

Modelluntersuchungen zur Simulierung von LIS. II.¹ 2-, 3- und 7-substituierte 1-Indanone

Einfluß der Substituenten auf die Lanthanidenposition nach dem Einfach- bzw. Zweifach-Koordinationsmodell

Otmar Hofer*

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

(Eingegangen 3. Juli 1978. Angenommen 10. Oktober 1978)

Model Calculations on LIS. II.¹ 2-, 3- and 7-Substituted Indanones. Influence of the Substituents on the Lanthanide Position Using the One Site or Two Site Model for Coordination to the Carbonyl Group

The space close to the coordination site of 1-indanone is modified systematically by placing alkyl groups of different bulkiness on C-2, C-3 and C-7, resp. The ¹H-LIS for the compounds are interpreted using the one site and two site model for carbonyl. Precautionary measures are discussed for both models to give reliable results in the calculation.

(*Keywords: Carbonyl compounds, LIS-models; Lanthanide induced shifts*)

Einleitung

Zur rechnerischen Simulierung von Lanthaniden-Induzierten Verschiebungen (LIS) benötigt man Kenntnis über den mittleren Aufenthaltsort des Ln(III)-Ions innerhalb des gebildeten Komplexes²⁻⁴. Dann kann man, unter Benutzung der *McConnell-Robertson*-Gleichung⁵ für das Feld eines Punktdipols, die von Ln(III) induzierten Verschiebungen der NMR-Resonanzsignale mit den berechneten vergleichen; als magnetische Hauptachse wird die Verbindungslinie Ln(III)—Koordinationszentrum angenommen^{2,6}.

Die Bestimmung der Lanthanidenposition wird üblicherweise mit einem Computerprogramm durch Testen aller möglichen Anordnungen

* Herrn Prof. O. E. Polansky mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Substrat—Lanthanid im Vergleich mit den experimentellen Daten durchgeführt.

Der einfachste Fall ist eine 1:1-Kombination Substrat—Lanthanid, wobei für die Lanthanidenposition ein singulärer Punkt gesucht wird, bei dem berechnete und gemessene *LIS*-Daten optimal übereinstimmen. Die Raumkoordinaten und ein Korrelationsfaktor (der geometrische Faktor der *McConnell-Robertson*-Beziehung ist proportional den *LIS*) — zusammen vier Parameter — müssen bestimmt werden. Dieses Einfach-Koordinationsmodell soll im folgenden Text kurz *OSM* (nach dem engl. *One Site Model*) genannt werden.

In jüngster Zeit wurde nun ein Modell zur Simulierung der *LIS* bei *Ln(III)*Koordination am Carbonyl-O vorgeschlagen^{7,8}, bei dem an beiden freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs Koordination angenommen wird; die Population der beiden möglichen Lanthanidenpositionen richtet sich dabei nach sterischen Gegebenheiten. Bei diesem Zweifach-Koordinationsmodell (*Two Side Model; TSM*) gibt es *a priori* 2×3 unbekannte Raumparameter + 1 Populationsfaktor + 1 Korrelationsfaktor, also zusammen acht unbekannte Größen in der Berechnung. Eine Rechnung dieser Art erfordert demnach mindestens acht *LIS* von Kernen deren Position im Substratmolekül bekannt ist; jede konformationelle Möglichkeit bringt ja weitere Unbekannte in die Rechnung. Oft hat man aber weniger *LIS*-Werte zur Verfügung; man ist daher bestrebt, die Zahl der offenen Parameter durch sinnvolle Annahmen bezüglich der Lanthanidenposition zu senken.

In dieser Arbeit soll bei einer Reihe von Modellverbindungen, in der das koordinierende C=O verschieden stark räumlich abgeschirmt ist, das *OSM* und *TSM* erprobt werden. Dabei soll auch untersucht werden, inwieweit Parameter für beide Modelle gegenüber der Raumbeanspruchung der Substituenten unempfindlich sind und daher als allgemein brauchbare Parameter genutzt werden könnten, ohne daß die Qualität der Simulierung entscheidend leidet.

Methodik

Für Rechnungen nach dem einfachen *OSM* wurde das Computer Programm PDIGM⁹ herangezogen. Als Maß für die Qualität der Simulierung wurde der kristallographische *R*-Faktor¹⁰ verwendet. Die Lanthanidenposition wird durch Polarkoordinaten charakterisiert: d = Distanz Koordinationszentrum—*Ln(III)*, ρ = Winkel Verlängerung C¹—O, O—L = Supplement zum Bindungswinkel C¹—O—L und φ = Torsionswinkel C²—C¹—O—L als Maß, wie weit *L* aus der C—CO—C-Ebene $\equiv x, z$ -Ebene herausgedreht ist (Abb. 1 a).

Die Lanthanidenposition im *TSM* sind analog charakterisiert (Abb. 1 b). Es wurde ein eigenes Rechenprogramm entwickelt, das eine Optimierung aller acht möglichen Variablen ermöglicht.

Es werden die geometrischen Faktoren aus der *McConnell-Robertson*-

Beziehung für L^1 und L^2 berechnet (d_1, ρ_1, φ_1 und d_2, ρ_2, φ_2 werden innerhalb gewünschter Grenzen in beliebigen Inkrementen komplett durchvariiert), diese entsprechend der gerade getesteten Population gemischt, dann noch der optimale Korrelationsfaktor an allen zur Verfügung stehenden Protonen nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates bestimmt. Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen LIS wird wieder durch den R -Faktor ausgedrückt.

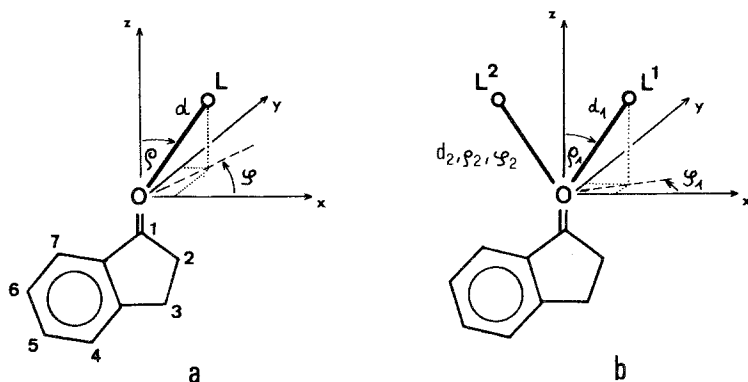


Abb. 1. Zur Definition der $Ln(III)$ -Positionsparameter für das *One-Site-Modell* (OSM; a) und das *Two-Site-Modell* (TSM; b)

Ergebnisse und Diskussion

Die Lanthanidenposition

In Tab. 1 sind die LIS-Werte für **1**–**10** verzeichnet. Ein einfacher Vergleich der LIS-Daten der einzelnen Derivate zeigt schon einige interessante Tatsachen auf:

Tabelle 1. LIS-Werte für Verbindungen **1**–**11** [in Hz; $Eu(dpm)_3$; auf $L_0:S_0 = 1:1$ extrapoliert; $CDCl_3$ (5% TMS); $S_0 = 0,3\text{--}0,4 \text{ mol dm}^{-3}$]

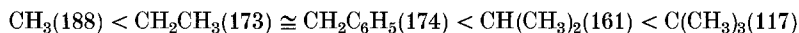
Verb.	Nr.	LIS [Hz] für 1H in Position							
		C-2	C-2	C-3	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
1-Indanon	1	367	367	157	157	81	70	81	260
2-Methyl-	2	—	374	149	164	81	36	53	188
2-Ethyl-	3	—	376	149	164	81	31	55	173
2-Benzyl-	4	—	373	150	169	79	23	52	174
2-Isopropyl-	5	—	383	150	168	81	21	47	161
2-tert-Butyl-	6	—	373	147	160	88	0	34	117
2,2-Dimethyl-	7	—	—	157	157	81	13	51	143
2-Methyl-2-benzyl	8	—	—	154	166	81	26	48	142
3-Methyl-	9	360	360	—	157	82	74	82	263
3-Isopropyl-	10	363	363	—	153	83	65	78	263
7-Methyl-	11	350	350	142	142	88	70	79	—

Innerhalb der Reihe Indanon (**1**) und der 3-subst. Indanone **9** und **10** bleiben die *LIS* der einzelnen korrespondierenden Protonen praktisch gleich; d. h., das Lanthanidion [bzw. $\text{Eu}(\text{dpm})_3$] befindet sich so weit weg von den C-3 Substituenten, so daß beim Übergang von Wasserstoff zu Methyl zu Isopropyl keine Störung der Lanthanidenposition feststellbar ist.

Da die beiden H an C-2 auch in **9** und **10** gleichen *LIS*-Wert ergeben, wird offensichtlich die weitgehende Planarität des Cyclopentenanteils durch die Alkylsubstituenten nicht gestört. Auch die Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ zeigten sich von 2- oder 3-Substitution praktisch unabhängig.

Anders verhalten sich die *LIS* korrespondierender Protonen in der Reihe der 2-substituierten Indanone. Hier bieten sich besonders die aromatischen Protonen als Monitorsignale für eine Verlagerung des Lanthanidenions mit wachsender Raumbeanspruchung der Substituenten an (Tab. 1).

Für **2** bis **6** ergibt sich die Reihe (in Klammer jeweils der *LIS*-Wert für H—C-7, der wegen der Nähe zum Koordinationszentrum besonders groß und daher genau ist):



Daß Ethyl und Benzyl einen vergleichbaren Effekt haben, ist nicht verwunderlich, da die dem Koordinationszentrum naheliegende CH_2 -Einheit in beiden gleich ist.

Die beiden 2,2-Disubstituierten **7** und **8** liegen mit 143 und 142 Hz zwischen dem einfach Isopropyl- und *tert*-Butyl-Substituierten.

Die beiden Protonen am C-3 geben bei den unsymmetrisch C-2-Substituierten etwas verschiedene *LIS*, der Unterschied ist zwar nicht sehr groß, zeigt aber eindeutig an, daß die mittlere(n) Lanthanidenposition(en) nicht in der Molekülebene liegen.

Die Ergebnisse der rechnerischen Simulierung der *LIS*-Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Einfachkoordinations-(One Site)-Modell

Die *R*-Faktoren für das *OSM* zeigen eine sehr gute Übereinstimmung von experimentellen und gerechneten *LIS* an ($R = 2,5\text{—}4,3\%$).

Die Distanzen Koordinationszentrum—Eu(III) liegen für alle untersuchten Verbindungen bei $2,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$, für ρ wird allgemein $30 \pm 10^\circ$ errechnet; die φ sind für Indanon und die 3-subst. $70 \pm 10^\circ$, für 7-Methyl 0° , für die 2-monosubst. $110 \pm 10^\circ$ und für die 2,2-disubst. 180° . Der *Ln*(III) Schwerpunkt wird demnach entlang eines Kreises verschoben, der durch $d = 2,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$ und $\rho = 30 \pm 10^\circ$ (siehe Abb. 1 a)

Table 2. Ergebnisse der Simulierung der experimentellen LIS nach verschiedenen Rechenmodellen

Verb.	Nr.	R-Faktoren und (Populationsverteilung ^a)			
		OSM ^b	TSM, nach Modus ^b		
		<i>d</i> 2,5—3,5 Å ρ 0—180° φ 0—360°	I 2,5—3,5 Å 55° 0° und 180°	II 2,6—3,4 Å 5—55° —30—(+30)° u. 150—210°	III 3,1 Å 30° 0° und 180°
1-Indanon	1	2,7	12	3,2 (0,8)	4,4 (0,87)
7-Alkyliert <i>Me</i>	11	2,5	11	3,7 (1,0)	7,6 (1,0)
3-Alkyliert <i>Me</i>	9	3,5	17	3,3 (0,8)	4,7 (0,9)
<i>Isopr.</i>	10	3,3	12	2,3 (0,8)	5,5 (0,9)
2-Alkyliert <i>Me</i>	2	2,9	34	1,7 (0,5)	3,9 (0,5)
<i>Et</i>	3	3,8	14	2,2 (0,6)	4,0 (0,5)
<i>Bz</i>	4	3,2	16	2,6 (0,5)	5,4 (0,45)
<i>Isopr</i>	5	3,2	15	1,8 (0,5)	3,8 (0,4)
<i>tert-Bu</i>	6	4,3	23	3,2 (0,4)	5,9 (0,3)
2,2-Dialkyliert <i>Me, Me</i>	7	3,2	31	1,8 (0,4)	3,2 (0,4)
<i>Me, Bz</i>	8	3,4	28	1,9 (0,4)	4,3 (0,4)

^a Angegeben ist der Molenbruch x_1 von L^1 (Abb. 1; x_2 für L^2 ist $1 - x_1$).

^b Innerhalb der für d , ρ und φ angegebenen Grenzen wurden sämtliche Variationen durchgerechnet; x_1 wurde in allen Fällen zwischen 0,0 und 1,0 variiert.

bestimmt wird. „Bindungslänge“ und „Bindungswinkel“ der O----Ln(III)-Bindung werden also von den raumbeanspruchenden Substituenten am C-2 nicht wesentlich beeinträchtigt, sehr wohl jedoch der „Torsionswinkel“ — in perfekter Analogie zu den üblichen Verhältnissen bei chemischen Bindungen. In der gewählten Darstellung (Abb. 1a) läge die 2-Alkylgruppe zum Betrachter, das Eu(*dpm*)₃ steht dann vom Betrachter weg; Alkyl und Eu(*dpm*)₃ sind in allen untersuchten Fällen möglichst weit auseinander.

Zweifachkoordinations-(Two Site)-Modell

Im OSM wurden den Parametern *a priori* keinerlei Einschränkungen auferlegt; beim TSM ist das wegen der großen Anzahl der

benötigten Parameter angebracht. In τ wird, entsprechend der Position der freien Elektronenpaare in Formaldehyd¹², für ρ 55° , für φ 0° bzw. 180° gewählt, d wird zwischen 2,5 und 3,5 Å variiert. Die Ergebnisse dieser Konzeption sind in Tab. 2 unter *TSM*-Modus I eingetragen. Die Übereinstimmung Rechnung — Experiment ist sehr schlecht und R ist durchwegs über der Toleranzgrenze von 10%.

Aus sterischen Gründen ist ρ sicher $< 55^\circ$ und für φ muß, entsprechend einem Herausdrängen der $Ln(III)$ -Position aus der Molekülebene, eine Abweichung bis zu 30° vom idealen Platz in der Ebene (0° bzw. 180° ; siehe Abb. 1b) ins Kalkül gezogen werden.

In Tab. 2, *TSM*-II sind die Ergebnisse für die Variationen $\rho_{1,2}$ 5 bis 55° , φ_1 —30 bis $+30^\circ$, φ_2 150 bis 210° und $d_{1,2}$ 2,6 bis 3,4 Å zusammengefaßt. Bei Inkrementen von 10° , bzw. 0,1 Å und Populationen von 0 bis 100% L^1 , in Inkrementen von 10%, gibt das $(6 \times 7 \times 9)^2 \times 11 = 1571724$ Variationen. Bei dieser Rechnung (*TSM*-Modus II) erhält man wieder sehr gute R -Faktoren. Die erhaltenen Populationen verdienen besondere Beachtung:

In der 7-Methylverbindung **11** ist das $Eu(III)$ 100% *anti* zum C-7-*Me*; in Indanon und den 3-subst. 80% *anti* und 20% *syn* zu C-7-H; für die 2-substituierten Indanone verlagert sich die Populationsverteilung bis zu 40% *anti* (60% *syn*) für das *tert-Bu*-Derivat (**6**).

Versuche zur Reduktion der freien Parameter im *TSM*

Für die Berechnung der *LIS* von Ketoverbindungen, in denen nur wenige relativ zur Carbonylgruppe fixe Protonen vorhanden sind, ist es von Interesse, die Parameter des *TSM* möglichst drastisch einzuengen, aber dennoch ein gewisses Maß an Zuverlässigkeit für die Rechnung zu erhalten. Um den Einfluß der individuellen Parameter d , ρ und φ gegeneinander abzuwägen wurden Rechnungen durchgeführt, wo jeweils zwei dieser Parameter fix gehalten wurden und nur einer variiert wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 für einige repräsentative Verbindungen dargestellt.

d zeigt bei 3,0 bis 3,4 Å wenig Einfluß auf die Qualität der Simulierung (R -Faktor), mit einem flachen Minimum bei 3,1 Å. φ scheint keinen sehr großen Einfluß zu haben (flacher Verlauf im Bereich der Molekülebene). Lediglich ρ ist empfindlich und gibt steile Minima zwischen 20 und 40° ; als mittlerer Wert ist etwa 30° anzunehmen.

Mit den Werten $d = 3,1$ Å, $\rho = 30^\circ$ und $\varphi = 0^\circ$ (180°) für L^1 (L^2) wurde bei frei variiert Population eine Rechnung durchgeführt; Ergebnisse siehe Tab. 2 *TSM*-Modus III. Die R -Faktoren sind noch zufriedenstellend (3,2—5,9%), die gefundenen Populationen unterscheiden sich nicht sehr von denen der vollständigen Berechnung.

Sollte aus Datenmangel eine umfassende Rechnung nicht möglich sein, so sind bei Ketonen diese Werte für die Ln(III)-Position in den entsprechenden Berechnungen zu empfehlen.

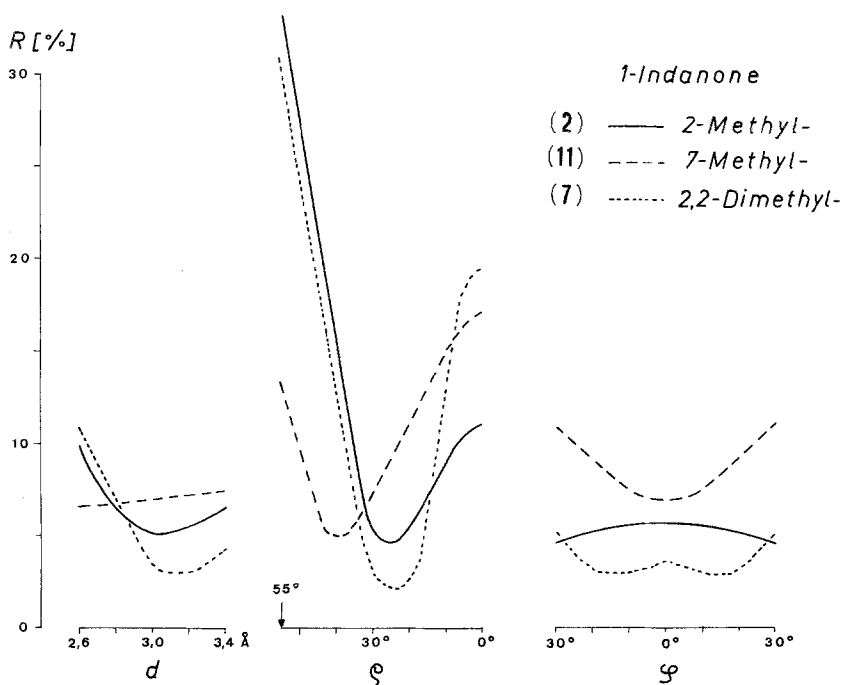


Abb. 2. Auswirkung der einzelnen Parameter auf den R -Faktor im *Two-Site-Modell* (*TSM*) für **2**, **11** und **7**: d variiert ($\rho = 30^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ bzw. 180°), ρ variiert ($d = 3,1 \text{ \AA}$, $\varphi = 0^\circ$ bzw. 180°); φ um $\pm 30^\circ$ aus der Molekülebene 0° bzw. 180° variiert ($d = 3,1 \text{ \AA}$, $\rho = 30^\circ$)

Gegenüberstellung OSM — TSM

Beide Modelle sind in der Lage die beobachteten LIS adäquat zu beschreiben. Beide Modelle sind als Annäherung an die äußerst komplexen Vorgänge der Chelatbildung in Lösung zu betrachten^{13,14}. Im OSM werden die magnetischen Eigenschaften einer Vielzahl möglicher Komplexisomerer¹⁴ im Mittel von *einem* Feld beschrieben¹⁵, beim TSM von *zwei* Feldern, die einer getrennten Berücksichtigung der beiden freien Elektronenpaare entsprechen^{7,8}.

In Lit^{7,8} wird auf Grund der Daten aus Lanthaniden-Verbreiterungs-Reagentien geschlossen, daß das OSM inadäquat sei. In ⁷ wird jedoch eine Verbindung als Basis herangezogen, die nur zwei verschiedene ¹H-LIS-Daten

liefert (Methyl-*tert*-butyl-*keton*); in diesem Fall müssen unzulässige Einschränkungen der freien Parameter getroffen werden. In ⁸ [¹H-, ¹³C-*LIS* und *Ln*(III)-induzierte Verbreiterungen] wurde auch für das *OSM* eine gute *LIS*-Simulierung erreicht; die dabei gefundene Yb(III)-Position wurde dann ident der Gd(III)-Position für die Simulierung der Verbreiterungen eingesetzt. Dabei war dann eine von fünf meßbaren Verbreiterungen unrichtig; es handelt sich um das α zur Ketofunktion und *syn* zu Gd(III) stehende Proton. Schon ein Abrücken der *Ln*(III)-Position innerhalb der üblich gefundenen Fehlergrenzen (für $d \pm 0,2 \text{ \AA}$, für ρ und $\varphi \pm 10^\circ$) genügt, um eine durchwegs gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Verbreiterungen zu geben [bei kleinen Distanzen ¹H zu *Ln*(III) ist die d^{-6} Funktion besonders fehlerempfindlich]. Die Ergebnisse in Lit.^{7,8} sind demnach keineswegs als scharfe Beweise für die Unzulässigkeit der *OSM*-Methode zu werten.

Für das *TSM* spricht hauptsächlich, daß es der chemischen Anschauung bezüglich der beiden freien e-Paare entgegenkommt. Man muß sich allerdings darüber im Klaren sein, daß weder das *OSM* noch das *TSM* eine „wahrheitsgetreue“ physikalische Beschreibung der Komplexbildungsvorgänge in Lösung darstellen können. Eine *de facto* unendliche Anzahl möglicher Komplexisomere^{13–15} wird im *OSM* mit einer, im *TSM* mit zwei *Ln*(III) Positionen angenähert. Eine gering bessere Simulierung der *LIS* mit dem *TSM* (Tab. 2, *TSM*-II gegenüber *OSM*) wird allerdings durch eine Verdoppelung der freien Parameter erkauft. Der *R*-Faktor-Signifikanz-Test¹⁰, der ein objektives Abwägen von Arbeitshypothesen bietet, wird beim *TSM* meist überhaupt unmöglich gemacht.

Besonderes Interesse haben Ergebnisse der *LIS*-Methode für die Konformationsanalyse in Lösung, wobei ein Teil der Protonen im Substrat fix sein soll und für das Festlegen des Dipolfeldes dient; wenn das Feld bekannt ist, kann für den Rest des Moleküls aus den *LIS*-Daten die Position der fraglichen Atome im Raum bestimmt werden. *OSM* und *TSM* sollten, falls genügend *LIS* zur Eichung des Dipolfeldes verwendet wurden, grundsätzlich keine stark differierenden Resultate liefern, da ja die verwendete Funktion⁵ keine „Sprünge“ macht und daher eine Extrapolation von gut beschriebenen *LIS* auf solche unbekannter Raumpositionen zulässig ist, wie auch immer das verwendete Dipolfeld im Detail aussehen sollte.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, wie weit Ergebnisse der Konformationsanalyse vom gewählten Rechenmodell abhängig, bzw. unabhängig, sind.

Dank

Der Autor dankt Herrn Dr. A. Meyer¹⁶ (Universität Rennes, Frankreich) für Proben von **5**, **6**, **8** und **10**, Herrn Prof. Dr. K. Schlögl und Herrn Prof. Dr. H. Falk für die Förderung dieser Untersuchungen und anregende Diskussionen.

Die Rechnungen wurden am Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien (CDC Cyber 73) durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Verbindungen wurden vor dem Einsatz mittels präparativer Dünnschichtchromatographie gereinigt [Kieselgel HF₂₅₄ („Merck“), Benzol]. Die Messungen wurden mit Einwaagen von 30–40 mg in 0,6 ml CDCl₃ (TMS) auf einem Varian-EM 360-Kernresonanzspektrometer durchgeführt. Es wurde 5–6 mal Tris(dipivalomethanato)europium(III) in kleinen Portionen zugesetzt [etwa bis zu einem Konzentrationsverhältnis Substrat:Reagens = $S_0:L_0 = 1:0,5$]. Graphische Extrapolation auf das Verhältnis $S_0:L_0 = 1:1$ ergab die in Tab. 1 angegebenen LIS-Werte.

Literatur

- 1 Als I. gilt: *O. Hofer, H. Griengl und P. Nowak*, Mh. Chem. **109**, 21 (1978).
- 2 *J. D. Roberts, G. E. Hawkes, J. Husar, A. W. Roberts und D. W. Roberts*, Tetrahedron **30**, 1833 (1974).
- 3 *M. R. Willcott III und R. E. Davis*, Science **190**, 850 (1975).
- 4 *O. Hofer*, Topics in Stereochem., Vol. **9**, S. 111 (*N. L. Allinger und E. L. Eliel*, Hrsg.). New York: Interscience, 1976.
- 5 *H. M. McConnell und R. E. Robertson*, J. Chem. Phys. **29**, 1361 (1958).
- 6 a) *G. E. Hawkes, D. Leibfritz, D. W. Roberts und J. D. Roberts*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1659 (1973); b) *H. L. Ammon, P. H. Mazzocchi, W. J. Kopecky, jr., H. J. Tamburin und P. H. Watts, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1968 (1973).
- 7 *R. E. Lenkinski und J. Reuben*, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 4065 (1976).
- 8 *B. H. S. Liénard und A. J. Thomson*, J. C. S. Perkin II, **1390**, 1977.
- 9 *M. R. Willcott III, R. E. Lenkinski und R. E. Davis*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1742 (1972).
- 10 *R. E. Davis und M. R. Willcott III*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1744 (1972).
- 11 *I. Armilage, G. Dunsmore, L. D. Hall und A. G. Marshall*, Chem. Commun. **1971**, 1281.
- 12 *W. H. Flygare und V. W. Weiss*, J. Chem. Phys. **45**, 2785 (1966).
- 13 *B. L. Shapiro und M. D. Johnston, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8185 (1975).
- 14 Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents (*R. A. Siever*, Hrsg.). New York: Academic Press, 1973. a) *R. B. Lewis und E. Wenkert*, S. 99; b) *W. DeW. Horrocks, jr., J. P. Sipe III und D. Sudnick*, S. 53.
- 15 *W. DeW. Horrocks, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3022 (1974).
- 16 a) *G. Jaouen, A. Meyer und G. Simonneaux*, Chem. Commun. **1975**, 813; b) *G. Jaouen und A. Meyer*, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 4667 (1975).