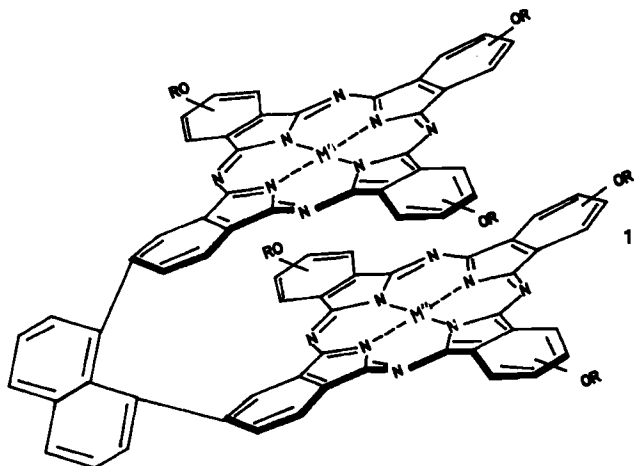


- [4] E. A. Hewat, M. Dupuy, A. Bourret, J. J. Capponi, M. Marezio, *Nature (London)* 327 (1987) 400.
 [5] A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.
 [6] J. M. Thomas in M. H. Chisholm (Hrsg.): *Inorganic Chemistry Towards the 21st Century. ACS Monogr.* 211 (1983) 445.
 [7] A. Reller, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, M. K. Uppal, *Proc. R. Soc. A* 394 (1984) 223.
 [8] D. Tang, C. M. Tang, J. Zou, F. H. Li, *Acta Crystallogr. Sect. B* 42 (1986) 340.
 [9] W. Zhou, J. M. Thomas, D. A. Jefferson, I. van Damme, K. D. Mackay, T. H. Shen, W. Y. Liang, *J. Phys. F* 17 (1987) L 173.
 [10] P. Goodman, A. F. Moodie, *Acta Crystallogr. Sect. A* 30 (1974) 280.
 [11] R. Gruhn, W. Martin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 531.
 [12] M. K. Uppal, O. Terasaki, J. M. Thomas, *Zeolites*, im Druck.
 [13] G. N. Subbanna, P. Gauguly, C. N. R. Rao, *Mod. Phys. Lett. B*, im Druck.
 [14] D. C. Johnston, A. J. Jacobson, J. M. Newsam, J. T. Lewandowski, D. P. Goshorn, D. Xie, W. B. Yelon in: *Chemistry of High-Temperature Superconductors (ACS Symp. Ser. 351)* (1987), S. 136.
 [15] M. A. Alario-Franco, C. Chaillout, J. J. Capponi, J. Chenevas, *Mater. Res. Bull.* 12 (1987), im Druck.

1,8-Naphthalin-verknüpfte cofaciale dimere Phthalocyanine**

Von Clifford C. Leznoff*, Herman Lam, W. Andrew Nevin, Nagao Kobayashi, Pavel Janda und A. B. P. Lever

Kürzlich haben wir durch fünf-^[1,2], vier-^[3], zwei-^[3], ein-^[4] und „-1“-atomige^[5] Brücken verknüpfte dimere Phthalocyanine beschrieben. Wir berichten nun über die cofacialen zweikernigen Phthalocyanine **1a–1d**, die über eine dreiatomige Brücke – Teil des starren Naphthalingerüsts –



- a: R = CH₂C(CH₃)₃, M' = M'' = H₂
 b: R = CH₂C(CH₃)₃, M' = M'' = Co^{II}
 c: R = CH₂C(CH₃)₃, M' = M'' = Cu^I
 d: R = CH₂C(CH₃)₃, M' = M'' = Zn^{II}
 e: R = CH₂C(CH₃)₃, M' = Co^{II}, M'' = Co^{II}
 f: R = CH₂C(CH₃)₃, M' = M'' = Co^I

[*] Prof. C. C. Leznoff, H. Lam, Dr. W. A. Nevin, Prof. N. Kobayashi [*], Dr. P. Janda [***], Prof. A. B. P. Lever
 Department of Chemistry, York University
 4700 Keele Street, North York, Ontario M3J 1P3 (Kanada)

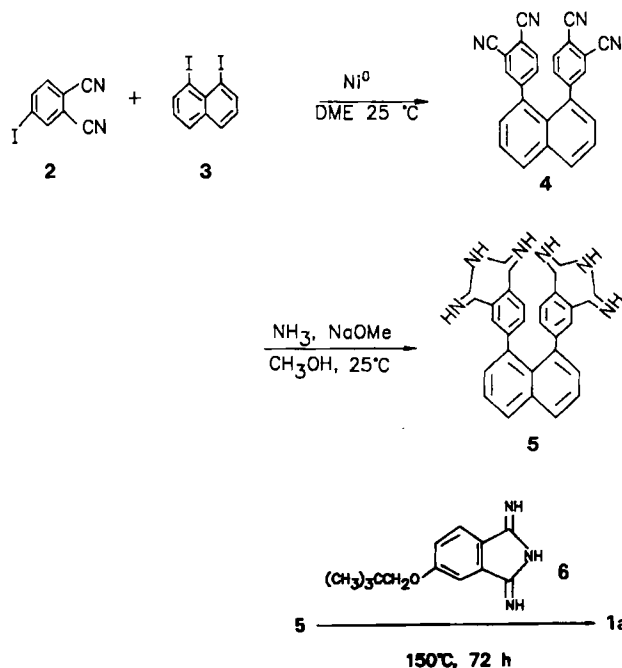
[**] Visiting Professor vom Pharmazeutischen Institut der Tohoku Universität in Japan.

[***] Visiting research associate vom Heyrovsky-Institut der Akademie der Wissenschaften der Tschechoslowakei in Prag.

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Ottawa) und dem Office of Naval Research (Washington) sowie teilweise vom Midwest Center for Mass Spectroscopy und der National Science Foundation Regional Instrumentation Facility (Grant Nr. CHE 8211164) gefördert.

verknüpft sind. Diese Verbindungen komplementieren die 1,8-Anthracen-verbrückten Porphine^[6,7] und ermöglichen den Zugang zu neuen säulenförmigen Porphyrinen. Sie könnten für die Photo- oder Elektroaktivierung kleiner Moleküle wie Sauerstoff, Kohlen- oder Schwefeldioxid von Nutzen sein.

Die Kupplung von 4-Iodnaphthalonitril **2** (4.0 g, 16 mmol) mit 1,8-Diiodnaphthalin **3** (2.0 g, 5.3 mmol) in Gegenwart von Nickelpulver^[8,9] ergab 1,8-Bis(3,4-dicyanphenyl)naphthalin **4** (310 mg, 15.5%). **4** entsteht aufgrund der eingeschränkten Drehbarkeit der substituierten Phenylringe als *syn/anti*-Isomerengemisch. Die Umwandlung von **4** (380 mg, 1 mmol) in das Dihydroisindol **5** und dessen Umsetzung mit dem aus 4-Neopentylloxyphtalonitril (6.0 g, 28 mmol) hergestellten Dihydroisindol **6** führten unter Standardbedingungen nach chromatographischer Aufarbeitung^[1–5] zu dem gewünschten 1,8-Bis-2'-(9',16',23'-trineopentylloxyphtalocyaninyl)naphthalin **1a** (15.5%). Die Dicobalt-, Dikupfer- und Dizink-Derivate **1b**, **1c** bzw. **1d** werden durch Erhitzen von **1a** mit CoCl₂, Cu(OAc)₂ bzw. Zn(OAc)₂ hergestellt^[1–5].



1a–1d und **4** wurden vollständig charakterisiert^[10]. In den Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektren^[11] von **1a–1d** ergaben die Moleküllonen den Basispeak. Die Massenspektren gaben keinerlei Hinweise auf teil- oder halbmetallierte Derivate von **1b–1d**. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1a** enthält bei hohem Feld Signale der NH-Protonen, die im Spektrum des Zink-Derivats **1d** nicht vorhanden sind.

Elektrochemische und spektroelektrochemische Ergebnisse zeigen, daß die starre Naphthalinbrücke zu deutlichen Veränderungen im cofacialen Dicobaltderivat **1b** im Vergleich zu den einkernigen und zweikernigen „clamshell“-Cobaltphthalocyaninen^[1–4,12] führt. Die beiden Molekülhälften von **1b** werden nicht bei gleichem Potential oxidiert und reduziert. Cyclovoltammetrische und differentialpulsvoltammetrische Studien an **1b** in *o*-Dichlorbenzol (0.2 M *n*Bu₄NClO₄) ergaben eine Serie von drei Oxidations- und vier Reduktionsstufen bei *E*_{1/2} = +0.53, +0.14, 0.00, –0.90, –1.29, –1.68 und –2.08 V

(vs. $\text{Fc}^\oplus/\text{Fc}$ (Fc =Ferrocen))^[13, 14]. Ein Vergleich mit dem Cyclovoltammogramm der einkernigen Stammverbindung (2,9,16,23-Tetraneopentylloxophthalocyaninato)cobalt CoTNpc ($E_{1/2} = +0.59, +0.03, -0.91$ und -2.07 V in *o*-Dichlorbenzol^[12]) zeigt eine Aufspaltung der ersten Oxidations- (L^\oplus/L) und der ersten Reduktionspaare ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$) von 140 bzw. 390 mV. **1b** ist das erste Beispiel, bei dem eine deutliche Aufspaltung der Redoxkurven in einem ringverbrückten zweikernigen Metallphthalocyanin beobachtet werden konnte. Diese Aufspaltung spricht für ein hohes Maß an Kopplung zwischen den beiden Molekülhälften. Möglicherweise sind also gemischtvalente L^\oplus/L - und $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ -Spezies zugänglich.

Im Gegensatz zu **1b** ist die Aufspaltung des entsprechenden Redoxpaares im Falle des sogenannten -I-verbrückten Dimers (zwei Phthalocyanine über einen gemeinsamen Benzolring verbrückt^[5]) in der gemischtvalenten $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{I}}$ -Spezies kleiner als 100 mV (Schulter). Die Redoxpaare bei -0.90 und -1.29 V wurden durch kontrollierte Elektrolyse in einer optisch transparenten Dünnschicht-Elektrolysezelle (OTTLE) mit einer Gold- oder Platinnetz-Arbeits Elektrode untersucht. Die stufenweise Reduktion ergab die in Abbildung 1 dargestellten UV/VIS-spektroskopischen Veränderungen. Die Reduktion bei -0.90 V führt zu einer grünen Lösung mit isosbestischen Punkten bei 322, 348, 545, 642, 664 und 760 nm (Abb. 1a).

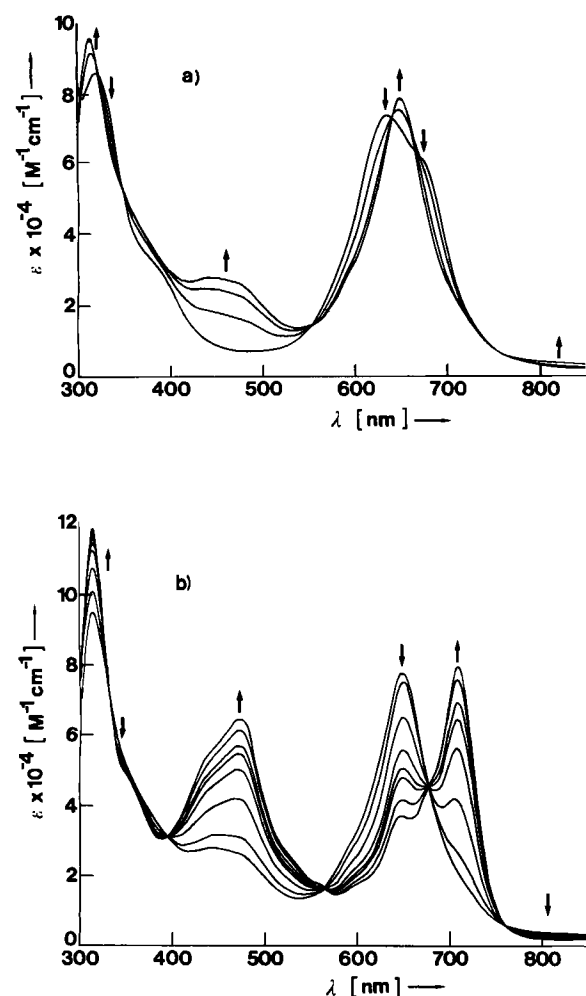


Abb. 1. Elektronenspektren als Funktion der Zeit (in *o*-Dichlorbenzol) zeigen die Bildung von a) der gemischtvalenten $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{I}}$ -Verbindung **1e** und b) der doppelt reduzierten $\text{Co}^{\text{I}}\text{-Co}^{\text{I}}$ -Spezies **1f**, die bei der Reduktion von **1b** bei Potentialen zwischen -0.9 und -1.2 V bzw. -1.3 und -1.6 V (vs. $\text{Fc}^\oplus/\text{Fc}$) erhalten werden. [**1b**] = 1×10^{-4} M; [TBAP] = 0.3 M.

Das Spektrum unterscheidet sich von allen bisher für reduzierte Cobaltphthalocyanine beobachteten Spektren durch eine Q-Bande bei 650 nm. Es zeigt jedoch bei 450–470 nm eine neue Absorptionsbande und darüber hinaus eine Blauverschiebung und eine Intensitätszunahme der Soret-Bande, die auf einen Metall→Ligand-Charge-Transfer (MLCT) [$\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}[\text{d}(\text{xz}, \text{yz}) \rightarrow \pi^*(1\text{b}_{1u})\text{Pc}]$] einer $\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}$ -Spezies zurückzuführen ist^[12, 15, 16].

Die Reduktion bei -1.29 V (Abb. 1b) führt zu einer gelben Lösung mit isosbestischen Punkten bei 332, 395, 566, 678 und 758 nm. Das letzte Spektrum ist dem der einkernigen Spezies $\text{Co}^{\text{I}}\text{TNpc}$ ^[12] sehr ähnlich, ein Hinweis darauf, daß beide Cobaltatome zu Co^{I} reduziert wurden. Die spektroskopischen Veränderungen sind reversibel, wobei durch stufenweise Oxidation wieder die ursprünglichen Spezies gebildet werden.

Nernst-Auflagen der spektroelektrochemischen Daten beider Reduktionen ergeben Steigungen von nahezu 59 mV, d.h. bei jedem Schritt handelt es sich um einen Einelektronentransfer. Bei der Reduktion bei -0.90 V muß also die gemischtvalente $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{I}}$ -Spezies **1e** entstehen. Die Intensität der MLCT-Bande beträgt nur 35% von der der vollständig reduzierten $\text{Co}^{\text{I}}\text{-Co}^{\text{I}}$ -Spezies **1f**, so daß das zusätzliche Elektron möglicherweise über das gesamte Phthalocyaninsystem delokalisiert ist; auch die gut aufgelöste Q-Bande bei 650 nm anstelle bei ca. 710 nm spricht für eine starke Delokalisierung. **1e** absorbiert schwach bei 800–900 nm (Abb. 1a); **1b** und **1f** zeigen diese Absorption, bei der es sich um eine Intervallenzbande handeln könnte, nicht. Die Q-Bandenregion im Spektrum der gemischtvalenten Spezies **1e** unterscheidet sich deutlich von der, die für die -I-verbrückte gemischtvalente $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{I}}$ -Verbindung beobachtet wurde^[5]; letztere hat eine aufgespaltene Q-Bande bei 700 und 760 nm.

Weder **1b** noch **1f** zeigen ESR-Absorptionen in *o*-Dichlorbenzol. Bei Zugabe von 2-Methylimidazol zur Lösung von **1e** tritt ein ESR-Signal auf, das vom low-spin- Co^{II} -Zentrum ($\text{d}z^2$)¹ herrührt. Das Spektrum ($g=2.25$) ähnelt dem der gemischtvalenten $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Spezies eines cofacialen Dicobaltporphyrins^[17] in Gegenwart von *N*-Methylimidazol.

Beim Vergleich dieser Befunde mit denen des korrespondierenden cofacialen Dicobaltporphyrins^[17–20] fällt auf, daß letzteres auch eine Aufspaltung des $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ -Paares von bis zu 290 mV zeigt. Anders als bei den Phthalocyaninen werden in den Elektronenspektren der gemischtvalenten Spezies jedoch keine deutlichen Veränderungen beobachtet^[19].

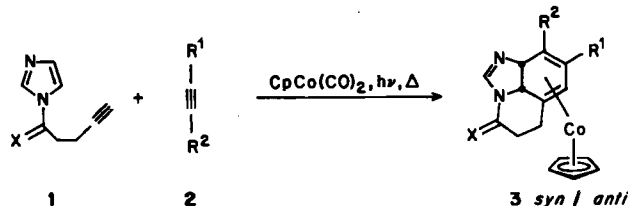
An mit adsorbiertem **1b** bedeckten Elektroden (Glas-kohlenstoff oder pyrolytischer Graphit) wurde die elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff durchgeführt. Die Sauerstoffreduktion fand bei -0.34 V (vs. SCE, Cyclovoltammogramm, pH 1 bis 13) statt. In Experimenten mit einer rotierenden Scheibenelektrode wurde der einer Zweielektronenreduktion des Sauerstoffs entsprechende Grenzstrom beobachtet. Die logarithmische Analyse der Kurve führte zu einem Tafel-Plot von -120 mV/Dekade, der einem Charge-Transfer-Koeffizienten von 0.5 und einem Einelektronentransfer als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt entspricht.

Eingegangen am 21. April,
veränderte Fassung am 8. Juli 1987 [Z 2214]

- [1] C. C. Leznoff, S. Greenberg, S. M. Marcuccio, P. C. Minor, P. Seymour, A. B. P. Lever, K. B. Tomer, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L35.
- [2] C. C. Leznoff, S. M. Marcuccio, S. Greenberg, A. B. P. Lever, K. B. Tomer, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 623.
- [3] C. C. Leznoff, S. M. Marcuccio, P. I. Svirskaya, S. Greenberg, A. B. P. Lever, K. B. Tomer, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 3057.

- [4] S. Greenberg, S. M. Marcuccio, C. C. Leznoff, K. B. Tomer, *Synthesis* 1986, 406.
- [5] C. C. Leznoff, H. Lam, S. M. Marcuccio, W. A. Nevin, P. Janda, N. Kobayashi, A. B. P. Lever, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 699.
- [6] C. K. Chang, H. Y. Liu, I. Abdalmuhdi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2725.
- [7] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 5388.
- [8] H. O. House, D. Krepsell, W. Campbell, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1003.
- [9] H. Matsumoto, S. Inaba, R. Rieck, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 840.
- [10] Die neuen Verbindungen **4** und **1a–1d** wurden durch folgende physikalische und spektroskopische Daten charakterisiert: **4**: Fp = 285°C, MS (EI): m/z 380 (100%, M^+), 253 ($M^+ - C_8H_3N_2$); 1H -NMR (300 MHz, $[D_6]DMSO$): komplexe Absorptionen bei $\delta = 7.3–8.5$ eines 1:1 *syn/anti*-Isomerengemischs. IR (KBr): $\nu = 3060, 2240$ (CN), 1600, 1490, 835, 780 cm^{-1} ; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 238$ ($\epsilon = 21900$), 265 sh (17000), 340 (11000) nm; korrekte Elementaranalyse (C, H, N). – **1a**: MS (FAB): m/z 1670 (100%, M^+ , Molekülionencluster); 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -6.9, -6.1, -5.5$ (br., schwach, NH), 1.0–1.6 (br., 36 H, CH_3), 3.3–3.8 (br., 8 H, OCH_2), 7.0–8.5 (br., aromatisch); IR (KBr): $\nu = 3300$ (NH), 1615, 1245, 1100, 1020 (NH), 750 cm^{-1} ; UV/VIS (*o*-Dichlorbenzol): $\lambda_{max} = 340$ ($\epsilon = 79500$), 648 (77600) nm; korrekte Elementaranalyse (C, H, N). – **1b**: MS (FAB): m/z 1784 (100%, $M^+ + 1$, Molekülionencluster); IR (KBr): $\nu = 2950, 1610, 1100, 740$ cm^{-1} ; UV/VIS (*o*-Dichlorbenzol): $\lambda_{max} = 306$ ($\epsilon = 141000$), 638 (123000), 674 (102000) nm. – **1c**: MS (FAB): m/z 1793.6 (100%, $M^+ + 1$, Molekülionencluster); IR (KBr): $\nu = 2950, 1610, 1100, 740$ cm^{-1} ; UV/VIS (*o*-Dichlorbenzol): $\lambda_{max} = 300$ ($\epsilon = 63100$), 338 (102000), 640 (95500), 686 (93300) nm. – **1d**: MS (FAB): m/z 1797.6 (100%, $M^+ + 1$, Molekülionencluster); 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.0–1.6$ (br., 36 H, CH_3), 3.3–4.3 (br., 8 H, OCH_2), 7.5–8.5 (br., aromatisch); IR (KBr): $\nu = 2950, 1610, 1100, 740$ cm^{-1} ; UV/VIS (*o*-Dichlorbenzol): $\lambda_{max} = 298$ ($\epsilon = 72400$), 340 (112000), 640 (107000), 686 (93300) nm.
- [11] M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 325.
- [12] W. A. Nevin, M. R. Hempstead, W. Liu, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 570.
- [13] R. R. Gagne, C. A. Koval, D. C. Lisensky, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2854.
- [14] G. Gritzner, J. Kuta, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 869.
- [15] M. J. Stillman, A. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 70 (1974) 790.
- [16] P. C. Minor, M. Gouterman, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1890.
- [17] Y. Le Mest, M. L'Her, J. Courtot-Coupez, J. P. Collman, E. R. Evitt, C. S. Bencosme, *J. Electroanal. Chem.* 184 (1985) 331.
- [18] R. R. Durand Jr., C. S. Bencosme, J. P. Collman, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2710.
- [19] J. P. Collman, M. Marrocco, C. M. Elliott, M. L'Her, *J. Electroanal. Chem.* 124 (1981) 113.
- [20] J. P. Collman, F. C. Anson, S. Bencosme, A. Chong, T. Collins, P. Denisovich, E. Evitt, T. Geiger, J. A. Ibers, G. Jameson, Y. Konai, K. Meier, P. Oakley, R. B. Pettman, E. Schmittov, J. Sessler in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Hrsg.): *Organic Synthesis Today and Tomorrow*, Pergamon Press, Oxford 1981.

nen aktiviert werden können, wobei neue Heterocyclen entstehen. Die Anwendung dieser Methode auf Imidazole war aus dreierlei Gründen von Interesse: Sie sollte Aufschluß über die relativen Reaktivitäten von C-C- und C-N-Doppelbindungen geben, die Anwendungsbreite der Reaktion würde erweitert werden, und schließlich ist Imidazol ein Heterocyclen, der nicht nur in gewöhnlichen Naturstoffen und/oder medizinischen Produkten^[4] angetroffen wird, sondern der auch in den beiden Nucleinsäure-Basen Adenin und Guanin vorliegt. Wir berichten hier über eine neue Reaktion^[5] dieser leicht erhältlichen Einheit, bei der das Fragment $(C_5H_5)Co$ aktivierend wirkt; dank der ausgeprägten Chemo-, Regio- und Stereoselektivität können Heterooligocyclen gezielt synthetisiert werden (Schema 1, Tabelle 1)^[6].



Schema 1. *syn* und *anti* gibt die Stellung des Co-Atoms relativ zu den tertiären H-Atomen an.

Tabelle 1. Darstellung von **1** und die Ergebnisse ihrer $(C_5H_5)Co$ -aktivierten Cyclisierung mit **2** unter Bildung von **3** [6].

1	Herstellung nach Lit. (Ausb. [%])	2	3 (Ausb. [%])
1a , X = O	[7] (91)	2a , $R^1 = R^2 = Si(CH_3)_3$	3a (<i>anti</i>) (72)
1b , X = H ₂	[8] (85)	2a , $R^1 = R^2 = Si(CH_3)_3$	3b (<i>anti</i>) (18) 3b (<i>syn</i>) (18)
1a	[7] (91)	2b , $R^1 = CH_2CH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$	3c (<i>anti</i>) (22) $R^1 = CH_2CH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$
1a	[7] (91)	2c , $R^1 = OCH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$	3d (<i>anti</i>) (25) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$
1a	[7] (91)	2d , $R^1 = COOCH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$	3e (<i>anti</i>) (35) $R^1 = COOCH_3$, $R^2 = Si(CH_3)_3$ 3f (<i>anti</i>) (10) $R^1 = Si(CH_3)_3$, $R^2 = COOCH_3$

Cobalt-vermittelte [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen von Alkinen an Imidazole zu 3a,7a-Dihydrobenzimidazolen sowie eine neuartige Synthese von Chinolin-Derivaten**

Von Roland Boese, Hans-Joachim Knölker und K. Peter C. Vollhardt*

Kürzlich haben wir berichtet, daß Indole^[1] und Pyrrole^[2] durch $(C_5H_5)Co$ für [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen^[3] mit Alki-

* Professor Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. H.-J. Knölker
Department of Chemistry, University of California, sowie
The Materials and Chemical Sciences Division,
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

** Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 22479) gefördert. H.-J. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoc-Stipendium. K. P. C. V. war „Miller Research Professor in Residence“ (1985–1986).

Die Reaktion wurde nur für das Produkt **3a** optimiert; dabei ließ sich die Ausbeute von 26% (Cyclisierung bei 25°C) auf 72% steigern. Wir haben bereits früher darauf hingewiesen^[2], daß die Ausbeuten durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Solvens, Zugabege-schwindigkeiten, Reaktantenverhältnis und Einsatz von $[(C_5H_5)Co(CH_2=CH_2)_2]$ stark beeinflusst werden können. Die Ausbeuten wurden unter Standardbedingungen erhalten [Arbeiten bei hoher Verdünnung in 1,2-Dimethoxyethan (DME), Rückfluß (mit Ausnahme der Cyclisierung von **1b**, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurde), Bestrahlung mit einer Sylvania-ELH-300W-Wolframlampe], unter denen die Ausgangsverbindungen **1** instabil sind. Die Reaktion ist hochchemoselektiv: Keines der anderen möglichen Cyclisierungsprodukte^[3] wird beobachtet. Die Stereoselektivität der Reaktion ist ähnlich ausgeprägt: Die *cis*-Stereochemie bezüglich der 4,5-Imidazolbindung bleibt im 3a,7a-Dihydrobenzimidazol-Produkt erhalten, und das Metallatom ist normalerweise (Ausnahme: **3b**) *anti*-ständig zu den 3a,7a-H-Atomen. Die Reaktion verläuft dar-