

Stabile Radikalanionen von Aromaten: Strahlenchemische Erzeugung in Gegenwart von Natrium-dihydrido- bis(2-methoxyethoxy)aluminat

Nikola Getoff^a, Matthias W. Haenel^b, Knut Hildenbrand^c, Udo-Burckhard Richter^b
and Sonja Solar^a

^a Institut für Theoretische Chemie und Strahlenchemie der Universität, Währingerstraße 38,
A-1090 Wien, Österreich

^b Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

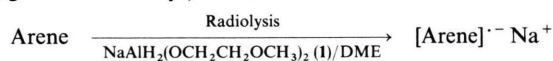
^c Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Z. Naturforsch. **45a**, 157–160 (1990); received November 14, 1989

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. mult. Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

*Stable Radical Anions of Arenes: Radiation-Induced Generation in the Presence
of Sodium Dihydrido-bis(2-methoxyethoxy)aluminate*

Arenes are reduced at room temperature to their very long-lived radical anions by exposing the solution of the arene and $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (**1**) in dimethoxyethane (DME) to an ionizing radiation (electrons, gamma- or X-rays) for few minutes:



Thereby **1** is acting as a scavenger for the solvent counter ions which are produced concomitantly to solvated electrons by the radiolysis. The method is very convenient for the ESR and UV–VIS spectroscopy of aromatic radical anions.

Key words: Radical anions of arenes, radiation-induced generation, ESR-spectroscopy.

Die Reduktion von Aromaten zu ihren Radikalanionen wird meist mit Alkalimetallen oder elektrochemisch durchgeführt [1]. Von Naphthalin und anderen polycyclischen Aromaten lassen sich die Radikalanionen auch durch Elektronen-Transfer-Reaktion (ET) [2] mit stark basischen Alkalimetall-Verbindungen wie Butyllithium [3] und Trimethylsilylnatrium [4] sowie durch photosensibilisierte ET-Reaktion [2] mit Phenyllithium [5] erzeugen. Mit Alkalimetallamiden [6], -alkoholaten [6], -thiolaten [7] und -tetrahydroaluminaten [8] können nur noch polycyclische Aromaten mit niedrigem Reduktionspotential wie Anthracen, Perylen u.a. partiell reduziert werden, wobei Radikalanionen bei Raumtemp., wenn überhaupt, nur in sehr langsamen Reaktionen über mehrere Tage gebildet werden [9]. Dagegen führt die Photolyse in Gegenwart von Alkalimetalltetrahydroaluminat (photosensibilisierter ET [2]) auch mit Naphthalin zum Radikalanion [8 a, c].

Radikalanionen lassen sich auch durch Radiolyse (Elektronen-, Gamma- oder Röntgen-Strahlung) erzeugen, indem durch Bestrahlung von Lösungsmitteln (SH) wie z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethoxyethan (DME) solvatisierte Elektronen (e_s^-) bzw. „Geminates“ ($\text{SH}^+ \cdot e^-$) entstehen, die mit dem gelösten aromatischen Substrat reagieren [10]. Da aber bei dem Radiolyse-Prozeß neben neutralen Radikalen und e_s^- auch Lösungsmittelgegenionen (SH^+ und $\text{SH}(\text{H}^+)$, (1) und (2), siehe unten) gebildet werden, sind die derart erzeugten Radikalanionen aufgrund der schnellen Neutralisationsreaktion bei Raumtemp. nur sehr kurzlebig ($\tau < 10 \mu\text{s}$) und können daher nur durch Pulsradiolyse [11] oder bei sehr tiefer Temperatur eingefroren in eine feste Matrix [12] studiert werden. Durch zugesetzte Alkalimetalltetrahydroaluminat (LiAlH_4 , NaAlH_4), die als „Fänger“ für die Lösungsmittelgegenionen SH^+ bzw. $\text{SH}(\text{H}^+)$ dienen ((4) und (5), siehe unten), nimmt die Ausbeute und Lebensdauer von e_s^- und infolgedessen auch der daraus gebildeten Radikalanionen stark zu [13]. So konnten zwar durch ^{60}Co - γ -Bestrahlung von Anthracen mit LiAlH_4 in THF [13 a] sowie von Stilben mit

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Getoff oder Prof. Dr. M. W. Haenel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr.

0932-0784 / 90 / 0200-0157 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

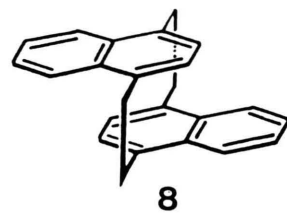
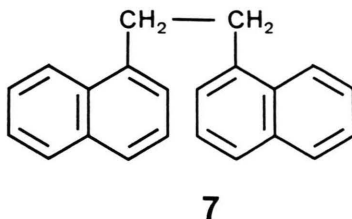
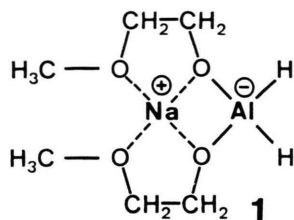


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



NaAlH_4 in THF [13 c] Lösungen der Radikalanionen erzeugt werden, aber im Falle von Biphenyl, Naphthalin und Pyren wurden farbige, luftempfindliche Lösungen erhalten, die jedoch keine ESR-Signale aufwiesen [13 a].

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur strahleninduzierten C-C-Bindungsspaltung in 1,2-Diarylethanen [14] fanden wir mit Natrium-dihydrido-bis(2-methoxyethoxy)aluminat (**1**) [15, 16] und DME ein geeignetes Abfangreagenz/Lösungsmittel-System, das eine einfache strahlenchemische Erzeugung aromatischer Radikalanionen gestattet: Lösungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe (10^{-3} bis 10^{-5} M) zusammen mit **1** (1 M) in DME zeigten nach kurzzeitiger Bestrahlung (0.5 bis einige min) mit einer ^{60}Co - γ -Quelle (Dosisleistung $20.5 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$) [17] oder mit Röntgenstrahlung ähnlicher Dosisleistung intensive, gut aufgelöste ESR-Spektren [18]. Die Hyperfeinaufspaltungen der so erhaltenen Spektren der Radikalanionen von Biphenyl (**2**), Naphthalin (**3**), 1-Methylnaphthalin (**4**), Anthracen (**5**) und Pyren (**6**) waren in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [19], die nach Reduktion dieser Aromaten mit Alkalimetallen erhalten worden waren.

Wie Abb. 1 für das Naphthalin-Radikalanion zeigt, nimmt die ESR-Signalintensität mit steigender Bestrahlungsdosis zu. Demnach erfolgt die Reduktion zum Radikalanion eindeutig durch strahleninduzierte Reaktionen. Für die Registrierung von ESR-Spektren geeignete Radikalanionen-Konzentrationen lassen sich somit nicht nur durch die Vorgabe der Konzentration des Aromaten, sondern auch durch die absorbierte Strahlendosis einstellen. Bei der strahlenchemischen Reduktion von Naphthalin (**3**) mit **1** in THF anstelle von DME konnten nach der ^{60}Co - γ -Bestrahlung keine ESR-Signale festgestellt werden. Dies entspricht den früheren Befunden bei Verwendung von Lithiumtetrahydroaluminat in THF [13 a].

Um die Anwendbarkeit der strahleninduzierten Reduktion weiter zu prüfen, wurden 1,2-Di(1-naphthyl)ethan **7** und anti-[2.2](1,4)Naphthalinophan **8** ausge-

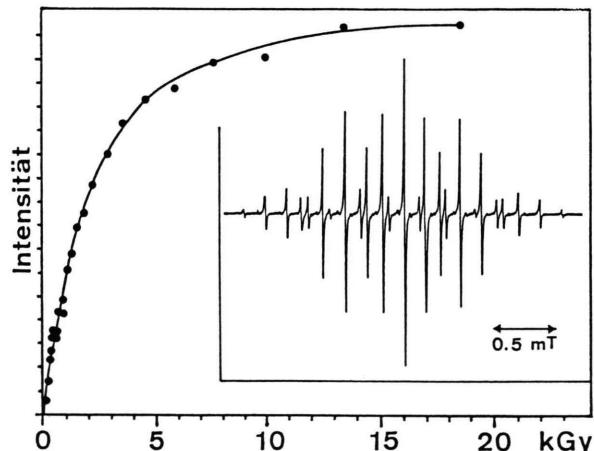


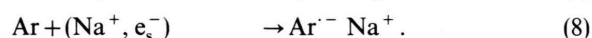
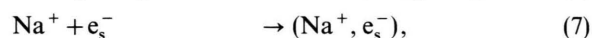
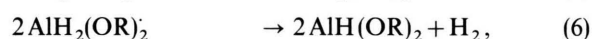
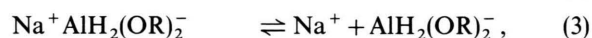
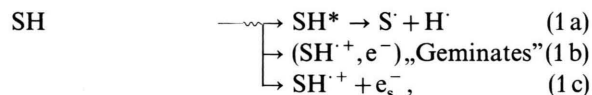
Abb. 1. ESR-Signalintensität (willkürliche Einheiten) des Naphthalin-Radikalanions in Abhängigkeit von der Strahlendosis [17] (ca. 10^{-3} M Naphthalin (**3**) und 1 M $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (**1**) in DME, Raumtemp.). – *Einschub*: ESR-Spektrum des Naphthalin-Radikalanions, erhalten mit ^{60}Co - γ -Strahlung (Dosis: 0.7 kGy; Gegenion: Na^+ ; Lösungsmittel: 1 M **1** in DME; Raumtemp.).

wählt. Von beiden Verbindungen waren nach Reduktion mit Alkalimetallen bei Raumtemp. nicht ihre Radikalanionen erhalten worden, sondern die ESR-Spektren zeigten die Radikalanionen von 1-Methylnaphthalin (**4**) [19f, 20] bzw. 1,4-Dimethylnaphthalin [19e, 21], die offenbar durch Spaltung der Ethano-Brücken und Protonierung durch Lösungsmittel entstehen. Mit Alkalimetallen konnten die Radikalanionen von **7** [19f] und **8** [19e, f] nur bei Reduktion unterhalb 200 K erhalten werden. Während (**8**) $^- \text{K}^+$ in DME bei 183–203 K ein linienreiches „scharfes“ ESR-Spektrum aufweist, das mit Hilfe von ENDOR-Spektren zugeordnet und mit einer schnellen Austauschgeschwindigkeit ($>10^8 \text{ sec}^{-1}$) des Elektrons zwischen beiden Naphthalin-Einheiten interpretiert werden konnte [19e, f], sind die ESR-Spektren von (**7**) $^- \text{K}^+$ in DME zwischen 204 und 243 K sehr komplex und enthalten sowohl scharfe als auch sehr breite Linienkomponenten. Letztere wurden auf eine langsamere Austauschgeschwindigkeit (10^6 – 10^8 sec^{-1}) des

Elektrons zurückgeführt [19f]. Durch die strahlenchemische Reduktion mit **1** konnte das Radikalanion $(7)^{\cdot-} Na^+$ in DME jetzt auch bei Raumtemp. erzeugt werden [14], dessen ESR-Spektrum jedoch den publizierten Tieftemperaturspektren von $(7)^{\cdot-} K^+$ sehr ähnlich ist und trotz der weitaus höheren Temperatur keine Verringerung der Linienbreiten in den breiten Spektrenkomponenten erkennen läßt. Da die Austauschgeschwindigkeit des Elektrons zwischen den beiden Naphthalin-Einheiten von der Wanderungsgeschwindigkeit des Gegenions abhängt [19e], könnte man vermuten, daß eine gegenüber Kalium größere und fester gebundene Solvathülle des kleineren Natrium-Gegenions den Einfluß der Temperaturerhöhung in etwa kompensiert. Im Gegensatz zu **7** war die Lebensdauer des strahlenchemisch bei Raumtemp. erzeugten Radikalanions von **8** nicht lang genug [22], um anschließend noch ESR-Spektren registrieren zu können. Führte man dagegen die γ -Bestrahlung und die Spektrenaufnahme bei 223 K durch, so wurde ein ESR-Spektrum von $(8)^{\cdot-} Na^+$ erhalten, dessen Kopplungskonstanten [18] mit den zugeordneten Literaturwerten [19e] des bei 183 K mit Kalium erzeugten Radikalanions gut übereinstimmen.

Diese ersten, vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß die hier beschriebene strahlenchemische Methode geeignet ist, aromatische Radikalanionen mit langer und für ESR-Messungen ausreichender Lebensdauer zu erzeugen. In einigen Fällen ist die Temperaturbeständigkeit der Radikalanionen in dem angewendeten Reagenz/Lösungsmittel-System offenbar größer als bei der Reduktion mit Alkalimetallen [14].

Die Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Radiolyse von Lösungen in DME in Gegenwart von **1** läßt sich vereinfacht wie folgt beschreiben:



SH = Lösungsmittel (DME, THF),

R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, Ar = Aromat.

Während Lithium- und Natriumtetrahydroaluminat nur nach frischer Umkristallisation aus THF mit den für die Abfangreaktionen notwendigen Konzentrationen (0.5 bis 1 M) [13] gelöst werden kann und Lösungen in THF und DME dann meist noch opak und trüb sind, besitzt **1** vor allem den Vorteil, in diesen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich zu sein [15]. Die klaren Lösungen sind zudem transparent für Licht der Wellenlänge $> 310 \text{ nm}$, so daß Radikalanionen von Aromaten direkt in einer Küvette strahlenchemisch mit **1** erzeugt und ihre UV-VIS-Spektren registriert werden können [14]. Den großen Einfluß, den die Wahl des Lösungsmittels DME bzw. THF auf die strahlenchemische Bildung der Radikalanionen ausübt, führen wir auf die Reaktivität von THF für Ringöffnungsreaktionen [23] zurück, insbesondere, wenn nukleophile und elektrophile Reagenzien gleichzeitig einwirken [24]. In den Abfangreaktionen der Lösungsmittelkationen entstehen trivalente, elektrophile Aluminium-Verbindungen ((4)–(6)), die durch Koordination an THF eine Ringöffnung durch Nukleophile wie die Radikalanionen oder auch durch Disproportion entstehende Dianionen erleichtern. In Übereinstimmung hiermit wurden nach γ -Bestrahlung der Lösungen von **7** zusammen mit **1**, Lithium- bzw. Natriumtetrahydroaluminat in THF Additionsprodukte von THF an **7** mit Hilfe von GC-MS-Kopplung nachgewiesen [14].

In Gegenwart von **1** ließen sich die meisten der hier untersuchten Aromaten auch durch Photolyse ($\lambda > 280 \text{ nm}$) ihrer Lösungen in DME reduzieren, doch hatten die ESR-Spektren oft nicht die Auflösung wie nach ^{60}Co - γ -Bestrahlung. Über diese photosensibilisierte Reduktion [2, 8] mit **1** werden wir an anderer Stelle berichten.

Arbeitsvorschrift:

Es wurden ESR-Röhrchen von 2 mm Innendurchmesser aus Duranglas verwendet, an die ein Schliff-Verschluß NS-14.5 und ein Seitenarm mit einem Dreiwegehahn zum Evakuieren bzw. Einleiten von Argon angeschmolzen war. Unter einem Argonstrom wurden die Röhrchen mit der gemeinsamen Lösung von **1** (1 M) und des aromatischen Kohlenwasserstoffs (10^{-3} bis 10^{-5} M) gefüllt und verschlossen. Nach dem Entfernen restlicher Sauerstoffspuren durch dreimaliges Einfrieren, Abpumpen und Wiederauftauen wurde das Röhrchen einer Gamma- oder Röntgenbestrahlung

lung mit einer Dosis von ca. 0.7 kGy [17] ausgesetzt (2 min bei der Dosisleistung von $20.5 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ der verwendeten ^{60}Co - γ -Quelle) und anschließend das ESR-Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Für Untersuchungen von Radikalanionen bei tiefer

Temperatur (223 K) wurde das Röhrchen in einem laborüblichen, mit Aceton/Trockeneis-Mischung gefüllten Dewar-Gefäß bestrahlt, anschließend in den vorgekühlten Probenkopf des ESR-Spektrometers transferiert und gemessen.

- [1] K. Scheffler u. H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz, Grundlagen und Anwendung in der organischen Chemie, Springer, Berlin 1970, S. 373.
- [2] L. Ebersson, Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry, Springer, Berlin, 1987.
- [3] H. W. Brown u. R. C. Jones, J. Chem. Phys. **36**, 2809 (1962).
- [4] H. Sakurai, A. Okada, H. Umino u. M. Kira, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 955 (1973); H. Sakurai, M. Kira u. H. Umino, Chem. Letters 1265 (1977); G. A. Russell, V. Malatesta, T. Morita, C. Osuch, R. L. Blankespoor, K. D. Trachanovsky u. E. Goettert, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 2112 (1979).
- [5] H. J. S. Winkler, H. Winkler u. R. Bollinger, Chem. Commun. **71** (1966); H. J. S. Winkler u. H. Winkler, J. Org. Chem. **32**, 1695 (1967).
- [6] E. C. Ashby, A. B. Goel u. R. N. DePriest, J. Org. Chem. **46**, 2431 (1981); vgl. a. M. Newcomb u. M. T. Burchill, J. Amer. Chem. Soc. **106**, 8276 (1984).
- [7] E. C. Ashby, A. B. Goel u. W. S. Park, Tetrahedron Lett. **22**, 4209 (1981).
- [8] a) D. H. Paskovich, A. H. Reddoch u. D. F. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 1195; b) E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. De Priest u. H. S. Prasad, J. Amer. Chem. Soc. **103**, 973 (1981); c) H.-J. Bister, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1988.
- [9] L. Ebersson, Acta Chem. Scand. B **38**, 439 (1984).
- [10] J. W. T. Spinks u. R. J. Woods: An Introduction to Radiation Chemistry, Wiley, New York 1976, S. 360–441.
- [11] M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow u. J. H. Baxendale (Herausg.): Pulse Radiolysis, Academic, London 1965.
- [12] T. Shida u. S. Iwata, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3473 (1973); T. Shida, E. Haselbach u. T. Bally, Acc. Chem. Res. **17**, 180 (1984); J. Gebicki u. J. Michl, J. Phys. Chem. **92**, 6452 (1988).
- [13] a) J. H. Baxendale, D. Beaumont u. M. A. J. Rodgers, Trans. Faraday Soc. **66**, 1996 (1970); b) G. A. Salmon u. W. A. Seddon, Chem. Phys. Lett. **24**, 366 (1974); c) J. R. Langan u. G. A. Salmon, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1** **78**, 3645 (1982).
- [14] M. W. Haenel, U.-B. Richter, S. Solar u. N. Getoff, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1**, im Druck.
- [15] a) J. Vit.: Vitride® Reducing Agent, Technical Information Bulletin, Hexcel Corporation (Zeeland, Michigan 49464, USA) 1979; b) O. Štrouf, B. Časenský u. V. Kubánek: Sodium Dihydrido-bis(2-methoxyethoxy) aluminate (SDMA), A Versatile Organometallic Hydride, J. Organomet. Chem. Library **15**, Elsevier, Amsterdam-Tokyo 1985.
- [16] **1** wird in der Tschechoslowakei (Handelsname „Synhydrid“) und in den USA („Vitride“) industriell hergestellt. Im Handel (Aldrich, Fluka) wird eine 70 proz. Lösung in Toluol angeboten. Nach dem Abdestillieren des Toluols bleibt **1** als farblose viskose Flüssigkeit zurück, die sich in THF und DME nahezu unbegrenzt löst. Für die beschriebenen Experimente wurde auf eine Entfernung des Toluols verzichtet. In Benzol bildet **1** Assoziate mit $n=5-17$ (abhängig von Konzentration und Temperatur), in THF liegen hauptsächlich Dimere vor, wobei die Assoziation offenbar über die 2-Methoxyethoxy-Gruppen und die Natrium-Gegenionen erfolgt [15 b].
- [17] $100 \text{ rad} = 1 \text{ Gray} (1 \text{ Gy}) = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = 6.24 \times 10^{15} \text{ eV/g}$; $1 \text{ kGy} = 10^3 \text{ Gray}$.
- [18] ESR-Spektrometer Varian E-9 (X-Band, 100 kHz Modulation); Protonenkopplungskonstanten (in mT, ± 0.002) der Radikalanionen **2–6** und **8** (Lösungsmittel: 1 M **1** in DME, Gegenion: Na^+ , Raumtemp.): **2**: 0.266 (4 H; H2,2',6,6'), 0.043 (4 H; H3,3',5,5'), 0.537 (2 H; H4,4'), vgl. [19 a], **3**: 0.495 (4 H; H1,4,5,8), 0.185 (4 H; H2,3,6,7), vgl. [19 b], **4**: 0.380 (3 H; CH_3), 0.145 (1 H; H2), 0.188 (1 H; H3), 0.437 (1 H; H4), 0.536 (1 H; H5), 0.156 (1 H; H6), 0.220 (1 H; H7), 0.502 (1 H; H8), vgl. [19 b], **5**: 0.274 (4 H; H1,4,5,8); 0.151 (4 H; H2,3,6,7); 0.536 (2 H; H9,10), vgl. [19 c], **6**: 0.487 (4 H; H1,3,6,8), 0.108 (2 H; H2,7), 0.215 (4 H; H4,5,9,10), vgl. [19 d], **8**: (bei 223 K): 0.213 (4 H; CH_2), 0.028 (4 H; CH_2), 0.060 (4 H; H2,3 der Naphthalin-Einheiten), 0.300 (4 H; H5,8), 0.097 (4 H; H6,7), vgl. [19 e, f].
- [19] a) T. C. Christidis u. F. W. Heineken, Chem. Phys. **2**, 239 (1973); b) F. Gerson, K. Müllen u. C. Wydler, Helv. Chim. Acta **59**, 1371 (1976); c) A. H. Reddoch, J. Chem. Phys. **43**, 225 (1965); d) O. W. Howarth u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **52**, 6258 (1970); e) F. Gerson, W. B. Martin, Jr. u. C. Wydler, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 1318 (1976); J. Bruhin, F. Gerson, W. B. Martin, Jr. u. C. Wydler, Helv. Chim. Acta **60**, 1915 (1977); f) D. J. Williams, J. M. Pearson u. M. Levy, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5483 (1971).
- [20] A. Legendijk u. M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5359 (1971).
- [21] D. H. Eargle, Jr., J. Magn. Reson. **2**, 225 (1970); das ESR-Spektrum wird (**8**) $^-$ zugeordnet, entspricht aber dem Radikalanion von 1,4-Dimethylnaphthalin; vgl. [19 e].
- [22] Experimente mit der Pulsradiolyse zeigten, daß das strahlenchemisch mit **1** erzeugte Radikalanion von **8** bei Raumtemp. innerhalb einiger min zerfällt. Wir danken Herrn Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde für die Benutzung der Einrichtungen der Pulsradiolyse und der ^{60}Co -Quelle des Max-Planck-Institutes für Strahlenchemie, Mülheim a.d. Ruhr.
- [23] F. R. Jensen u. R. C. Bedard, J. Org. Chem. **24**, 874 (1959); T. Fujita, K. Suga u. S. Watanabe, Synthesis **1972**, 630; F. Freijee, G. Schat, R. Mierop, C. Blomberg u. F. Bickelhaupt, Heterocycles **7**, 237 (1977); B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte u. U. Westeppe, Chem. Ber. **117**, 1378 (1984); vgl. aber auch F. Bickelhaupt, C. Blomberg u. H. H. Grootveld, Tetrahedron Lett. **1971**, 1999; B. Bogdanović, K. Schlichte u. U. Westeppe, Chem. Ber. **121**, 27 (1988).
- [24] G. Wittig u. O. Bub, Liebigs Ann. Chem. **566**, 113 (1950); C. M. Berke u. A. Streitwieser, Jr., J. Organomet. Chem. **197**, 123 (1980); C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, O. T. Bechley, Jr. u. M. R. Churchill, Organometallics **2**, 1128 (1983); M. J. Eis, J. E. Wrobel u. B. Ganem, J. Amer. Chem. Soc. **106**, 3693 (1984); A. K. Mandal, N. R. Soni u. K. R. Ratnam, Synthesis **1985**, 275.