10) in toluene at  $70^\circ\text{C}$  gives a mixture of 1:1 addition products containing 3-ferrocenylthio-nortricyclane (I) as the main component (ca. 80%); side-products are the substituted norbornene derivatives 5-*exo*- and 5-*endo*-ferrocenylthio-norborn-2-ene (II and III) as well as 7-*anti*-ferrocenylthio-norborn-2-ene (IV). Only traces of addition compounds containing ferrocenethiol and norbornadiene in a 2:1 ratio were obtained and identified by mass spectrometry.

The radical-initiated addition of ferrocenethiol to norbornene leads, even with an excess of norbornene, to the preferential formation of diferrocenyldisulfide in addition to 2-*exo*- and 2-*endo*-ferrocenylthio-norbornane (V and VI). In an analogous manner, di[1'-(2-*exo*-norbornylthio)ferrocenyl]disulfide (VII) is obtained from the reaction of ferrocene-1,1'-dithiol with excess norbornene. The new ferrocene-sulphur compounds I–VII were characterized by their  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.

### Zusammenfassung

Ferrocenethiol und Ferrocen-1,1'-dithiol,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})$  bzw.  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ , lassen sich radikalisch an Norbornadien und Norbornen addieren. Die Umsetzung von Ferrocenethiol mit Norbornadien (1:10) in Toluol bei  $70^\circ\text{C}$  ergibt ein Gemisch von 1:1-Additionsprodukten, in dem 3-Ferrocenylthio-nortricyclan (I) dominiert (ca. 80%); Nebenprodukte sind die substituierten Norbornen-Derivate 5-*exo*- und 5-*endo*-Ferrocenylthio-norborn-2-en (II und III) sowie 7-*anti*-Ferrocenylthio-norborn-2-en (IV). 2:1-Additionsverbindungen von Ferrocenethiol und Norbornadien wurden nur in Spuren erhalten und massenspektrometrisch identifiziert.

Die radikalisch initiierte Anlagerung von Ferrocenethiol an Norbornen führt, auch bei Norbornen-Überschuß, bevorzugt zur Bildung von Diferrocenyldisulfid neben 2-*exo*- und 2-*endo*-Ferrocenylthio-norbornan (V und VI). Bei der Reaktion von Ferrocen-1,1'-dithiol mit überschüssigem Norbornen wird entsprechend Di[1'-(2-*exo*-norbornylthio)ferrocenyl]disulfid (VII) erhalten. Die neuen Ferrocen-Schwefel-Verbindungen I–VII wurden anhand ihrer  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren charakterisiert.

## Einleitung

Ferrocenylsulfide sind bisher auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert worden: Zum einen wurden Alkalimetallsalze des Ferrocen-thiolat- bzw. Ferrocen-1,1'-dithiolat-Anions mit Alkylhalogeniden umgesetzt [1–6], zum anderen konnten aliphatische und aromatische Disulfide mit 1,1'-Dilithioferrocen gespalten werden [7]. Im folgenden wird über die Addition von Ferrocen-thiolen an ungesättigte Verbindungen berichtet, die eine dritte Möglichkeit zur Synthese ferrocenhaltiger Sulfide bietet.

Bereits 1905 hatte T. Posner festgestellt, daß die Addition von Thiolen an Olefine zu *anti*-Markownikoff-Produkten führt [8]. Es wurde aber erst 1938 erkannt, daß es sich dabei um eine Radikalkettenreaktion handelt [9–11]. Auch die Addition von aromatischen und aliphatischen Thiolen an Norbornadien [12–16] und Norbornen [16–19] wurde schon mehrfach untersucht. In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Additionsprodukte von Ferrocen-thiol und Ferrocen-1,1'-dithiol an Norbornadien und Norbornen beschrieben.

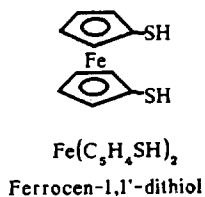
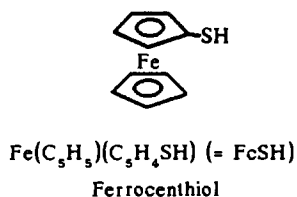
## Ergebnisse und Diskussion \*

Ziel der Untersuchungen war es, mit Hilfe von Modellreaktionen die Möglichkeiten und Grenzen des Aufbaus von Oligomerketten durch Polyaddition von Ferrocen-1,1'-dithiol an Norbornadien zu erkunden. Dazu wurde einerseits Ferrocen-thiol (FcSH) mit Norbornadien und Norbornen sowie andererseits Ferrocen-1,1'-dithiol mit Norbornen umgesetzt.

Die Addition von Thiolen an Olefine wurde erstmals 1948 von Marvel et al. [20] zur Synthese von Polymeren angewandt und später von Nuyken et al. [21–25] weiterentwickelt.

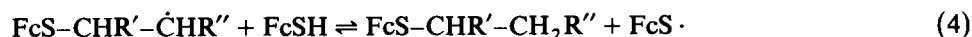
### Allgemeiner Reaktionsverlauf

Es kann angenommen werden, daß Ferrocen-thiyl-Radikale (FcS·), die durch UV-Bestrahlung, durch Reaktion mit Radikalen aus dem Zerfall von AIBN (Gl. 1 und 2) oder thermisch ("molecule-assisted homolysis" [26]) aus Ferrocen-thiol (FcSH) entstehen können, an die Doppelbindung des bicyclischen Olefins unter Bildung eines Kohlenstoff-Radikals addieren (Gl. 3), das mit einem weiteren Thiol unter



\* Abkürzungen: Fc = Ferrocenyl,  $\eta^1\text{-Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{-})$ ; Cp = Cyclopentadienyl,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ; AIBN = Azodiisobutyronitril,  $[(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}]_2\text{N}_2$ . Positionen am Norbornengerüst:  $x = \text{exo}$ ,  $n = \text{endo}$ ,  $s = \text{syn}$  und  $a = \text{anti}$  relativ zur Norbornen-Doppelbindung,  $\alpha = \text{syn}$  und  $\beta = \text{anti}$  relativ zum Ferrocenylthio-Substituenten.

Wasserstoffübertragung zum entsprechenden Sulfid weiterreagiert (Gl. 4). Diese Reaktionskette kann durch Kombination der Radikale abbrechen. Die experimentellen Befunde lassen erkennen, daß der Kombination zweier Thiylradikale zu einem Disulfid besondere Bedeutung zukommt (Gl. 5).



#### Reaktion von Ferrocenthiol mit Norbornadien (Schema 1)

Es ist bekannt [12–15], daß Thiylradikale bevorzugt an die *exo*-Seite der Doppelbindung von [2.2.1]-Bicyclen angelagert werden. Die bei der Reaktion von Ferrocenthiol mit Norbornadien (1 : 10) primär entstehenden 5-*exo*- und 5-*endo*-Ferrocenylthio-norborn-2-en-6-yl-Radikale, die zum Teil durch Wasserstoffübertragung zu den Sulfiden 5-*exo*- und 5-*endo*-Ferrocenylthio-norborn-2-en (II und III) weiter reagieren, können aufgrund der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit der verbleibenden Doppelbindung im Bicyclus die entsprechenden 3-*exo*- und 3-*endo*-Ferrocenylthio-nortricyclyl-Radikale bilden, aus denen das Hauptprodukt ( $\pm$ )-3-Ferrocenylthio-nortricyclan (I) entsteht (vgl. Fig. 1).

Das 3-*exo*-Ferrocenylthio-nortricyclyl-Radikal kann auch unter Spaltung einer C,C-Bindung des Dreirings ein Radikal bilden, aus dem durch Wasserstoffübertragung das 7-*anti*-Ferrocenylthio-substituierte Norbornen IV hervorgeht. Hinweise auf das entsprechende 7-*syn*-substituierte Produkt, das aus dem 3-*endo*-Ferrocenylthio-nortricyclyl-Radikal entstehen würde, konnten nicht gefunden werden.

Bei einem typischen Ansatz wurden die 1 : 1-Additionsprodukte im Verhältnis 79 : 9 : 7 : 5 (I : II : III : IV) isoliert. Es fällt auf, daß das Nortricyclan-Derivat I überwiegend entsteht; bei der entsprechenden Addition von Thiophenol an Norbornadien wird das analoge 3-Phenylthio-nortricyclan bei steigender Temperatur bevorzugt gebildet [15]. Wenn Ferrocenthiol in äquimolaren Mengen oder im Überschuß bezüglich des Olefins eingesetzt wird, entsteht überwiegend Diferrocenyldisulfid neben den 1 : 1-Additionsverbindungen.

Das Nortricyclan-Produkt I kann anhand seines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums eindeutig identifiziert werden. Charakteristisch für Nortricyclane sind die drei Signale des Dreirings im Bereich von 10 bis 20 ppm [30]. Diese liegen im Fall von I bei  $\delta = 10,4$ , 12,4 und 15,5 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ) und können den Kohlenstoffatomen  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^2$

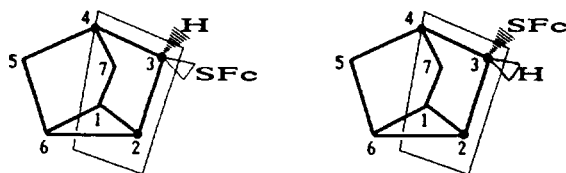
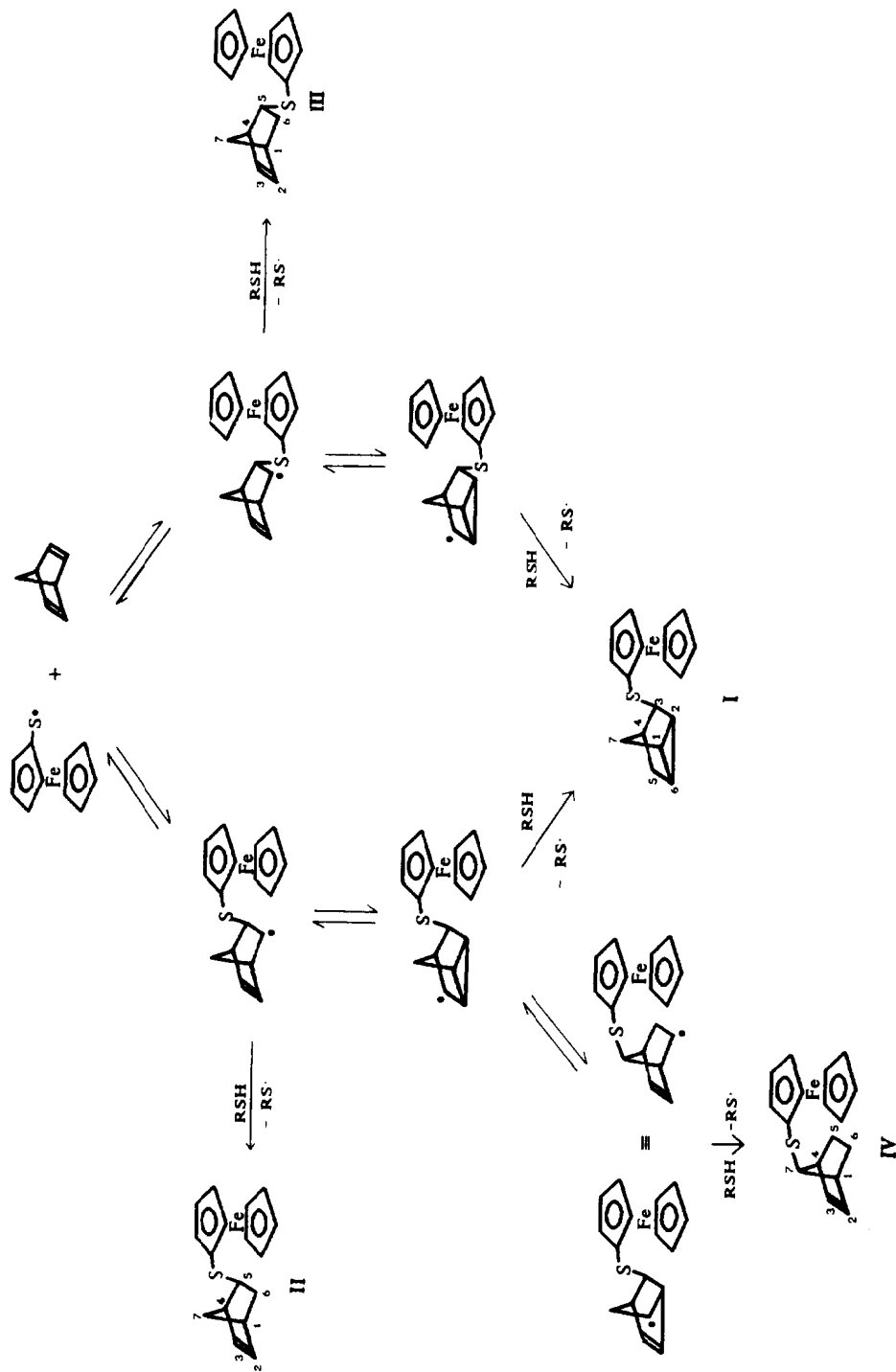


Fig. 1. 3-Ferrocenylthio-nortricyclan (I) mit Spiegelebene durch das Nortricyclan-Gerüst.



Schema 1. Reaktion von Ferrocenylradikalen mit Norbornadien.

zugeordnet werden. Die jeweils zugehörigen Protonen lassen sich mittels eines 2D-NMR-Experiments (C,H-Korrelation) ermitteln; sie treten als Triplets im Bereich von  $\delta = 1.10$  bis 1.16 ppm auf. Bemerkenswert ist, daß in den NMR-Spektren am substituierten Cyclopentadienyl-Ring des Ferrocen-Restes zwischen den beiden  $\alpha$ -ständigen Protonen  $H^2'/H^{5'}$  (Multipletts bei  $\delta = 4.27$  und 4.33 ppm) sowie zwischen allen fünf Kohlenstoffatomen ( $C^{1'}$ : 79.88 ppm,  $C^{2'}/C^{5'}$ : 73.94 und 73.76 ppm,  $C^{3'}/C^{4'}$ : 69.14 und 69.09 ppm) unterschieden werden kann. (Die Zuordnung der  $^1H$ -NMR-Signale zu  $H^2'/H^{5'}$  und  $H^{3'}/H^{4'}$  ergibt sich aus dem 2D-NMR-Experiment; die  $^{13}C$ -NMR-Signale wurden in Analogie zu den früher untersuchten Ferrocenylchalkogen-Verbindungen  $Fc_2E$ ,  $Fc_2E_2$  und  $FcE(CH_2)EFc$  (mit  $E = S, Se, Te$ ) [31] den Atomen  $C^{2'}/C^{5'}$  und  $C^{3'}/C^{4'}$  zugeordnet.) Die Aufspaltung der Signale des Ferrocenylrestes ist darauf zurückzuführen, daß der substituierte Cyclopentadienyl-Ring an ein chirales Zentrum am Nortricyclan-Gerüst gebunden ist, so daß  $H^2'/H^{5'}$  und  $H^{3'}/H^{4'}$  bzw.  $C^{2'}/C^{5'}$  und  $C^{3'}/C^{4'}$  diastereotop sind. In aromatischen Lösungsmitteln erhält man für  $H^2'/H^{5'}$  zwei Multipletts bei  $\delta = 4.25$  und 4.31 ppm (in Benzol- $d_6$ ) bzw. bei  $\delta = 4.21$  und 4.26 ppm (in Toluol- $d_8$ ), und für  $H^{3'}/H^{4'}$  ein virtuelles Triplett bei  $\delta = 3.96$  ppm (in Benzol- $d_6$ ) bzw. bei  $\delta = 3.97$  ppm (in Toluol- $d_8$ ).

Die *exo/endo*-Isomeren II und III lassen sich im  $^1H$ -NMR-Spektrum durch die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der Protonen an  $C^5$  und  $C^6$  eindeutig unterscheiden [14,15,27]: Während das  $H^{5n}$ -Proton in 5-*exo*-substituierten Norbornen-Derivaten als Dublett eines Doppeldubletts auftritt, erscheint das  $H^{5x}$ -Proton in 5-*endo*-substituierten Norbornen-Derivaten bei tieferem Feld als Dublett eines Triplets (Tab. 1). Die unterschiedliche chemische Verschiebung des  $H^5$ -Protons bei 5-*exo/endo*-substituierten Norbornen-Isomeren ( $\Delta\delta = 0.70 \pm 0.035$  ppm als Mittelwert einiger ausgewählter Verbindungen [14,28,29]) wird mit der Anisotropie der Norbornen-Doppelbindung erklärt, unter deren Einfluß die *exo*-Protonen zu tieferem Feld und die *endo*-Protonen zu höherem Feld verschoben werden. Bei den vicinalen Kopplungskonstanten von  $H^5$  und  $H^6$  treten ebenfalls signifikante Unterschiede zwischen den *cis*-Kopplungen (*endo-endo* bzw. *exo-exo*) und den *trans*-Kopplungen (*exo-endo*) auf (Tab. 1).

Auch bei den *exo/endo*-substituierten Norbornenen II und III sollte eine Aufspaltung der NMR-Signale des Ferrocenylthio-Substituenten wegen des chiralen

Tabelle 1

Chemische Verschiebungen ( $\delta$ /ppm) und Kopplungskonstanten ( $^nJ$ /Hz) der Protonen  $H^5$  und  $H^6$  in 5-*exo*-Ferrocenylthio-norborn-2-en (II) und 5-*endo*-Ferrocenylthio-norborn-2-en (III) (in  $CDCl_3$ -Lösung)

	II	III
$\delta(H^{5n})$	2.55 (m)	
$\delta(H^{5x})$		3.22 (dt)
$\delta(H^{6n})$	1.49 (ddd)	0.80 (dt)
$\delta(H^{6x})$	1.33 (dt)	2.06 (ddd)
$^3J(H^{5n}, H^{6n})$	8.3 ( <i>endo-endo</i> )	
$^3J(H^{5n}, H^{6x})$	3.9 ( <i>endo-exo</i> )	
$^3J(H^{5x}, H^{6n})$		3.6 ( <i>exo-endo</i> )
$^3J(H^{5x}, H^{6x})$		9.0 ( <i>exo-exo</i> )
$^2J(H^{6n}, H^{6x})$	12.5	12.6

Zentrums C<sup>5</sup> zu beobachten sein. Die im Gemisch mit dem Nortricyclan-Derivat I vorliegende *exo*-Verbindung II zeigt für C<sup>2</sup>/C<sup>5</sup> ( $\delta = 74.01$  und  $74.19$  ppm) die erwartete Verdopplung der Signale; beim *endo*-Derivat III konnte sie bisher nicht beobachtet werden.

Die bezüglich des Norbornen-Gerüsts symmetrisch gebaute Verbindung IV mit einem 7-*anti*-Ferrocenylthio-Substituenten läßt sich anhand der olefinischen Protonen (H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup>) und des Brücken-Protons (H<sup>7s</sup>) charakterisieren [32]. Die Protonen H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup> sind chemisch äquivalent und bilden zusammen mit den Brückenkopf-Protonen H<sup>1</sup> und H<sup>4</sup> ein AA'BB'-Spinsystem. Für die 7-*anti*-Stellung des Substituenten spricht neben der chemischen Verschiebung des Protons H<sup>7s</sup> ( $\delta = 2.74$  ppm) auch die Aufspaltung des H<sup>7s</sup>-Signals in ein Triplett infolge der weitreichenden <sup>4</sup>J-Kopplung zu den Protonen H<sup>5n</sup> und H<sup>6n</sup>. Die Signale des substituierten Cyclopentadienyl-Rings in IV sind erwartungsgemäß nicht aufgespalten.

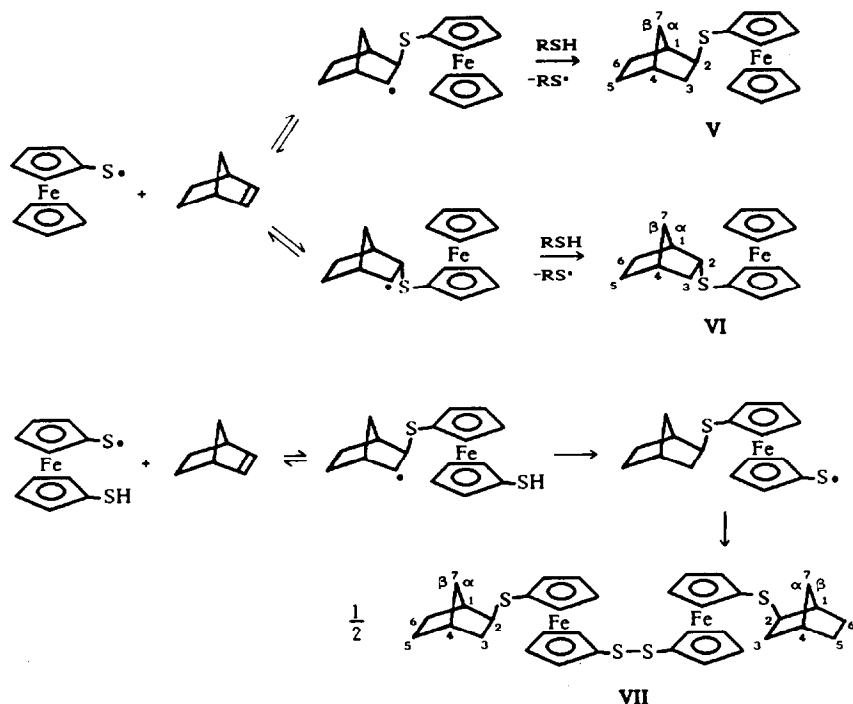
2:1-Additionsprodukte aus Ferrocenethiol und Norbornadien ließen sich nur massenspektrometrisch nachweisen ( $m/e = 528 (M^+)$ ). Daß sie nur in sehr geringen Anteilen im Reaktionsgemisch vorliegen, kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden: Zum einen entsteht als Hauptprodukt der 1:1-Addition das Nortricyclan-Derivat I, das kein weiteres Thiol anlagern kann, und die Reaktivität der Norbornen-Derivate (II, III und IV) gegenüber Ferrocenethiol ist sicher wie die des Norbornens selbst (siehe unten) wesentlich geringer als die des Norbornadiens. Zum anderen tritt mit steigender Thiol-Konzentration die Bildung des Diferrocenyldisulfids in den Vordergrund.

#### Reaktionen von Ferrocenethiol und Ferrocen-1,1'-dithiol mit Norbornen (Schema 2)

Bei der Addition von Ferrocenethiol an Norbornen wurde immer (selbst bei großem Olefinüberschuß) hauptsächlich Diferrocenyldisulfid als Kombinationsprodukt zweier Ferrocenylthiol-Radikale erhalten; daneben entstand 2-*exo*-Ferrocenylthio-norbornan (V) neben geringen Anteilen an 2-*endo*-Ferrocenylthio-norbornan (VI). Auch bei den *exo/endo*-substituierten 2-Ferrocenylthio-norbornanen V und VI ist die chemische Verschiebung des Protons am Kohlenstoffatom C<sup>2</sup> signifikant für die Art der Substitution [18]. Während sich bei V das H<sup>2n</sup>-Proton als Dublett eines Doppeldubletts bei  $\delta = 2.66$  ppm beobachten läßt, erscheint bei VI das H<sup>2x</sup>-Proton als Multiplett bei  $\delta = 3.08$  ppm. Erwartungsgemäß zeigen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der 2-Ferrocenylthio-norbornane V und VI eine Verdopplung der Signale der diastereotopen Atome am substituierten Cyclopentadienyl-Ring. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sind allerdings gering: im Falle von V im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum  $\delta = 4.30$  und  $4.33$  ppm für H<sup>2</sup>/H<sup>5</sup>, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum  $\delta = 73.97$  und  $74.16$  ppm für C<sup>2</sup>/C<sup>5</sup> bzw.  $\delta = 69.00$  und  $69.19$  ppm für C<sup>3</sup>/C<sup>4</sup> (jeweils in CDCl<sub>3</sub>).

Auch bei der Umsetzung von Ferrocen-1,1'-dithiol mit Norbornen wurde, wie erwartet, das entsprechende Disulfid, Di[1'-(2-*exo*-norbornylthio)ferrocenyl]disulfid (VII), erhalten (Schema 2). Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt im Ferrocen-Bereich zehn Signale, von denen die beiden Signale bei niedrigem Feld ( $\delta = 81.9$  und  $82.9$  ppm) den beiden Atomen C<sup>1'</sup> und C<sup>1''</sup> \* zugeschrieben werden können. Die verbleibenden acht Signale entsprechen C<sup>2'</sup>-C<sup>5'</sup> und C<sup>2''</sup>-C<sup>5''</sup>. Die

\* Die Atome des Norbornylthio-substituierten Cyclopentadienyl-Ringes werden mit ', diejenigen des Ringes an der Disulfidbrücke mit '' gekennzeichnet.



Schema 2. Reaktionen von Ferrocenthiol und Ferrocen-1,1'-dithiol mit Norbornen.

Signalverdopplung wird hier auch beim nicht mit dem Norbornylthio-Substituenten verknüpften Cyclopentadienyl-Ring beobachtet. Die Signale lassen sich durch Vergleich mit dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der bekannten Verbindung Di[1'-n-butylthioferrocenyl]disulfid [33] versuchsweise folgendermaßen zuordnen:  $\delta = 70.46$  und  $70.63$  ppm für  $\text{C}^{3'}/\text{C}^{4'}$ ,  $\delta = 72.05$  und  $72.09$  ppm für  $\text{C}^{3''}/\text{C}^{4''}$ ,  $\delta = 74.70$  und  $74.86$  ppm für  $\text{C}^{2'}/\text{C}^{5'}$  sowie  $\delta = 74.95$  und  $75.09$  ppm für  $\text{C}^{2''}/\text{C}^{5''}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ).

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt; die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Schutzgas destilliert.

Ferrocenylthiol [1] und Ferrocen-1,1'-dithiol [6,34] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt; eine weitere Synthese von Ferrocenylthiol aus Lithioferrocen [35,36] wird unten beschrieben. Die verwendeten Chemikalien waren handelsübliche Produkte, die Olefine Norbornadien und Norbornen wurden destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

### 1. Synthese von Ferrocenthiol

(a) *Lithium-ferrocenylthiolat*. Eine Suspension von 0.68 g (21.2 mmol) Schwefel in 50 ml THF wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 5.04 g (18.9 mmol) Lithioferrocen in 70 ml THF gegeben und das Reaktionsgemisch 1 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum (8 h) wurde ein brauner Fest-

stoff erhalten (5.8 g), der mit 30 ml Diethylether gewaschen wurde. Nach Trocknen im Hochvakuum (4 h) blieben 4.79 g des THF-Addukts von Lithium-ferrocen-thiolat als hellgelber Feststoff zurück (16.5 mmol, 87% bez. auf Lithioferrocen).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 1.87$  (m, THF), 3.73 (m, THF), 3.82 (vt, 2 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ), 4.00 (s, 5 H, Cp), 4.03 (vt, 2 H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^5$ ) ppm.

(b) *Diferrocenyldisulfid*. Zu 4.39 g (15.1 mmol) des THF-Addukts von Lithium-ferrocen-thiolat in 30 ml THF wurden 10 ml einer  $\text{N}_2$ -gesättigten Mischung aus konz. Salzsäure und dest. Wasser (1:5) gegeben. Nach 15-minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand mit 50 ml THF gewaschen und der Feststoff 10 h im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 3.12 g Diferrocenyldisulfid (7.2 mmol, 95% bez. auf das THF-Addukt von Lithium-ferrocen-thiolat).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.13$  (s, 5 H, Cp), 4.27 (m, 4 H,  $\text{H}^2$ - $\text{H}^5$ ) ppm. In  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 3.93$  (s, 5 H, Cp), 3.96 (vt, 2 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ), 4.32 (vt, 2 H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^5$ ) ppm.

(c) *Ferrocen-thiol*. Eine Lösung von 2.0 g (4.6 mmol) Diferrocenyldisulfid in 230 ml Dimethoxyethan wurde im Laufe von 30 min zu einer Lösung von 0.75 g (19.8 mmol) Lithiumalanat in 70 ml Dimethoxyethan getropft; die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 30 ml einer  $\text{N}_2$ -gesättigten Mischung aus konz. Salzsäure und dest. Wasser (1:5) wurde gerührt, bis die Gasentwicklung nachgelassen hatte. Im Scheidetrichter wurde die orangefarbene Dimethoxyethan-Lösung abgetrennt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden 2.0 g Ferrocen-thiol als übelriechendes, rotes Öl erhalten (9.2 mmol, 99% bez. auf Diferrocenyldisulfid).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.82$  (s, 1 H, SH), 4.13 (vt, 2 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ), 4.17 (s, 5 H, Cp), 4.32 (vt, 2 H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^5$ ) ppm. In  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 2.57$  (s, 1 H, SH), 3.85 (vt, 2 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ), 3.96 (s, 5 H, Cp), 4.18 (vt, 2 H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^5$ ) ppm.

## 2. Umsetzung von Ferrocen-thiol mit Norbornadien (1:10)

200 mg (0.9 mmol) Ferrocen-thiol in 10 ml Toluol wurden mit 845 mg (9.2 mmol) Norbornadien 65 h bei  $70^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde ein braunes Öl erhalten, das durch Chromatographie über eine mit Kieselgel gefüllte Säule und Elution mit einem Hexan-Essigester-Gemisch (25:1) vorgereinigt wurde. Anschließend Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC) mit einem Hexan-Toluol-Gemisch (1:1) ergab in folgender Reihenfolge die luftstabilen 1:1-Additionsprodukte I–IV als orangefarbene Öle, die bei Raumtemperatur langsam kristallisierten:

	Ausbeute	$R_f$	Massenspektrometrie ( $m/e$ )
IV	7 mg (22.6 $\mu\text{mol}$ , 2.5%)	0.69	310 (100%, $M^+$ ), 282 (4%, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ), 217 (41%, $M^+ - \text{C}_7\text{H}_9$ ), 93 (47%, $\text{C}_7\text{H}_9^+$ )
I + II	130 mg (0.42 mmol, 45.7%)	0.60	310 (100%, $M^+$ ), 244 (84%, $M^+ - \text{C}_5\text{H}_6$ ), 217 (27%, $M^+ - \text{C}_7\text{H}_9$ )
III	10 mg (32.2 $\mu\text{mol}$ , 3.5%)	0.49	310 (100%, $M^+$ ), 244 (100%, $M^+ - \text{C}_5\text{H}_6$ ), 217 (9%, $M^+ - \text{C}_7\text{H}_9$ )



Das Gemisch aus I und II (8 : 1) ließ sich durch Chromatographie nicht auftrennen, die spektroskopischen Daten wurden im Gemisch ermittelt. Aus Essigester kristallisierten gelb-orangefarbene Nadeln, mp. 67.5–69.0 °C (Gef.: C, 65.94; H, 5.76; Fe, 18.3; S, 9.99. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>FeS (310.22) ber.: C, 65.81; H, 5.85; Fe, 18.00; S, 10.33%).

NMR-Daten der 1 : 1-Additionsverbindungen I–IV (in CDCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur;  $\delta$ /ppm)\*:

*3-Ferrocenylthio-nortricyclan, I.* <sup>1</sup>H-NMR: 1.10 (t, 1 H, H<sup>2</sup>), 1.13 (t, 1 H, H<sup>1</sup>), 1.16 (t, 1 H, H<sup>6</sup>), 1.18 (d, 1 H, H<sup>7B</sup>), 1.20 (d, 1 H, H<sup>5n</sup>), 1.28 (d, 1 H, H<sup>5x</sup>), 1.82 (s, 1 H, H<sup>4</sup>), 1.86 (d, 1 H, H<sup>7a</sup>), 2.74 (s, 1 H, H<sup>3</sup>), 4.18 (s, 7H, Cp, H<sup>3'</sup>, H<sup>4'</sup>), 4.27 (m, 1 H, H<sup>2'</sup> oder H<sup>5'</sup>), 4.33 (m, 1 H, H<sup>5'</sup> oder H<sup>2'</sup>). <sup>2</sup>J(H<sup>7a</sup>, H<sup>7B</sup>) = 10.4 Hz, <sup>2</sup>J(H<sup>5n</sup>, H<sup>5x</sup>) = 10.2 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>) = <sup>3</sup>J(H<sup>1</sup>, H<sup>6</sup>) = <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup>) = 5.5 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: 10.4 (C<sup>6</sup>), 12.4 (C<sup>1</sup>), 15.5 (C<sup>2</sup>), 29.7 (C<sup>7</sup>), 32.8 (C<sup>5</sup>), 34.7 (C<sup>4</sup>), 56.3 (C<sup>3</sup>), 69.09 (C<sup>3'</sup> oder C<sup>4'</sup>), 69.14 (C<sup>4'</sup> oder C<sup>3'</sup>), 69.51 (Cp), 73.76 (C<sup>2'</sup> oder C<sup>5'</sup>), 73.94 (C<sup>5'</sup> oder C<sup>2'</sup>), 79.88 (C<sup>1'</sup>).

*5-exo-Ferrocenylthio-norborn-2-en, II.* <sup>1</sup>H-NMR: 1.33 (dt, 1 H, H<sup>6x</sup>), 1.39 (dt, 1 H, H<sup>7s</sup>), 1.49 (ddd, 1 H, H<sup>6n</sup>), 1.64 (d, 1 H, H<sup>7a</sup>), 2.55 (m, 1 H, H<sup>5n</sup>), 2.72 (br, 1 H, H<sup>1</sup>), 2.82 (br, 1 H, H<sup>4</sup>), 5.89 (dd, 1 H, H<sup>2</sup>), 6.04 (dd, 1 H, H<sup>3</sup>). <sup>2</sup>J(H<sup>6n</sup>, H<sup>6x</sup>) = 12.5 Hz, <sup>2</sup>J(H<sup>7a</sup>, H<sup>7s</sup>) = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5n</sup>, H<sup>6n</sup>) = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>) = 6.5 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>) = <sup>3</sup>J(H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>) = 4.0 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5n</sup>, H<sup>6x</sup>) = 3.9 Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>6n</sup>, H<sup>7s</sup>) = ~ 2.7 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: 33.7 (C<sup>6</sup>), 41.8 (C<sup>4</sup>), 45.4 (C<sup>7</sup>), 47.6 (C<sup>1</sup>), 48.4 (C<sup>5</sup>), 74.01 (C<sup>2'</sup> oder C<sup>5'</sup>), 74.19 (C<sup>5'</sup> oder C<sup>2'</sup>), 134.9 (C<sup>2</sup>), 137.9 (C<sup>3</sup>).

Die übrigen Signale des Ferrocenylthio-Substituenten liegen unter denen von I.

*5-endo-Ferrocenylthio-norborn-2-en, III.* <sup>1</sup>H-NMR: 0.80 (dt, 1 H, H<sup>6n</sup>), 1.19 (d, 1 H, H<sup>7s</sup>), 1.48 (d, 1 H, H<sup>7a</sup>), 2.06 (ddd, 1 H, H<sup>6x</sup>), 2.84 (br, 2 H, H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>), 3.22 (dt, 1 H, H<sup>5x</sup>), 4.16 (s, 7 H, Cp, H<sup>3'</sup>, H<sup>4'</sup>), 4.30 (vt, 2 H, H<sup>2'</sup>, H<sup>5'</sup>), 6.11 (dd, 1 H, H<sup>2</sup>), 6.24 (dd, 1 H, H<sup>3</sup>). <sup>2</sup>J(H<sup>6n</sup>, H<sup>6x</sup>) = 12.6 Hz, <sup>2</sup>J(H<sup>7a</sup>, H<sup>7s</sup>) = 9.9 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5x</sup>, H<sup>6x</sup>) = 9.0 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>) = 5.4 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>5x</sup>, H<sup>6n</sup>) = <sup>3</sup>J(H<sup>1</sup>, H<sup>6n</sup>) = 3.6 Hz, <sup>3</sup>J(H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>) = <sup>3</sup>J(H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>) = 1.8 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: 33.8 (C<sup>6</sup>), 42.6 (C<sup>1</sup>), 46.7 (C<sup>4</sup>), 48.6 (C<sup>7</sup>), 49.3 (C<sup>5</sup>), 69.19 (C<sup>3'</sup>, C<sup>4'</sup>), 69.45 (Cp), 73.85 (C<sup>2'</sup>, C<sup>5'</sup>), 79.96 (C<sup>1'</sup>), 133.0 (C<sup>2</sup>), 137.2 (C<sup>3</sup>).

*7-anti-Ferrocenylthio-norborn-2-en, IV.* <sup>1</sup>H-NMR: 0.98 (m, 2 H, H<sup>5n</sup>, H<sup>6n</sup>), 1.92 (m, 2 H, H<sup>5x</sup>, H<sup>6x</sup>), 2.64 (m, 2 H, H<sup>1</sup>, H<sup>4</sup>), 2.74 (t, 1 H, H<sup>7s</sup>), 4.16 (s, 7 H, Cp, H<sup>3'</sup>, H<sup>4'</sup>), 4.25 (vt, 2 H, H<sup>2'</sup>, H<sup>5'</sup>), 6.02 (vt, 2 H, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>).  $\Sigma [^3J(H^1, H^2) + ^4J(H^2, H^4)] = 2.0$  Hz, <sup>4</sup>J(H<sup>5n</sup>, H<sup>7s</sup>) = <sup>4</sup>J(H<sup>6n</sup>, H<sup>7s</sup>) = 1.3 Hz. <sup>13</sup>C-NMR: 21.9 (C<sup>5</sup>, C<sup>6</sup>), 45.7 (C<sup>1</sup>, C<sup>4</sup>), 66.3 (C<sup>7</sup>), 68.98 (C<sup>3'</sup>, C<sup>4'</sup>), 69.42 (Cp), 73.46 (C<sup>2'</sup>, C<sup>5'</sup>), 136.3 (C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>).

### 3. Umsetzung von Ferrocenylthiol mit überschüssigem Norbornen

Eine Lösung von 250 mg (1.2 mmol) Ferrocenylthiol in 10 ml Toluol wurde mit 2.11 g (22.9 mmol) Norbornen 72 h bei 50 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde in einem Hexan-Essigester-Gemisch (10 : 1) gelöst und über Kieselgel filtriert. MPLC mit einem Hexan-Essigester-Gemisch (92 : 8) ergab neben 142 mg Diferrocenyldisulfid (0.33 mmol, 57%) auch 117 mg von V und VI (im Gemisch 5 : 1) als orangefarbenes Öl (0.37 mmol, 32%). Massenspektrum:  $m/e = 312$  (86%,  $M^+$ ) und 218 (100%,  $M^+ - C_7H_{10}$ ).

\* Die Atome des substituierten Cyclopentadienyl-Rings am Ferrocenyl-Rest werden mit H<sup>2'</sup>–H<sup>5'</sup> bzw. C<sup>1'</sup>–C<sup>5'</sup> gekennzeichnet.

NMR-Daten der Verbindungen V und VI (in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur;  $\delta/\text{ppm}$ ) \*:

2-exo-Ferrocenylthio-norbornan, V.  $^1\text{H-NMR}$ : 0.8–1.7 (m, 4 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ), 2.16 (br, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 2.21 (br, 1 H,  $\text{H}^1$ ), 2.66 (ddd, 1 H,  $\text{H}^{2n}$ ), 4.16 (s, 5 H, Cp), 4.17 (vt, 2 H,  $\text{H}^{3'}$ ,  $\text{H}^{4'}$ ), 4.28 (m, 1 H,  $\text{H}^{2'}$  oder  $\text{H}^{5'}$ ), 4.31 (m, 1 H,  $\text{H}^{5'}$  oder  $\text{H}^{2'}$ ).  $^3J(\text{H}^{2n}, \text{H}^{3n}) = 8.1$  Hz,  $^3J(\text{H}^{2n}, \text{H}^{3x}) = 4.5$  Hz,  $^3J(\text{H}^{2n}, \text{H}^{7b}) = 1.8$  Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$ : 28.7/28.8 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$ ), 35.1 ( $\text{C}^3$ ), 36.6 ( $\text{C}^4$ ), 38.5 ( $\text{C}^7$ ), 42.4 ( $\text{C}^1$ ), 52.3 ( $\text{C}^2$ ), 68.98 ( $\text{C}^{3'}$  oder  $\text{C}^{4'}$ ), 69.17 ( $\text{C}^{4'}$  oder  $\text{C}^{3'}$ ), 69.37 (Cp), 73.91 ( $\text{C}^{2'}$  oder  $\text{C}^{5'}$ ), 74.11 ( $\text{C}^{5'}$  oder  $\text{C}^{2'}$ ), 79.79 ( $\text{C}^{1'}$ ).

2-endo-Ferrocenylthio-norbornan, VI.  $^1\text{H-NMR}$ : 0.8–2.0 (m, 4 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ), 2.12 (br, 1 H,  $\text{H}^4$ ), 2.17 (br, 1 H,  $\text{H}^1$ ), 3.08 (m, 1 H,  $\text{H}^{2x}$ ), 4.25 (m, 1 H,  $\text{H}^{2'}$  oder  $\text{H}^{5'}$ ). Die weiteren  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Ferrocenyl-Restes von VI liegen unter denen von Verbindung V.  $^{13}\text{C-NMR}$ : 29.3 ( $\text{C}^5$ ), 29.9 ( $\text{C}^6$ ), 37.1 ( $\text{C}^3$ ), 37.5 ( $\text{C}^4$ ), 38.8 ( $\text{C}^7$ ), 41.0 ( $\text{C}^1$ ), 51.7 ( $\text{C}^2$ ), 68.89 ( $\text{C}^{3'}$  oder  $\text{C}^{4'}$ ), 68.90 ( $\text{C}^{4'}$  oder  $\text{C}^{3'}$ ), 69.37 (Cp), 73.55 ( $\text{C}^{2'}$  oder  $\text{C}^{5'}$ ), 73.69 ( $\text{C}^{5'}$  oder  $\text{C}^{2'}$ ), 79.73 ( $\text{C}^{1'}$ ).

#### 4. Umsetzung von Ferrocen-1,1'-dithiol mit überschüssigem Norbornen

242 mg (0.97 mmol) Ferrocen-1,1'-dithiol und 2.7 g (28.7 mmol) Norbornen wurden in 25 ml Toluol 78 h bei  $30^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde in Hexan gelöst und über Kieselgel filtriert. Durch Chromatographie an einer mit Kieselgel gefüllten Säule konnten bei Elution mit einem Hexan-Essigester-Gemisch (9:1) 10 mg VII (14.6  $\mu\text{mol}$ , 1.5%) als gelber Feststoff von nicht umgesetztem Ferrocen-1,1'-dithiol und oligomeren Produkten abgetrennt werden. Massenspektrum:  $m/e = 686$  (76%,  $M^+$ ), 343 (100%,  $M^+/2$ ), 95 (90%,  $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$ ).

NMR-Daten der Verbindung VII (in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur;  $\delta/\text{ppm}$ ) \*\*:

Di[1'-(2-exo-norbornylthio)ferrocenyl]disulfid, VII.  $^1\text{H-NMR}$ : 0.8–1.7 (m, 4 H,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^6$ ,  $\text{H}^7$ ), 2.10 (br, 2 H,  $\text{H}^4$ ), 2.18 (br, 2 H,  $\text{H}^1$ ), 2.65 (ddd, 2 H,  $\text{H}^{2n}$ ), 4.14–4.27 (m, 16 H,  $\text{H}^{2'-}\text{H}^{5'}$ ,  $\text{H}^{2''-}\text{H}^{5''}$ ).  $^3J(\text{H}^{2n}, \text{H}^{3n}) = 7.7$  Hz,  $^3J(\text{H}^{2n}, \text{H}^{3x}) = 5.4$  Hz,  $^4J(\text{H}^{2n}, \text{H}^{7b}) = 1.8$  Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$ : 28.7 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$ ), 35.1 ( $\text{C}^3$ ), 36.5 ( $\text{C}^4$ ), 38.5 ( $\text{C}^7$ ), 42.4 ( $\text{C}^1$ ), 52.0 ( $\text{C}^2$ ), 70.46 ( $\text{C}^{3'}$  oder  $\text{C}^{4'}$ ), 70.63 ( $\text{C}^{4'}$  oder  $\text{C}^{3'}$ ), 72.05 ( $\text{C}^{3''}$  oder  $\text{C}^{4''}$ ), 72.09 ( $\text{C}^{4''}$  oder  $\text{C}^{3''}$ ), 74.70 ( $\text{C}^{2'}$  oder  $\text{C}^{5'}$ ), 74.86 ( $\text{C}^{5'}$  oder  $\text{C}^{2'}$ ), 74.95 ( $\text{C}^{2''}$  oder  $\text{C}^{5''}$ ), 75.09 ( $\text{C}^{5''}$  oder  $\text{C}^{2''}$ ), 81.93 ( $\text{C}^{1''}$ ), 82.91 ( $\text{C}^{1'}$ ).

#### Verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie: Jeol FX-90Q, Bruker AC 250, AC 300, AM 500. Massenspektren: Varian MAT CH7 (Ionisierungsenergie 70 eV) mit Direkteinlaß. Schmelzpunkt: Büchi, Schmelzpunktbestimmungsapparatur. MPLC: Kronwald Separationstechnik (Sepacon GCU-311, PGM-318, Sepapress HPP-100/50, Sepachrom UV/VIS-400) mit Probensammler LKB 2211 SuperRac, Kieselgel Kronwald HD-SIL-30-60 (Partikelgröße 20–45  $\mu\text{m}$ , Porengröße 60  $\text{\AA}$ ).

\* Die Atome des substituierten Cyclopentadienyl-Rings am Ferrocenyl-Rest werden mit  $\text{H}^{2'-}\text{H}^{5'}$  bzw.  $\text{C}^{1'-}\text{C}^{5'}$  bezeichnet.

\*\* Die Atome des Norbornylthio-substituierten Cyclopentadienyl-Rings am Ferrocenyl-Rest werden mit  $\text{H}^{2''-}\text{H}^{5''}$  bzw.  $\text{C}^{1''-}\text{C}^{5''}$ , die des zweiten substituierten Cyclopentadienyl-Rings am Ferrocenyl-Rest mit  $\text{H}^{2''-}\text{H}^{5''}$  bzw.  $\text{C}^{1''-}\text{C}^{5''}$  bezeichnet.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 213) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten, Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer für hilfreiche Diskussionen und den Herren Dipl.-Chem. S. Korhammer und G. Kehr für die Aufnahme von NMR-Spektren.

## Literatur

- 1 G.R. Knox und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 692.
- 2 M. Sato, M. Kubo, S. Ebine und S. Akabori, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 185.
- 3 M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine und S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 1929.
- 4 M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, K. Morinaga und S. Akabori, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 247.
- 5 M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, K. Morinaga und S. Akabori, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 91.
- 6 R. Broussier, A. Abdulla und B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 165.
- 7 B. McCulloch, D.L. Ward, J.D. Woollins und C.H. Brubaker, Jr., *Organometallics*, 4 (1985) 1425.
- 8 T. Posner, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 38 (1905) 646.
- 9 M.S. Kharasch, A.T. Read und F.R. Mayo, *Chem. Ind.*, 57 (1938) 752.
- 10 S.O. Jones und E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 2452.
- 11 F.R. Mayo und C. Walling, *Chem. Rev.*, 27 (1940) 351.
- 12 S.J. Cristol, G.D. Brindell und J.A. Reeder, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 635.
- 13 D.J. Trecker und J.P. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3204.
- 14 T.V. van Auken und E.A. Rick, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 2709.
- 15 B. Giese und K. Jay, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 304.
- 16 O. Ito und M. Matsuda, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 17.
- 17 S.J. Cristol und G.D. Brindell, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5699.
- 18 C.K. Alden, D.I. Davies und P.J. Rowley, *J. Chem. Soc. (C)*, (1968) 705.
- 19 D.I. Davies, L.T. Parfitt, C.K. Alden und J.A. Claisse, *J. Chem. Soc. (C)*, (1969) 1585.
- 20 C.S. Marvel und R.R. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 993.
- 21 O. Nuyken und M. Hofinger, *Polym. Bull.*, 2 (1980) 21.
- 22 O. Nuyken und M. Hofinger, *Polym. Bull.*, 4 (1981) 75.
- 23 O. Nuyken und M. Hofinger, *Polym. Bull.*, 4 (1981) 335.
- 24 O. Nuyken und M. Hofinger, *Polym. Bull.*, 4 (1981) 343.
- 25 O. Nuyken, G. Reuschel und F. Siebzehnrübl, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 26 (1989) 313.
- 26 W.A. Pryor, J.H. Coco, W.H. Daley und K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5591.
- 27 P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2709.
- 28 R.J. Ouellette und G.E. Booth, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 423.
- 29 J.C. Davis, Jr. und T.V. van Auken, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3900.
- 30 D.G. Garratt und P.L. Beaulieu, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 3555.
- 31 M. Herberhold und P. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 153.
- 32 E.I. Snyder und B. Franzus, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1166.
- 33 M. Herberhold und H. Brendel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 34 J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill und J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 241.
- 35 F.D. Popp und E.B. Moynahan, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 454.
- 36 F.L. Hedberg und H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4011.