

## Zur Bildung von Xylol-tricarbonylchrom (Dimethylbenchrotrenen) aus Di-*n*-butylether und Hexacarbonylchrom

Karl Schlögl\* und Richard Schölm

Institut für Organische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 14. Februar 1979. Angenommen 26. Februar 1979)

*On the Formation of Xylene Tricarbonylchromium (Dimethylbenchrotrenes)  
From Di-*n*-butylether and Hexacarbonylchromium*

The reaction of fluorenone ethyleneketal (**9**), diphenic anhydride as well as of biphenyls such as **4** with  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in refluxing di-*n*-butylether (*BE*) gives dimethylbenchrotrenes [xylene- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , **7**] which are also formed by refluxing pure *BE* with  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ —although with much lower yields. Similarly, from di-*n*-pentylether and  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  isobutyl- and 1-methyl-3-propyl-benchrotrene (**13** and **14**) were obtained, whilst from di-*n*-propyl- and -hexylether, resp., and  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  no benchrotrenes could be isolated.

Tentative assumptions on the "catalytic" action of certain functional groups were confirmed by the reaction of *BE* and  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in the presence of carbonamides, such as acetamide, urea and pyrrolidone, where 1,4-dimethyl-benchrotrene (**7c**) was formed with appreciable yields.

Studies using dideuterated *BE* showed that—at least for the reaction of **9** with  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (giving a much lower yield of **7** than with undeuterated *BE*)—a simple bimolecular mechanism can be excluded.

(*Keywords: Di-*n*-butylether, 4,4'-dideuterated; Di-*n*-pentylether; Isobutyl-benchrotrene; Methyl-propyl-benchrotrene*)

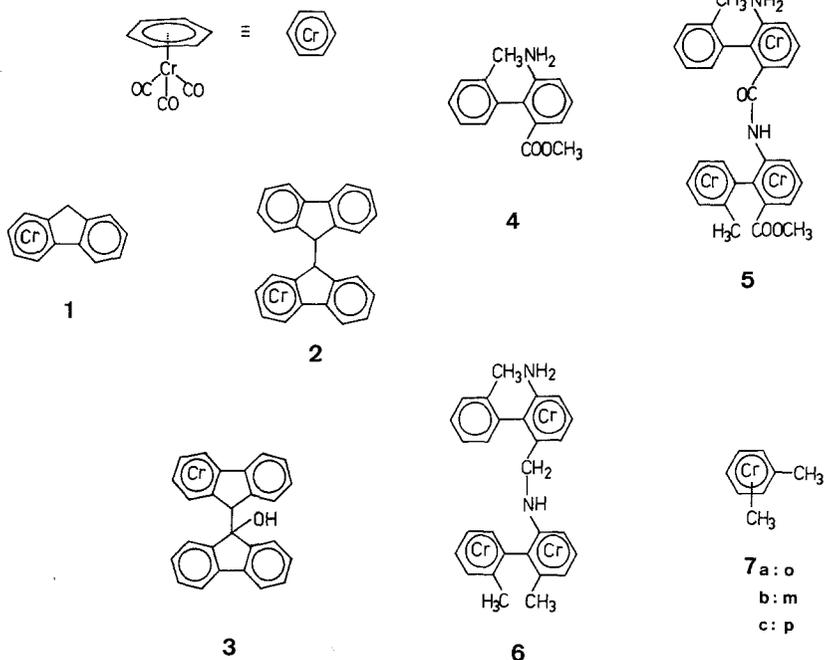
### Einleitung

Die Darstellung von Derivaten des Benzol-tricarbonylchroms (*Benchrotrens*) aus den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern und Aminen mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  verläuft meist glatt<sup>1</sup>. Entsprechende Komplexierungen aromatischer Ketone, Nitroverbindungen und einiger Carbonsäurederivate verlaufen hingegen oft unbefriedigend und mit geringen Ausbeuten<sup>2</sup>. Sehr oft wird dies durch die beim Vorliegen elektronenanziehender Substituenten verringerte *Lewis*-Basizität verursacht; manche Gruppen wie  $\text{COOH}$  oder  $\text{NO}_2$  zersetzen das Kom-

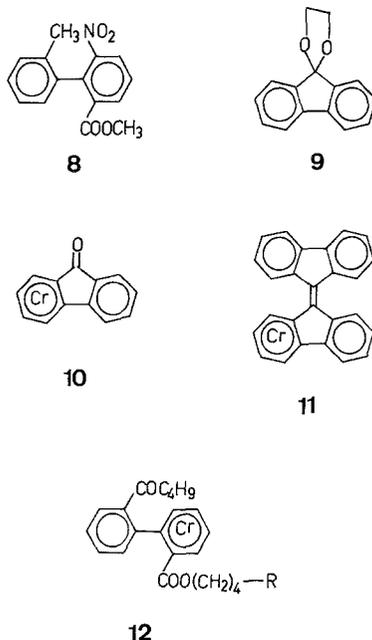
plexierungsreagenz. In jüngster Zeit konnten bemerkenswerte Nebenreaktionen beobachtet werden<sup>3,4</sup>, die der Anlaß zur vorliegenden Untersuchung waren.

### Nebenreaktionen bei der Reaktion von Aromaten mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Di-*n*-butylether-Heptan: Dimethylbenchrotrene

Bei der Reaktion von Fluorenon mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Di-*n*-butylether (*BE*) entstanden neben dem gewünschten Fluorenon- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex die Fluorenderivate **1**, **2** und **3**<sup>3</sup>. 2-Amino-2'-methyl-6-methoxycarbonyl-1,1'-biphenyl (**4**) wurde unter den gleichen Bedingungen durch Reduktion des primär gebildeten Säureamides **5** in ein Produkt der Struktur **6** umgewandelt<sup>4</sup>. Neben den Mono- und Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen von **4** entstand bei dieser Reaktion auch 1,2-Dimethylbenchrotren **7a**, offensichtlich aus *BE*. Im Gegensatz dazu bildete sich bei der Komplexbildung der entsprechenden 2-Nitroverbindung **8** in geringen Mengen 1,4-Dimethylbenchrotren [**7c**, *p*-Xylo]- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Achtstündiges Kochen des Dioxolans **9** von Fluorenon mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in reinem *BE* lieferte ein Gemisch der isomeren Dimethylbenchrotrene (**7a**:**b**:**c** ~ 23:70:7) mit der gleichen Gesamtausbeute wie jene des gewünschten Dioxolan- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes<sup>3</sup>. Schließlich entstanden bei der Umsetzung von Dipensäureanhydrid mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  neben den Produkten **2**, **10**, **11** und **12** gleichfalls Dimethylbenchrotrene **7**<sup>\*</sup>.



\* Anm. während d. Korr.: Kürzlich wurde auch bei der Komplexbildung des Ethylenacetals von 2-Formyl-2'-methoxycarbonyl-1,1'-biphenyl 1,4-Dimethylbenchrotren (**7c**) mit einer Ausb. von 10% (bez. auf das Acetal) erhalten.



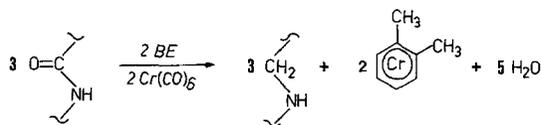
### Katalytische Wirkung von Amidinen

Alle erwähnten experimentellen Befunde wiesen auf eine Bildung der Dimethylbenzochromene aus *BE* hin. Diese Vermutung konnte durch Umsetzung von reinem *BE* mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  bestätigt werden, wobei nach 15stündigem Kochen (unter Ar) Dimethylbenzochromen **7** — wenn auch mit geringen Ausbeuten [0,5 mg mit 1,1 g  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ] isoliert werden konnte. (Wegen der geringen Substanzmenge war eine NMR-spektroskopische Bestimmung der Isomerenverteilung nicht möglich.) Das Massenspektrum war mit jenem einer authentischen Probe von **7a** identisch. Reaktion von *n*-Heptan mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  lieferte auch unter energischen Bedingungen ( $150^\circ$ ) kein Benzochromen.

Die sehr geringe Ausbeute an **7** aus *BE* und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  im Vergleich zu den oben erwähnten Umsetzungen war ein Hinweis auf eine aktive Beteiligung der Liganden **4**, **5** bzw. **9** am Reaktionsverlauf. Dafür sprechen auch die stark erhöhten Ausbeuten an Dimethylbenzochromen bei Zusatz der erwähnten Verbindungen, die Bildung weiterer Nebenprodukte, sowie die Entstehung bestimmter isomerer Dimethylbenzochromene.

Die Reduktion des oben erwähnten Amides **5** zum Amin **6** läßt sich als Bruttoreaktion wie folgt wiedergeben (Schema 1).

## Schema 1



Da — wie erwähnt — bei der Komplexierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Estern keine Nebenreaktionen beobachtet wurden, dürfte die katalytische Wirkung von **5** auf die Säureamidfunktion zurückzuführen sein.

Diesbezügliche Versuche bestätigen diese Vermutung: Dazu wurden jeweils 500 mg eines Amides und 1100 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in einer Mischung aus 30 ml *BE* und 14 ml *n*-Heptan unter Ar 15 Stunden gekocht, wobei in den meisten Fällen 1,4-Dimethylbenchrotren (**7c**) entstand. Die durchwegs gut reproduzierbaren Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1. Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit *BE/Heptan* in Gegenwart von Amidem

Amid	mg 1,4-Dimethylbenchrotren ( <b>7c</b> )	Bemerkungen
Pyrrolidon	30	Nach 20 min tiefrote Lösung: wahrscheinlich Pyrrolidon—Cr-Komplex; sofortige Zersetzung an der Luft. In reinem <i>BE</i> starke Zersetzung, kein <b>7</b> nachweisbar.
Harnstoff*	50	
Pyrrolidon-2-carbonsäure-N-methylamid	10	—
Acetamid	30	—

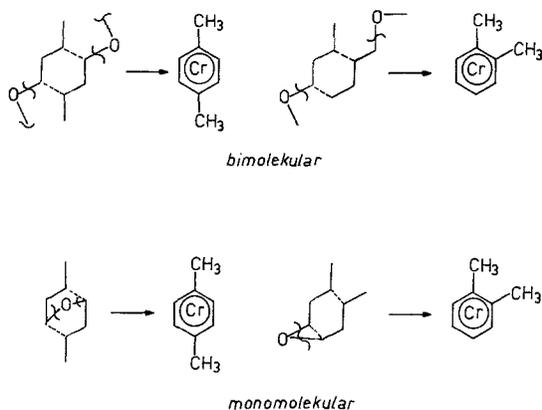
\* In einem Fall entstand bei der Umsetzung in Gegenwart von Harnstoff statt Dimethylbenchrotren 80 mg Benchrotren; dieses Ergebnis ließ sich allerdings nicht reproduzieren. Auch hier waren — wie in allen anderen Fällen — die Lösungsmittel laut rein *GC* rein!

### Zum Mechanismus der Bildung von Dimethylbenchrotren (**7**)

Für die Bildung sowohl von 1,2- als auch 1,4-Dimethylbenchrotren (**7a** und **7c**) kommen die folgenden „Mechanismen“ in Frage, an denen

jeweils im 1. Schritt ein oder zwei Moleküle *BE* beteiligt sind; er ist also bezüglich *BE* mono- oder bimolekular. Anschließende Dehydrierung und Komplexierung führt dann zu den Benchrotrenen, wobei  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  sicherlich an allen Schritten beteiligt ist.

Schema 2



Bei der „bimolekularen“ Reaktion sollte *n*-Butanol entstehen (wobei allerdings noch weitere Reaktionswege der „Butylreste“ möglich sind), während bei der „monomolekularen“ Cyclisierung nur Wasser gebildet wird. Eine gaschromatographische Analyse der Reaktionsmischung aus Harnstoff, *BE*, Heptan und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  zeigte, daß kein Spaltprodukt des *BE* (also auch kein Butanol) vorliegt — Wasser wird durch den verwendeten FID nicht angezeigt. Dies spricht eher für die monomolekulare Cyclisierung. Der in Schema 2 angedeutete Mechanismus kann jedoch das Ergebnis der Reaktion von *BE* mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Gegenwart des Dioxolans **9** nicht erklären, bei dem — wie erwähnt — vorwiegend 1,3-Dimethylbenzotren (**7b**) entsteht. Dies fordert die Beteiligung von drei Molekülen *BE* am Cyclisierungsschritt.

Zur Klärung haben wir an den beiden endständigen Methylgruppen jeweils monodeuterierten *BE* eingesetzt, der glatt durch Umsetzung von 4,4'-Dijod-dibutylether<sup>5</sup> mit Mg und anschließende Behandlung der Bis-Grignard-Verbindung mit  $\text{D}_2\text{O}$  zugänglich war.

Nach 15stündigem Kochen einer Mischung aus  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und Fluorenon-ethylenketal im deuterierten *BE* ließ sich durch DC ein Produkt nachweisen, dessen  $R_f$ -Wert mit jenem von Dimethylbenzotren **7** (**a** + **b** + **c**) übereinstimmte. Die Ausbeute war jedoch im Vergleich zur Reaktion in undeuteriertem *BE* wesentlich geringer (3 mg gegenüber 175 mg bei analogen Ansätzen).

Im (gepulsten) NMR-Spektrum des Produktes tritt bei 2,2 ppm ein scharfes Singulett auf. Bei Vorliegen von *monodeuterierten* Methylgruppen in **7** — wie sie bei einem zu dem in Schema 2 gezeigten analogen Mechanismus zu erwarten wären — hätte wegen der Kopplung der beiden H-Atome mit D ein 1:1:1-Triplett auftreten müssen. Im Bereich um 5 ppm konnten im Untergrund keine „Benchrotrenprotonen“ nachgewiesen werden.

Das Massenspektrum zeigte 2 Peaks bei  $m/e = 244$  und  $245$  mit den Intensitäten 7,8 und 4,7%. Der Molekülpeak von undeuteriertem Dimethylbenchrotren (242) fehlt; dies ist plausibel, da eine Spaltung der C—D-Bindung bei der oxidativen Verknüpfung der Dibutylether-„reste“ auf Grund eines starken Isotopeneffekts gegenüber der Trennung einer C—H-Bindung stark benachteiligt ist. Es liegt also im erwähnten Produkt (3 mg!) eine Mischung von *im Benzolring* di- und trideuteriertem Dimethylbenchrotren (**7 b**?) vor; dies erklärt auch das Fehlen der Benchrotrenprotonen im NMR-Spektrum (siehe oben), da die Kopplung der ein oder zwei Protonen mit den D-Atomen zu einer zusätzlichen Verbreiterung und Intensitätsverminderung der Signale führt, die durch den Computer nicht mehr vom Untergrund „unterschieden“ werden können. Die Position der D-Atome im Kern kann also nicht ermittelt werden.

Somit kommt ein einfacher Mechanismus — wie im Schema 2 angedeutet — nicht in Frage, und auch die wesentlich schlechtere Ausbeute an **7** bei der Verwendung von deuteriertem *BE* kann nicht erklärt werden. Eine allfällige katalytische Wirkung des in käuflichem *BE* enthaltenen Stabilisators (Di-*tert*-butyl-methylphenol) konnte ausgeschlossen werden, da bei der Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (und Fluorenon-ethylenketal) in einer Mischung aus deuteriertem und undeuteriertem *BE* nur undeuteriertes **7 b** entstand.

### Dehydrierende Cyclisierung anderer Ether

Die Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in zu *BE* homologen Ethern sollte nach den Ergebnissen beim *BE* gleichfalls zu entsprechend substituierten Benchrotrenen führen.

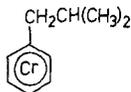
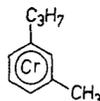
Bei Verwendung von Di-*n*-propylether (unter Einsatz verschiedener „Katalysatoren“) konnte das erwartete Benchrotren nicht nachgewiesen werden.

Aus Di-*n*-pentyl-ether entstand bei der Umsetzung mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  bereits ohne Zusatz eines „Katalysators“ ein gelbes Produkt der Masse 270 (neben einem grünen, paramagnetischen, dessen Struktur bisher nicht geklärt werden konnte). Zusatz des Dioxolans **9** lieferte das gleiche Ergebnis. Das Molgewicht von 270 entspricht jenem der (erwar-

teten) Benchrotrene mit insgesamt 4 C-Atomen in den Seitenketten; in Analogie zu den Ergebnissen mit *BE* schienen 1,3-Diethyl-, 1-Methyl-3-propyl- oder Butyl-benchrotren plausibel.

Das Fragmentierungsverhalten (Abspaltung eines Bruchstückes der Masse 42 im MS) ließ das Vorliegen von Butyl-benchrotren als wahrscheinlich erscheinen. Das (gepulste) 100 MHz-NMR-Spektrum zeigt ein unaufgelöstes Signal bei 0,9 ppm (entsprechend aliphatischen Methylgruppen), ein Dublett bei 2,16 ppm, welches teilweise ein scharfes Singulett verdeckt sowie das Multiplett der Benchrotrenprotonen im Bereich um 5,26 ppm. Demnach scheint es sich bei dem fraglichen Produkt um ein Gemisch aus viel Isobutyl- und wenig 1-Methyl-3-(?)-propyl-benchrotren **13** und **14** zu handeln.

Bei der Reaktion von Di-*n*-hexyl-ether (auch in Mischung mit *n*-Heptan) mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  entstanden schließlich viele — zum Teil lichtempfindliche — Produkte, die sich nicht auftrennen ließen, und von denen keines identifiziert werden konnte.

**13****14**

### Zusammenfassung und Ausblick

Die bisherigen Untersuchungen führten zu keiner Klärung des Mechanismus der Bildung von Dimethylbenchrotrenen aus *BE* und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (bzw. homologer Benchrotrene aus homologen Ethern), sondern nur zu den ersten Hinweisen — wie etwa auf eine primäre Spaltung der Ether und anschließende dehydrierende Cyclisierung der Bruchstücke. Sie lieferten aber Beiträge zum Verständnis der Reduktion bestimmter funktioneller Gruppen im genannten System.

Die katalytische Wirkung von Benchrotrenen bei der selektiven Hydrierung konjugierter Doppelbindungen<sup>6</sup> und der Cyclisierung von Alkinen zu Benzolderivaten<sup>7</sup> ist bekannt. Dehydrierende Cyclisierung (mit oder ohne Katalyse) ist eine wichtige Reaktion der Petrochemie, wobei aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen Olefine und Benzolderivate entstehen<sup>8</sup>.

Weitere Untersuchungen über die dehydrierende Cyclisierung von Ethern zu Benchrotrenen unter dem Einfluß von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  — vor allem unter Einbeziehung weiterer Ether und selektiver Markierung bestimmter Stellen im Molekül — sind geplant.

### Dank

Der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 3574) danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung.  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM-360 und Varian XL-100-15. MS: Varian MAT CH-7. Präparative Schichtchrom.: Kieselgel HF<sub>254</sub> (Merck), 0,75 mm. GC: Carlo-Erba Fractovap 2100; Säule SE-30, 25 m, Durchmesser 0,3 mm; Phasenfilm 0,4  $\mu$ .

Alle Umsetzungen mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  wurden unter Argon ausgeführt. Die Reinigung der Verbindungen durch präparative Schicht- oder Säulen-chromatographie erfolgte — wenn nicht anders angegeben — an Kieselgel in Benzol. Alle verwendeten Lösungsmittel und Ether wurden durch GC auf Reinheit überprüft.

#### *Komplexierung von 2-Methyl-2'-methoxycarbonyl-6'-nitro-1,1'-biphenyl (8) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ : 1,2-Dimethylbenzotren (7a)*

1,08 g (4 mmol) **8** wurden mit 2,20 g (10 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 45 ml Di-*n*-butylether (*BE*) 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen von *BE* am Rotavapor (bei 10 Torr) wurde der Rückstand in Benzol gelöst, filtriert und der Abdampfückstand (500 mg) durch präparative Schichtchrom. aufgetrennt, wobei man zwei Produkte rein erhielt:

1. *1,2-Dimethylbenzotren (7a)*; 10 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 87—89 °C;  $R_f$  0,65. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,15$  (s, 6 H), 5,2 ppm (breites s, 4 H).  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CrO}_3$  (242,2). MS ( $m/e$ ): 242.

2.  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex von **8**; 15 mg gelbes, halbfestes Produkt;  $R_f$  0,41. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,15$  (s, leicht aufgespalten, 3 H), 4,8—5,8 (m, 3 H), 7,4 ppm (m, 4 H).  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{CrNO}_7$  (407,3). MS ( $m/e$ ): 407.

#### *Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Di-*n*-butylether (BE) in Gegenwart von Säureamiden — Allgemeine Vorschrift (vgl. Tab. 1)*

1,10 g (5 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  wurden in einer Mischung aus 30 ml *BE* und 15 ml *n*-Heptan in Gegenwart von 500 mg des Amides 15 h unter Rückfluß gerührt. Nach Kühlen wurde filtriert und das Lösungsmittelgemisch im Vak. eingedampft, wobei sich nach Kühlen Kristalle von *1,4-Dimethylbenzotren (7c)* abschieden. Schmp. 96—97 °C. Für die jeweiligen Ausb. vgl. Tab. 1. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,20$  (s, 6 H) und 5,25 ppm (s, 4 H).  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CrO}_3$  (242,2). MS ( $m/e$ ): 242.

#### *4,4'-Bis-deutero-di-*n*-butylether*

12,0 g (0,5 mol) Mg-Späne wurden mit 50 ml absol. Ether überschichtet und unter Rühren 10,0 g 4,4'-Dijod-dibutylether<sup>5</sup> (0,027 mol) in 10 ml absol. Ether zugesetzt. Nach Zugabe eines Jodkristalls und leichtem Erwärmen setzte die Reaktion ein, worauf allmählich 50,0 g (0,13 mol) Dijod-butylether in 30 ml Ether zugetropft wurden. Hierauf wurde noch 1 h unter Rückfluß gerührt. Dann wurde die gekühlte Reaktionsmischung durch langsames Zutropfen von 7,2 ml  $\text{D}_2\text{O}$  (0,4 mol) unter gutem Rühren zersetzt. Es wurde vom Niederschlag abzentrifugiert und mit 100 ml Ether ausgekocht. Die vereinigten Etherlösungen wurden getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) im Vak. eingedampft und über eine Drehbandkolonne (1 m, 1 Tropfen pro 10 sec) bei 142 °C und 760 Torr fraktioniert. Ausb. 12,8 g (62% d. Th.).  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{D}_2\text{O}$  (132,2). MS ( $m/e$ ): 132.

*Umsetzung von Bis-deutero-dibutylether mit Cr(CO)<sub>6</sub> in Gegenwart des Dioxolans 9*

Eine Mischung aus 40 ml deuteriertem BE, 20 ml *n*-Heptan, 1,10 g (0,5 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> und 200 mg (0,9 mmol) **9**<sup>3</sup> wurde 20 h unter Rückfluß gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vak. abgedampft, der Rückstand mit 20 ml Benzol kurz erwärmt und der Abdampfückstand des Filtrates durch präparative Schichtchrom. aufgetrennt. (Kieselgel; Benzol-Petrolether, 3:1), wobei man ≈ 2 mg gelbes Produkt erhielt. NMR (100 MHz, gepulst; CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,20 ppm (s, 6 H); um 5 ppm sind keine Benchtrenprotonen nachweisbar. C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>D<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub> (244,2). MS (*m/e*): 244 (7,76%) und 245 (4,7%).

*Reaktion von Di-n-pentylether mit Cr(CO)<sub>6</sub>: Isobutylbenchtren (13) und Methylpropyl-benchtren (14)*

50 ml Di-*n*-pentylether wurden mit 500 mg Cr(CO)<sub>6</sub> 12 h unter Rückfluß gekocht. Die grüne Lösung haben wir gekühlt, filtriert, das Lösungsmittel bei 0,01 Torr abdestilliert und den Rückstand (300 mg) durch Säulenchrom. (an 30 g Kieselgel in Benzol) aufgetrennt, wobei man drei Fraktionen erhielt:

1. Spuren einer blauen Substanz vom *R<sub>f</sub>* 0,9.

2. 25 mg eines grünen Feststoffes vom *R<sub>f</sub>* 0,79. Er ist paramagnetisch, und daher sind im NMR-Spektrum keine Signale zu erkennen.

3. 20 mg einer gelben, halbfesten Substanz. NMR (100 MHz, gepulst; CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,16 (d), 2,18 (s), 5,26 (m) und 0,9 ppm (breit, nicht aufgelöst). MS (*m/e*): 270. Demnach liegt wahrscheinlich ein Gemisch von **13** und **14** [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>CrO<sub>3</sub> (270,3)] vor.

### Literatur

- <sup>1</sup> Siehe u. a. B. Nicholls und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. (London) **1959**, 551; E. O. Fischer und N. Kriebitzsch, Z. Naturforsch. **15 b**, 465 (1960); H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966); J. Paul und K. Schlögl, Mh. Chem. **102**, 788 (1971); G. Jaouen und A. Meyer, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 4667 (1975). Für eine Sammlung von Darstellungsmethoden siehe vor allem: Organometallic Compounds (M. Dub, Hrsg.); Bd. I und 1. Supplement, 69 bzw. 109. 2. Aufl. New York: Springer. 1966 bzw. 1975.
- <sup>2</sup> Siehe u. a.: Organometallic Compounds (*loc. cit.*) sowie G. Brule und J.-Y. LeBihan, C. R. Acad. Sci. Paris **274**, 1218 (1972).
- <sup>3</sup> K. Schlögl und R. Schölm, Mh. Chem. **109**, 1227 (1978).
- <sup>4</sup> O. Hofer, K. Schlögl und R. Schölm, Mh. Chem. **110**, 437 (1979).
- <sup>5</sup> E. P. Taylor, J. Chem. Soc. (London) **1952**, 144.
- <sup>6</sup> M. Cais, E. N. Frankel und A. Rejoan, Tetrahedron Lett. **1968**, 1919.
- <sup>7</sup> M. F. Farona, Chem. Commun. **1974**, 246.
- <sup>8</sup> F. Asinger, Einführung in die Petrochemie. Berlin: Akademie-Verlag. 1959.