

## ZUM VERHALTEN VON STEROIDIIDENEN GEGENÜBER $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ <sup>1</sup>

H. HUGL und E. ZBIRAL

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

(Received in Germany 13 October 1972; Received in the UK for publication 31 October 1972)

**Zusammenfassung**—Die Umsetzung von 7-Dehydrocholesterinbenzoat mit dem Titelreagens führt bei  $-20^\circ$  zu 50% 1, 3 $\beta$ -Benzoyloxy-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -diazidocholest-7-en-6-on, und zu 25% 2, 3 $\beta$ -Benzoyloxy-5 $\alpha$ -azidocholest-7-en-6-on. Unter den gleichen Bedingungen setzt sich 3,5-Cholestadien zu 3 $\alpha$ ,6 $\beta$ -Diazidocholest-4-en, 3 (40%) und zu 4, dem 6 $\beta$ -Azidocholest-4-en-3-on (6%) um. Die eindeutige Strukturzuordnung von 1–4 erfolgte auf spektroskopischem Wege.

**Abstract**—The reaction of 7-dehydrocholesterylbenzoate with the title reagent at a temperature of  $-20^\circ$  yields 50% 1, 3 $\beta$ -benzoyloxy-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -diazidocholest-7-en-6-one, and 25% 2, 3 $\beta$ -benzoyloxy-5 $\alpha$ -azidocholest-7-en-6-one. Under the same conditions 3,5-cholestadiene yields 3 $\alpha$ ,6 $\beta$ -diazidocholest-4-ene (40%; 3) and 6 $\beta$ -azidocholest-4-en-3-one (6%; 4). The structure elucidation of the compounds 1–4 is supported by spectroscopy.

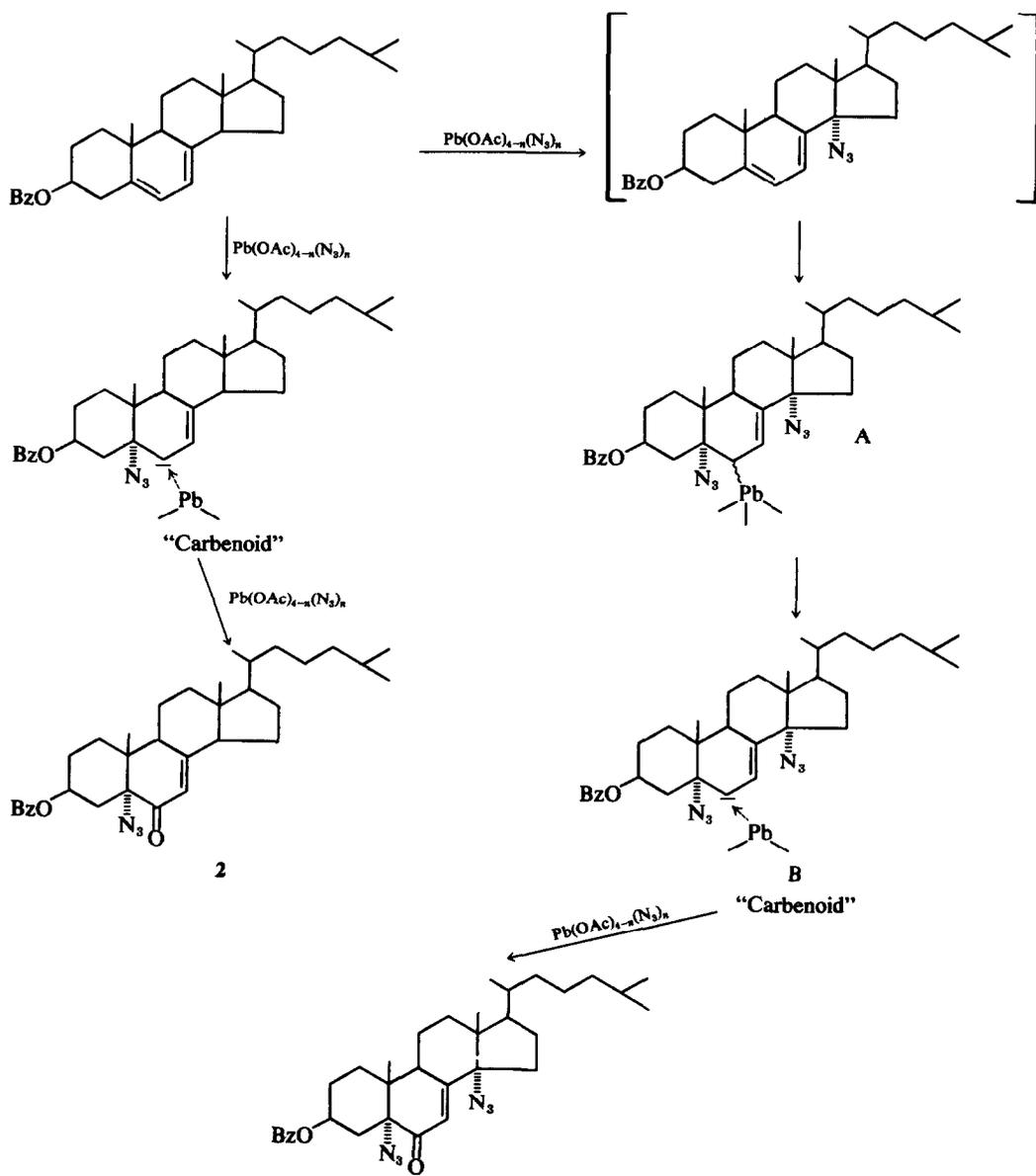
In einer Reihe von Arbeiten wurde über das Verhalten von Monoolefinen,<sup>2,3</sup> im Speziellen auch Steroidmonoolefinen,<sup>2,4–6</sup> gegenüber dem Titelreagens berichtet. Konjugierte Diene wurden bisher noch keiner Umsetzung mit Blei-IV-acetat-azid unterworfen. Wir nahmen daher als erste Vertreter aus der Reihe konformationell definierter konjugierter Diene einerseits das zum Vitamin D in Beziehung stehende 7-Dehydrocholesterinbenzoat als homoannulares Dien und andererseits das heteroannulare Cholestadien-3,5 in unser Untersuchungsprogramm auf. Als definierte Reaktionsprodukte der Umsetzung von 7-Dehydrocholesterinbenzoat mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  isolierten wir in einer Ausbeute von 50% 1, das 3 $\beta$ -Benzoyloxy-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -diazidocholest-7-en-6-on und zu ca 25% 2, das 3 $\beta$ -Benzoyloxy-5 $\alpha$ -azidocholest-7-en-6-on, welches allerdings immer 1 als Begleiter enthielt. Die Struktur der beiden Verbindungen folgt eindeutig aus Analysen, IR- und NMR-Spektren.

Sowohl das IR-Spektrum von 1 als auch das von 2 weisen sich erwartungsgemäss durch Ester-carbonylbanden bei  $1710\text{ cm}^{-1}$ , eine Frequenz bei  $1675\text{ cm}^{-1}$  (konjugierte C=O Gruppierung) und eine solche bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  als Merkmal für eine C-C-Doppelbindung aus. Weiters scheint natürlich eine starke Bande für Azid bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  mit entsprechend abgestufter Intensität für beide Verbindungen auf. Im NMR-Spektrum der Verbindung 1 liegt die 18- $\text{CH}_3$ -Gruppe bei  $\delta = 0.76$  und die 19- $\text{CH}_3$ -Gruppe bei  $\delta = 1.08$ . Das äquatoriale Proton an C-4 liegt bei  $\delta = 2.60$  ( $J_{\text{gem}} = 14\text{ Hz}$ ,  $J_{\text{H}-3-\text{H}-4} = 6\text{ Hz}$ ), bereits deutlich abgehoben vom Signalhaufen der übrigen Steroidgerüstprotonen.

Als besonders aufschlussreich bei der Aufklärung der Struktur von 1 erwies sich ein Vergleichsspek-

trum von 3 $\beta$ -Acetoxycholest-7-en-6-on. Durch die beiden Azidgruppen in 1 werden die beiden Methylgruppen C-18 und C-19 gegenüber dieser Vergleichssubstanz um beinahe den gleichen Betrag verschoben, was als Beweis für die 14 $\alpha$ -Position des einen Azids sowie als weiterer Beleg für die 5 $\alpha$ -Position des zweiten Azids angesehen werden kann. Die dabei auftretenden Inkremente für die den Methylgruppen trans-diaxial gegenüberliegenden Azidgruppen entsprechen den von Snatzke beobachteten Werten.<sup>8</sup> Während im Spektrum des 3 $\beta$ -Acetoxycholest-7-en-6-on das Vinylproton an C-7 als Pseudotriplett ausgebildet ist (Aufspaltung durch H-9 und H-14), fehlt im Spektrum von 1 für H-7 die Aufspaltung durch H-14. In 1 liegt das Vinylproton H-7 bei  $\delta = 4.92$  (d,  $J = 3\text{ Hz}$ ). Mittels Doppelresonanz konnte belegt werden, dass diese Aufspaltung durch Fernkopplung mit H-9 zustandekommt.

Das NMR-Spektrum der Verbindung 2 unterscheidet sich von dem der voran beschriebenen Verbindung 1 nur wenig. Da die Verschiebung der C-18-Methylgruppe durch das 14 $\alpha$ -Azid wegfällt, liegt das Signal dieser  $\text{CH}_3$ -Gruppe fast so wie das entsprechende Signal im 3 $\beta$ -Acetoxycholest-7-en-6-on bei  $\delta = 0.62$ . Das Vinylproton von C-7 erscheint als schmales Multiplett (Fernaufspaltung auch durch H-14) bei  $\delta = 5.77$ . Diese unmittelbare Umwandlung des Diensystems von 7-Dehydrocholesterinbenzoat in 1 weist gewisse Gemeinsamkeiten mit früheren Resultaten insofern auf, als sowohl die Transformation einer Doppelbindung in eine  $\alpha$ -Azidocarbonylanordnung<sup>9</sup> als auch die Substitution durch eine Azidgruppe in Allylposition<sup>4</sup> beobachtet wurde. Different zu einem früheren Ergebnis hingegen—zur typischen Umwandlung



1  
SCHEMA 1

von  $\Delta^5$ -Steroiden in ihre Secoformen<sup>5</sup> – erweist es sich insofern, als diese Fragmentierungsreaktion hier ausbleibt. Dass **2** kaum als eine Vorstufe von **1** zu betrachten ist, folgt daraus, dass verschiedenste Ketosteroiden wie z. B. Testosteron, Cholestan-3-on oder 3 $\beta$ -Acetoxycholest-6-on durch  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  überhaupt nicht angegriffen werden.<sup>9</sup> Als ein mögliche Interpretation für die Bildung von **1**,

welches gleichzeitig als Alternative zu einem früher angeführten<sup>2</sup> betrachtet werden kann, schlagen wir Schema 1 vor.

Dementsprechend kann man sich die Bildung von **1** als in zwei Etappen ablaufend vorstellen. Zunächst kommt es zur Einführung einer Azidgruppe in die Allylposition C-14, wobei ausser Betracht gestellt bleibe, in welcher Weise diese erfolgt.\* Anschliessend kommt es zur Transformation der C5-C6-Doppelbindung in die  $\alpha$ -Azido-carbonylanordnung. Die offensichtlich konkurrierend ablaufende Bildung von **2** liesse sich dann als

\*vgl. dazu die Interpretation zu Entstehung von 7- $\alpha$ -Azidosteroiden aus  $\Delta^5$ -Steroiden<sup>4</sup> oder die erst jüngst beschriebene Darstellung von 1-bzw. 3-Azidopinen.<sup>1</sup>

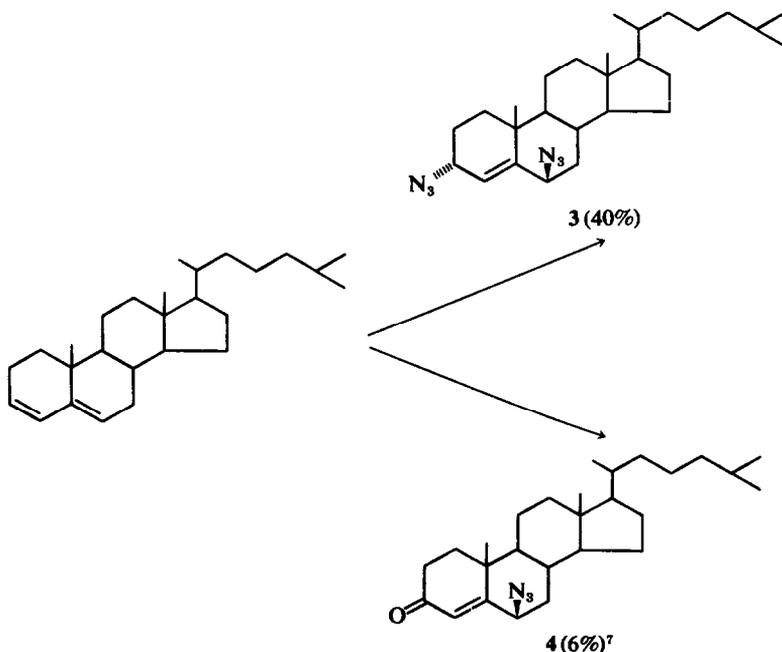
unmittelbare Umwandlung der C5-C6-Doppelbindung in das Azidoketon deuten.

Die Resultate sind durchaus mit anderen Reaktionen vergleichbar, wonach in  $\Delta^{5,7}$ -Steroiddienen bevorzugt die C5-C6-Doppelbindung angegriffen wird.<sup>10</sup> Die  $\alpha$ -Position der Azidgruppe am C5 ist korrelierbar mit der Position des positiv polarisierten Partners ( $\text{X}^+$ ) bei einer polar ablaufenden Additionsreaktion von  $\text{X}^{\delta(+)}\text{Y}^{\delta(-)}$  an diese Doppelbindung, wobei zu beachten ist, dass bekanntlich die stereoelektronische Kontrolle einer solchen Reaktion den Anti-Markownikoff'schen Ablauf derselben erzwingt. Die "Carbenoidzwischenstufe" B käme dabei unmittelbar aus einer 1,1-Eliminierung einer primär zu erwartenden Vorstufe A zustande. Hiezu wäre noch anzumerken, dass gerade die in den letzten Jahren bekannt gewordenen Carben-Me-Komplexe<sup>11-14</sup> die Formulierung der Carbenoidzwischenstation B unterstützen. Der neuerliche Angriff von weiterem Oxydationsmittel an dem "Sextett"-Kohlenstoff C-6 unter Ausbildung der Carbonylfunktion ist dann als abschließende Phase des Reaktionsgeschehens selbstverständlich zu erwarten.

Auch für die Darstellung anderer, schon früher beschriebener  $\alpha$ -Azidosteroidketone durch Umsatz entsprechender Steroidolefine mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ <sup>6</sup> lässt sich der eben formulierte Mechanismus anwenden. Auch dort ist jeweils die  $\alpha$ -Position der Azidgruppe korrelierbar mit der Position des positiv polarisierten Partners ( $\text{X}^+$ ) bei einer polar ablaufenden Additionsreaktion von  $\text{X}^{\delta(+)}\text{Y}^{\delta(-)}$  an die jeweilige Doppelbindung.

Als weiteres Steroiddienen brachten wir das 3,5-Cholestadien mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$  zur Umsetzung. Wir isolierten in einer Ausbeute von 40% 3, das 3 $\alpha$ ,6 $\beta$ -Diazidocholest-4-en-3-on, sowie in geringer Ausbeute das Azidosteroidketon 4, das 6 $\beta$ -Azidocholest-4-en-3-on. Eindeutige Konstitution und Konfiguration von 3 folgen aus der Analyse eines 100 MHz-NMR-Spektrums in Kombination mit einem Doppelresonanzversuch. Das vinyliche Proton C4 präsentiert sich als Dublett ( $J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 5 \text{ Hz}$ ) bei  $\delta = 5.67$ . Das damit koppelnde äquatoriale Proton von C3 scheint selbst als Multipllett mit einer Halbwertsbreite von 8 Hz bei  $\delta = 3.96$  auf. Das zweite äquatoriale Proton von C6 zeigt sich als Multipllett bei  $\delta = 4.15$  mit einer Halbwertsbreite von 7 Hz. Die relativ geringe Halbwertsbreite beider Multipllette sowie das Fehlen jeglicher Dublettmuster mit grösserer Kopplung zwischen dem Vinylproton am C4 und dem Proton am C3 entspricht nur einer äquatorialen Anordnung des letzteren. Sie entspricht genau derjenigen, welche beim 3 $\alpha$ -Azidocholest-4-en-3-on beobachtet wurde.<sup>9</sup> Bei Bestrahlung des Dubletts ( $\delta = 5.67$ ) erfuhr das Multipllett bei  $\delta = 3.96$  eine Vereinfachung und zudem die erwartete Verringerung seiner Halbwertsbreite ( $W_{1/2} = 8 \text{ Hz} \rightarrow W_{1/2} = 6.5 \text{ Hz}$ ).

Die Struktur von 4 ergibt sich aus IR- und 100 MHz NMR-Spektrum. Im IR scheint sowohl die erwartete Frequenz für eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte CO-Gruppe bei  $-1675 \text{ cm}^{-1}$  als auch diejenige für die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung auf. Selbstverständlich gibt sich die Azidgruppe bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Das NMR-Spektrum weist sich durch ein Singlett



SCHEMA 2

für das Vinylproton ( $\delta = 5.80$ ) aus. Dass die Azidgruppe am C6 axiale Orientierung aufweist, folgt aus dem Fehlen einer Fernkopplung zwischen einem axialen Proton am C6 und dem vinylischen Proton am C4. Im Falle einer äquatorialen Anordnung der Azidgruppe am C6 müsste ein axialer C6-Wasserstoff sich durch eine Kopplung von etwa 2 Hz mit dem vinylischen Proton zu erkennen geben.\* Zudem müsste sich ein solcher Wasserstoff durch eine starke trans-Kopplung mit dem  $7\alpha$ -H-Nachbarn ausweisen. Das tatsächlich beobachtete Triplettoid bei  $\delta = 4.17$  ( $W_{1/2} = 7$  Hz) weist jedoch eindeutig auf ein äquatoriales Proton an C6 hin, welches gegenüber seiner beiden kopplenden Nachbarn an C7 vergleichbare Diederwinkel aufweist.

Bemerkenswert erscheint die zu 3 führende *trans*-1,4-Anlagerung der beiden Azidgruppen an das konjugierte Dien. Fukui prognostiziert nämlich für konjugierte Diene nach der Frontier-orbital-Methode sowohl unter polaren als auch radikalischen Reaktionsbedingungen eine *cis*-1,4-Addition<sup>15</sup> und weist in diesem Zusammenhang auf Cyclohexadien-1,3 und Cyclopentadien hin, bei welchen die postulierte *cis*-1,4-Addition realisiert erscheint.<sup>16, 17</sup>

Obwohl eine konkrete Deutung unseres Ergebnisses zur Zeit noch verfrüht ist, erscheint uns doch der Hinweis auf ein mögliches konzertiertes Reaktionsgeschehen angebracht, bei welchem nach primärer Kontaktnahme des Reagens mit der  $\alpha$ -Seite des Substrats der Eintritt der zweiten Azidgruppe von der  $\beta$ -Seite am C6 erzwungen wird. Die Anwesenheit von Pb während der Reaktion fordert zudem Vorsicht selbst wenn mechanistische Analogbilder gefunden werden sollten. Zur Entstehung von 4 können augenblicklich ebenso noch keine Vorstellungen entwickelt werden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Perkin-Elmer Infracord 237 in Methylenchlorid, die der NMR-Spektren mit dem Varian HA-100-Spektrometer in Deuteriochloroform. Die optischen Drehungen wurden mit einem Polarimeter 141 der Fa. Perkin-Elmer, wenn nicht anders vermerkt, in Methylenchlorid aufgenommen.

Für die Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel HF<sub>254</sub> nach Stahl (Merck) verwendet. Die Markierung erfolgte, wenn möglich, mittels UV-Licht oder durch Besprühen mit einer 2%igen Lösung von Cer (IV)-Sulfat in 2n-Schwefelsäure und Erhitzen auf einer Heizplatte.

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel mit einer Korngröße 0.05–0.2 mm (Merck) verwendet. Methylenchlorid wurde mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> absolutiert; Bleitetraacetat über KOH getrocknet und unter Lichtausschluss aufbewahrt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Eine Lösung von 0.003 Mol Steroiddien und 0.048 Mol (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub><sup>18</sup> in 500 ml

abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei –20° innerhalb einer Stunde mit einer Lösung von 0.012 Mol Pb(OAc)<sub>4</sub> in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Nach Beendigung der Zugabe liess man innerhalb von 15 Stunden das heterogene rotbraune Reaktionsgemisch unter Rühren auf 20° erwärmen. Dann wurde mit Wasser und gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung behandelt. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum bei R. T. wurde der Rückstand, wenn nicht anders beschrieben, über Kieselgel (100 g pro Gramm Substanz) mit einer Stufensäule<sup>4</sup> chromatographiert.

**3 $\beta$ -Benzoyloxy-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ -diazidocholest-7-en-6-on (1).** Der grösste Teil wurde vor der Säulentrennung durch Kristallisation mit Petroläther abgetrennt. Nach der Säulentrennung mit Petroläther: Aceton = 9:1 ist der andere Teil immer noch vermengt mit 2. Durch fraktionierte Kristallisation ist eine weitere Auftrennung möglich. 50%, Schmp. 218–223° aus Petroläther-Aceton,  $[\alpha]_D^{20} = +153^\circ$  ( $c = 0.11$ ) in CHCl<sub>3</sub>; IR: 2100 cm<sup>-1</sup> (Azid), 1710 cm<sup>-1</sup> (Estercarbonyl), 1675 cm<sup>-1</sup> (Carbonyl) 1610 cm<sup>-1</sup> (Azidoketon),<sup>6</sup> 1600 cm<sup>-1</sup> (Doppelbindung). [C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> Ber: C, 69.65; H, 7.85; N, 14.30. Gef: C, 70.12; H, 7.97; N, 12.71%]; NMR: 18-CH<sub>3</sub>  $\delta = 0.76$ , 19-CH<sub>3</sub>  $\delta = 1.08$  H-4 äquatorial  $\delta = 2.60$  ( $J_{\text{gem}} = 14$  Hz,  $J_{\text{H-3,H-4}} = 6$  Hz), H-7  $\delta = 5.92$  ( $J = 3$  Hz, d).

**3 $\beta$ -Benzoyloxy-5 $\alpha$ -azidocholest-7-en-6-on (2).** 25% nach Säulentrennung mit Petroläther: Aceton = 9:1. Konnte nie völlig von Verbindung 1 gereinigt werden; IR: 2100 cm<sup>-1</sup> (Azid), 1710 cm<sup>-1</sup> (Estercarbonyl) 1675 cm<sup>-1</sup> (Carbonyl), 1610 cm<sup>-1</sup> (Azidoketon),<sup>6</sup> 1600 cm<sup>-1</sup> (Doppelbindung); C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>; NMR: 18-CH<sub>3</sub>  $\delta = 0.62$ , 19-CH<sub>3</sub>  $\delta = 1.06$ , H-7  $\delta = 5.77$  ( $W_{1/2} = 5.5$  Hz), H-3  $\delta = 5.32$  (m).

Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Petroläther: Aceton = 9:1) zeigt unter 2 ( $R_f = 0.45$ ) auch noch weitere Produkte bei  $R_f = 0.09$ ; 0.20 und 0.25.

**3 $\alpha$ ,6 $\beta$ -Diazidocholest-4-en (3).** 40% nach Säulentrennung mit Petroläther: Aceton = 25:1 als Laufmittel. Schmp.: 117–119° aus Äthanol  $[\alpha]_D^{20} = +217^\circ$  ( $c = 0.1$ ); IR: 2095 cm<sup>-1</sup> (Azid), 1600 cm<sup>-1</sup> (Doppelbindung); [C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub> Ber: C, 71.70; H, 9.73; N, 18.80. Gef: C, 71.80; H, 9.70; N, 18.40%]; NMR: 18-CH<sub>3</sub>  $\delta = 0.72$ , 19-CH<sub>3</sub>  $\delta = 1.21$ , H-3 äquatorial  $\delta = 3.96$  ( $W_{1/2} = 8$  Hz), H-6 äquatorial  $\delta = 4.15$  ( $W_{1/2} = 7$  Hz), H-4 äquatorial  $\delta = 5.67$  (d, 5 Hz).

Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Petroläther: Aceton = 25:1) zeigt neben 3 ( $R_f = 0.55$ ) auch noch weitere Produkte bei  $R_f = 0.45$ ; 0.38; 0.22 und 0.18. Bei der Substanz mit  $R_f = 0.22$  handelt es sich um 4. Massenspektrum:  $m/e = 438$  (M<sup>+</sup>-14, 3%),  $m/e = 423$  (M<sup>+</sup>-29, 10%),  $m/e = 410$  (M<sup>+</sup>-42, 70%),  $m/e = 409$  (M<sup>+</sup>-43, 50%),  $m/e = 396, 395, 394$  (100%)  $m/e = 366$  (M<sup>+</sup>-86, 100%).

**6 $\beta$ -Azidocholest-4-en-3-on (4).**<sup>7</sup> 6% nach Säulentrennung mit Petroläther: Aceton 25:1 als Laufmittel.  $[\alpha]_D^{18} = +25^\circ$  ( $c = 0.25$ ), nicht kristallisiert; IR: 2100 cm<sup>-1</sup> (Azid), 1675 cm<sup>-1</sup> (Carbonyl), 1610 cm<sup>-1</sup> (Doppelbindung); NMR: 18-CH<sub>3</sub>  $\delta = 0.73$ , 19-CH<sub>3</sub>  $\delta = 1.36$ , H-6 äquat.  $\delta = 4.17$  ( $W_{1/2} = 7$  Hz), H-4  $\delta = 5.80$  (s).

**Danksagungen**—Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der CIBA-GEIGY AG, Basel, zu Dank verpflichtet.

Ebenso sei dem "Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich", Liebiggasse 5, A-1090 Wien, für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

\*vgl. dazu andere 3-Keto- $\Delta^4$ -Steroide ohne axialen Substituenten an C6 sowie lit. cit. 7 und 19.

Für Aufnahme und Interpretation der 100-MHz-Spektren, sowie die Durchführung der Doppelresonanzversuche, sei Herrn Dr. G. Schulz (SANDOZ Wien) herzlich gedankt.

## LITERATUR

<sup>1</sup>gilt als 10. Mitteilung über *Transferreaktionen mit Hilfe von*  $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ ; 9. Mitteilung, A. Stütz, E. Zbiral, *Liebigs Ann.* 1972 im Druck.

<sup>2</sup>E. Zbiral, *Synthesis* 6, 285–302 (1972).

<sup>3</sup>E. Zbiral und A. Stutz, *Mh. Chem.* 1972 im Druck.

<sup>4</sup>K. Kischka und E. Zbiral, *Tetrahedron* 26, 1417 (1970).

<sup>5</sup>E. Zbiral, G. Nestler und K. Kischka, *Ibid.* 26, 1427 (1970).

<sup>6</sup>E. Zbiral und G. Nestler, *Ibid.* 27, 2293 (1971).

<sup>7</sup>K. Ponsold und D. Eichhorn, *Z. Chem.* 8, 2, 59 (1968); H. Kasch, Diplomarbeit, Universität Jena (1967).

<sup>8</sup>G. Snatzke und A. Veithen, *Liebigs Ann.* 703, 159–175 (1967).

<sup>9</sup>H. Hugl, Diss. Univ. Wien (1972).

<sup>10</sup>L. F. Fieser und M. Fieser, *Steroide* S. 105. Verlag Chemie (1961).

<sup>11</sup>G. Köbrich, *Angew. Chem.* 1, 15 (1967); *Ibid.* 12, 557 (1972).

<sup>12</sup>U. Schöllkopf und H. Frasnelli, *Ibid.* Int. Ed. 9 (4) 301 (1970); *Ibid.* 14, 679 (1972).

<sup>13</sup>E. O. Fischer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 38, 367 (1971).

<sup>14</sup>H. Schlosser und G. Heinz, *Angew. Chem.* 20, 781 (1969).

<sup>15</sup>K. Fukui, *Tetrahedron Letters* 2427, (1965); *Bull. Chem. Soc. Japan* 39, 2116 (1966); *Ibid.* 40, 2018 (1967).

<sup>16</sup>W. G. Young, H. K. Hall und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4338 (1956).

<sup>17</sup>G. S. Hammond and J. Warkentin, *Ibid.* 83, 2554 (1961).

<sup>18</sup>S. S. Washburne and W. R. Peterson, Jr. *J. Organomet. Chem.* 33, 153 (1971).

<sup>19</sup>K. Ponsold und G. Schubert, *J. prakt. Chem.* 311, 445 (1969).