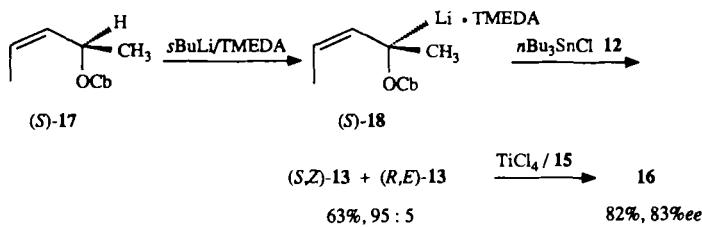


Die Umsetzung der an (*S*)-8 angereicherten Reaktionslösung mit Tri-*n*-butylzinnchlorid **12** führt zu einer Mischung der Stannane^[10, 11] (*S,Z*)- und (*R,E*)-**13** im Verhältnis 87:13, Ausbeute 96% (bezogen auf 7); diese Konfiguration und die Enantiomerenreinheit von > 80% ee wurde durch eine kürzlich entwickelte Reaktionssequenz^[4c] ermittelt: Die Umsetzung von **13** mit 2-Methylpropanal **15**/TiCl₄ ergab das Homoaldol-Addukt (*1Z,3S,4R*)-**16** mit 74% Ausbeute und 80% ee^[10, 12].

Daraus folgt für die intermediäre Trichlortitanio-Verbindung **14** die (*R*)- und, da sich der Zinn-Titan-Austausch als *syn*-S_E2'-Reaktion vollzieht^[4c], die angegebene Konfiguration der beiden Stannane **13**. Die Stereodivergenz ihrer Bildung aus den Konformeren (*S*)-**8A** und (*S*)-**8B** wird durch die stereokonvergente Umwandlung zu (*R*)-**14** „neutralisiert“ und ist somit für die präparative Anwendung unerheblich. In einem Kontrollexperiment wurde das enantiomerenreine (*Z*)-Carbamat (*S*)-**17**^[13] mit *n*-Butyllithium/TMEDA lithiiert^[4c], mit **12** in die Stannane (*S,Z*)- und (*R,E*)-**13** überführt und dann mit **15**/TiCl₄ umgesetzt. Das daraus mit 82% Ausbeute gewonnene Homoaldol-Addukt weist 83% ee auf.



Insgesamt bietet die kinetische Racematspaltung mit chiralen Allyllithium-Komplexen einen neuartigen Zugang zu nichtracemischen Allylmetall-Derivaten, dessen Effizienz an die Deprotonierung enantiomerenreiner Vorstufen heranreicht.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 4 mmol *rac*-(*E*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(1-methyl-2-buteny)ester **4a** [6] und 2 mmol (–)-Spartein **7** in 10 mL Pentan gibt man unter Kühlung in Trockeneis/Aceton-Bad 2.2 mmol einer ca. 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Nach 10 h werden 15 mmol Methoxykarbonylchlorid **9** bzw. 2.4 mmol Tri-*n*-butylzinnchlorid **12** vorgekühlt hinzugeropft. Nach 10 min wird auf Raumtemperatur erwärmt, mit 2 N Salzsäure und Ether (je 20 mL) versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch Blitzchromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:8 bzw. 1:10).

Eingegangen am 28. November 1989 [Z 3657]

- [1] R. W. Hoffmann, K. Ditrich, G. Köster, R. Stürmer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1783, zit. Lit.
- [2] V. J. Jephcott, A. J. Pratt, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1989, 1529, zit. Lit.
- [3] T. Hayashi, Y. Matsumoto, T. Kiyoi, Y. Ho, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5667, zit. Lit.
- [4] a) D. Hoppe, T. Krämer, *Angew. Chem.* **98** (1986) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 160; b) T. Krämer, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 5149; c) T. Krämer, J.-R. Schwark, D. Hoppe, *ibid.* **30** (1989) 7037.
- [5] D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **101** (1989) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 69.
- [6] D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, E. van Hülsen, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2822.
- [7] **10**: $[\alpha]_D^{20} = -2.5$ (MeOH, $c = 1.5$); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.24$ [d, $J = 6.8$ Hz, NCH(CH₃)₂], 1.67 (s, 1-CH₃), 1.74 (d, $J = 5.0$ Hz, 4-H₃), 3.72 (s, OCH₃), 3.26 und 4.05 (je m, NCH₃), 5.76 (dd, $J_{3,4} = 5.0$ Hz, $J_{1,2} = 15.6$ Hz, 3-H), 5.84 (d, $J = 15.6$ Hz, 2-H); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 17.87$ (4-C), 23.37 (1-CH₃), 21.2 [NCH(CH₃)₂], 46.08 (NCH), 52.11 (COOCH₃), 79.32 (1-C), 126.53 (3-C), 130.98 (2-C), 153.99 (NCO), 172.50

(COOCH₃). Der ee-Wert wurde ¹H-NMR-spektroskopisch mit 23 Mol-% Tris[3-heptfluoropropylhydroxymethylen]- α -campherojeuropium(III) [Eu(hfpc)₃] in ca. 0.2 M CDCl₃-Lösung anhand des 1-CH₃-Signals bestimmt ($\Delta_S = 0.2$). Die angegebene Absolutkonfiguration von **10** beruht auf der Annahme, daß sich die Substitution durch C-Elektrophile (wie für die Alkylierung [10] und die Hydroxyalkylierung [4a] nachgewiesen) unter Retention vollzieht.

- [8] Die isomeren γ -Addukte (*E*- und (*Z*)-**11** wurden nicht getrennt und auf ihre Enantiomerenreinheit geprüft. Die gaschromatographische Analyse ergab ein Diastereomerenverhältnis von 58:42. (*E*)- und (*Z*)-**11**: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.24$ (d, $J = 7.3$ Hz, 4-H₃), 1.25 [d, $J = 6.4$ Hz, NCH(CH₃)₂], 1.91 und 1.92 (je d, $J = 1.1$ Hz, 1-CH₃), 3.35 (dq, $J_{3,2} = 9.1$ Hz, $J_{1,4} = 7.3$ Hz, 3-H), 3.20 und 4.05 (je m, NCH), 3.66 und 3.70 (je s, OCH₃), 5.07 (dd, $J_{2,3} = 9.1$ Hz, $J_{2,1-Me} = 1.1$ Hz, 2-H); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 17.93$ (4-C), 19.84 und 21.13 (1-CH₃), 20.53 [NCH(CH₃)₂], 36.78 (3-C), 46.21 (NCH), 51.73 und 52.62 (COOCH₃), 114.22 und 115.33 (2-C), 146.50 und 147.56 (1-C), 152.57 (NCO), 175.15 (COOCH₃).

- [9] 10 mmol **4a** und 10 mmol **7** wurden in 20 mL Pentan gelöst und mit 11 mmol einer ca. 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan 4 h bei –78 °C bis –70 °C gerührt. Man gab 50 mmol **9** hinzu, arbeitete nach 30 min wie beschrieben auf und erhielt 47% (*R*)-**4a** mit 79% ee, 34% **10** mit 80% ee, sowie 8% **11**.

- [10] T. Krämer, *Dissertation*, Universität Kiel 1989.

- [11] (*E*)-**13**: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.7$ –1.6 [m, SnCH₂, CH₂CH₃, NCH(CH₃)₂, 4-H₃, CH₂CH₃, SnCH₂CH₃], 1.85 (d, $J = 1.1$ Hz, 1-CH₃), 2.14 (dq, $J_{3,2} = 12.0$ Hz, $J_{3,4} = 7.2$ Hz, 3-H), 5.16 (dq, $J_{2,3} = 12.1$ Hz, $J_{2,1-Me} = 1.1$ Hz, 2-H); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.89$ (SnCH₂), 13.63 (CH₂CH₃), 15.85 (1-CH₃), 18.72 und 18.99 (3-C und 4-C), 21.08 [NCH(CH₃)₂], 27.52 und 29.28 (CH₂CH₃ und SnCH₂CH₃), 46.01 (NCH), 122.99 (2-C), 139.71 (1-C), 153.11 (C=O). (*Z*)-**13**: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.82$ –0.90 (m, SnCH₂, CH₂CH₃), 1.24 [d, $J = 6.7$ Hz, NCH(CH₃)₂], 1.25 (d, $J = 7.3$ Hz, 4-H₃), 1.25–1.35 (m, CH₂CH₃), 1.40–1.45 (m, SnCH₂CH₃), 1.87 (d, $J = 1.1$ Hz, 1-CH₃), 2.27 (dq, $J_{3,2} = 11.6$ Hz, $J_{3,4} = 7.3$ Hz, 3-H), 3.81 und 4.04 (je m, NCH), 4.94 (dq, $J_{2,1-Me} = 1.1$ Hz, $J_{2,3} = 11.6$ Hz, 2-H); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.80$ (SnCH₂), 13.71 (CH₂CH₃), 18.19 (3-C), 18.34 (4-C), 19.69 (1-CH₃), 21.12 [NCH(CH₃)₂], 27.54 (CH₂CH₃), 29.29 (SnCH₂CH₃), 46.01 (NCH), 122.46 (2-C), 139.48 (1-C), 153.14 (C=O).

- [12] (*1Z,3S,4R*)-**16**, 82% ee: $[\alpha]_D^{20} = +5.1$ (MeOH, $c = 2.0$), siehe [4b, c].

- [13] J.-R. Schwark, D. Hoppe, *Synthesis* **1990**, Heft 4, im Druck.

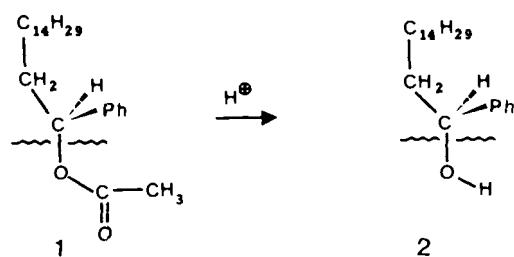
Änderung von Reaktionsmechanismen durch Monoschicht-Kompression am Beispiel einer Esterhydrolyse

Von Jamil Ahmad* und Kenneth Brian Astin*

Monoschichten bieten die Möglichkeit, die Reaktivität von Molekülen, die in einer Ebene fixiert sind, zu untersuchen. Aus der Reaktivität von Molekülen in Monoschichten bei verschiedenen Oberflächendrücken (oder Flächen pro Molekül) kann auf die geometrischen Erfordernisse von Übergangszuständen geschlossen werden. Die Methode eignet sich z. B. zur Untersuchung von Nachbargruppeneffekten^[1–3]. Beispielsweise werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der säurekatalysierten Cyclisierung von Nerol^[11] und der säurekatalysierten Dehydratisierung von 1,1-Diphenyl-1-octadecanol^[22] durch Änderungen des Oberflächendruckes sehr stark beeinflußt, da diese Reaktionen die Beteiligung entfernter funktioneller Gruppen, der entfernten Doppelbindung in Nerol bzw. der β -Wasserstoffatome in 1,1-Diphenyl-1-octadecanol, erfordern. Hohe Oberflächendrücke erschweren diese Beteiligung, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist entsprechend niedriger. Im Gegensatz dazu werden Reaktionen, die an einem einzigen Reaktionszentrum ablaufen, z. B. die Chromsäure-Oxidation von 1-Phenyl-1-hexadecanol^[33] und die basenkatalysierte Hydrolyse eines Octade-

[*] Prof. Dr. J. Ahmad, Prof. Dr. K. B. Astin
Department of Chemistry, University of Bahrain
P.O. Box 32038, Isa Town (Bahrain)

cyclesters^[4], von Änderungen des Oberflächendruckes nicht signifikant beeinflußt. Wir berichten hier über die Auswirkung des Oberflächendruckes auf den Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von 1-Phenylhexadecylacetat **1** zu 1-Phenyl-1-hexadecanol **2** in Monoschichten auf einer Wasser/Schwefelsäure-Oberfläche.



Die Untersuchung von Reaktionen in Monoschichten bestimmt, daß das Substrat – bezüglich der Zeitskala des Experiments – stabile Filme bildet. Der Monoschicht-Film von 1-Phenylhexadecylacetat erfüllt diese Bedingung problemlos. Komprimierte Filme ($\pi > 15.0 \text{ mN m}^{-1}$) zeigen nach 30 min über Wasser nur eine vernachlässigbare Verminderung von π (< 5%). Das Schub-Flächen-Diagramm (Abb. 1) ist charakteristisch für amphipatische Systeme. Der Mindestflächenbedarf pro Molekül, den man durch Extrapolation der π -A-Isotherme auf $\pi = 0$ erhält, beträgt 0.85 nm^2 und ist damit größer als für unverzweigte Alkylverbindungen wie Octadecansäure (0.21 nm^2 ^[5]); offenbar verhindert die Phenylgruppe eine weitere Kompression. 1,1-Diphenyl-1-octadecanol hat einen Mindestflächenbedarf von 0.72 nm^2 ^[2]. Das Schub-Flächen-Diagramm in Abbildung 1 zeigt ein gerade eben bemerkbares Plateau, das für einen flüssigkeitsähnlichen Film zwischen ca. 0.9 nm^2 und ca. 1.6 nm^2 spricht. Wahrscheinlich findet bei diesem Filmtyp eine Wechselwirkung der hydrophoben Ketten, die von der Oberfläche weg orientiert sind, statt, doch ist die Ordnung geringer als bei höheren Oberflächendrücken, bei denen ein festanaloger Film vorliegt. Der gasanaloge Film bei noch größerer Fläche pro Molekül besteht im wesentlichen aus voneinander unabhängigen Molekülen^[5].

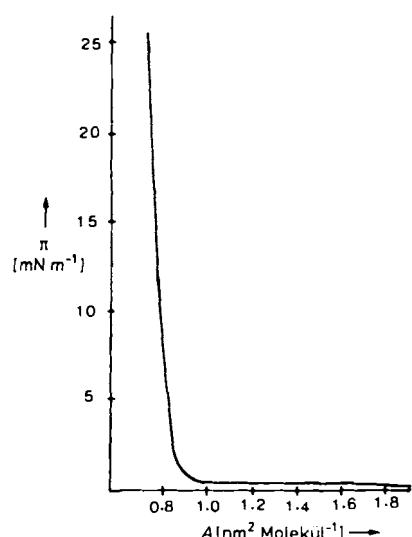


Abb. 1. Schub-Flächen-Diagramm von 1-Phenylhexadecylacetat bei 25°C über Wasser, gemessen mit einer Wilhelmy-Waage (Anfangsoberfläche 300 cm^2 , Endoberfläche 70 cm^2 , Komprimierungsgeschwindigkeit $24 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$).

Die Experimente wurden in einem modifizierten Langmuir-Trog, bestehend aus einem thermostatisierten PTFE-Trog mit mehreren Kompartimenten und einer Wilhelmy-Waage, durchgeführt^[2, 6]. Die Filme wurden erzeugt, indem ein berechnetes Volumen (ca. $2-20 \mu\text{L}$) einer Lösung des Esters in Hexan auf der Oberfläche der Unterphase verteilt wurde, um das gewünschte Verhältnis von Fläche pro Molekül zu erzielen. Nach einer festgelegten Zeit bei konstanter Fläche (der Oberflächendruck der komprimierten Filme blieb ebenfalls im wesentlichen konstant, da das Hauptprodukt 1-Phenyl-1-hexadecanol ebenfalls mit einem Mindestflächenbedarf von ca. 0.55 nm^2 oberflächenaktiv ist^[3]) wurde die Monoschicht in ein mit Hexan gefülltes Reservoir geschoben, in dem sich die Reaktionsmischung löste. Selbst bei den längsten Reaktionszeiten konnten über 90% Edukt wiedergewonnen werden. Trotz der geringen Substanzmengen in der Monoschicht konnte die Reaktionsmischung durch HPLC unter Verwendung einer Supercosil-LC-8-5-μm-Säule analysiert werden. Sowohl Ester als auch Produkte wurden durch einen UV-Detektor (210 nm) nachgewiesen; die Peaks wurden elektronisch integriert und die Konzentrationen mit molaren Empfindlichkeitsfaktoren, die anhand von Standardlösungen berechnet wurden, ermittelt. Die Hydrolyse erwies sich als Reaktion pseudoerster Ordnung, eine Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gegen die Konzentration von H_2SO_4 ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

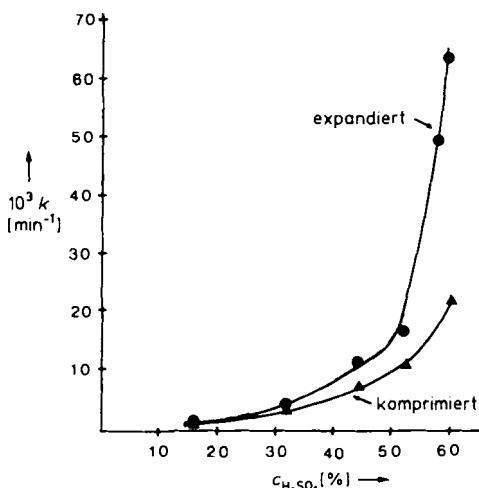
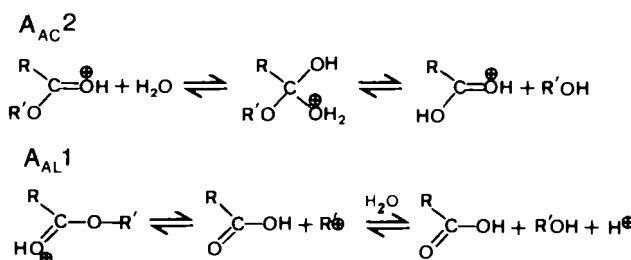


Abb. 2. Auftragung von Geschwindigkeitskonstanten (Reaktion pseudo-erster Ordnung) gegen die Schwefelsäurekonzentration für den komprimierten ($0.8 \text{ nm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) und expandierten ($3.8 \text{ nm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) Filmtyp bei $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Der drastische Unterschied im Verhalten der komprimierten ($0.8 \text{ nm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) und expandierten ($3.8 \text{ nm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) Filme wird an der Auftragung deutlich. Bei niedrigen Säurekonzentrationen sind die Hydrolysegeschwindigkeiten im wesentlichen vom Filmtyp unabhängig. Dieses Verhalten ist typisch für Reaktionen, die an einem einzelnen Zentrum stattfinden^[3, 4]. Erhöhung der Säurekonzentration bewirkt eine starke Reaktionsbeschleunigung bei den expandierten Filmen; dies spricht für einen veränderten Reaktionsmechanismus^[7]. Wenn die erhöhte Reaktivität des expandierten Films Folge eines Nachbargruppeneffektes wäre, wären parallele Kurven in Abbildung 2 zu erwarten gewesen^[1, 2], da die höhere Reaktivität des expandierten Films dann bei allen Säurekonzentrationen bemerkbar wäre. Die beiden wahrscheinlichsten säurekatalysierten Mechanismen sind in Schema 1 skizziert^[8]. Der bimolekulare $\text{A}_{\text{AC}}2$ -Mechanismus wird generell in verdünnter saurer Lösung beobachtet, und

wir halten ihn für den Hauptreaktionsweg im komprimierten Film. Bei höherer Säurekonzentration kann der unimolekulare $A_{AL}1$ -Mechanismus, der unter Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung und Bildung des sekundären 1-Phenylhexadecyl-Kations verläuft, mit dem $A_{AC}2$ -Mechanismus konkurrieren. Die Krümmung des Profils für die Reaktionsgeschwindigkeit beim komprimierten Film könnte Fehler des Films widerspiegeln, so daß der $A_{AL}1$ -Mechanismus zum Teil sogar im komprimierten Film zum Zug kommen könnte. Ein alternativer unimolekularer Mechanismus ($A_{AC}1$) unter Spaltung der Acyl-Sauerstoff-Bindung erscheint höchst unwahrscheinlich, da er die Bildung eines Acylium-Ions erfordert und nur bei hohen Säurekonzentrationen ($> 90\% H_2SO_4$) beobachtet wird^[9].



Schema 1.

Diese Analyse wird durch die Arbeiten von Yates über die Esterhydrolyse in wässriger Schwefelsäure unterstützt. Bei Acetaten des Typs II, d. h. solchen mit sekundären Alkyl-, Benzyl- oder Allylresten, bewirkt zunehmende Säurekonzentration anfangs eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, dann aber eine Abnahme, was den $A_{AC}2$ -Mechanismus widerspiegelt, der säurekatalysiert ist, aber H_2O als Nucleophil benötigt. Hierauf folgt ein weiterer, drastischer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn der $A_{AL}1$ -Mechanismus, der keine Teilnahme von Wasser als Nucleophil erfordert, bestimmt wird.

Der Nachweis kleiner Anteile (max. 8 % bei 60 % H_2SO_4 , meist 3–6 %) von 1-Phenyl-1-hexadecen unter den Produkten der Reaktion expandierter Filme bei höheren Säurekonzentrationen ist kein eindeutiger Beweis für den $A_{AL}1$ -Mechanismus, da das Alken auch durch Dehydratisierung des Alkohols I gebildet werden kann^[10]. Kontrollexperimente mit dem Alkohol im expandierten Film über Schwefelsäure ergaben ähnliche, allerdings geringfügig niedrigere Ausbeuten des Alkens.

Um genauere Einblicke in den Mechanismus zu gewinnen, wurde die Reaktivität der Esterfilme über 58 % H_2SO_4 in Abhängigkeit vom Verhältnis Fläche pro Molekül untersucht (Abb. 3). Der sigmoide Charakter der Kurve erinnert an die entsprechende Kurve für die säurekatalysierte Dehydratisierung von 1,1-Diphenyl-1-octadecanol^[2]; jedoch ist die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit hier weniger drastisch und findet bei kleinerem Verhältnis von Fläche pro Molekül (1.5 statt 2.5 nm^2) statt.

Das deutet darauf hin, daß der gasanaloge Filmtyp für die Esterhydrolyse nicht notwendig ist und daß der $A_{AL}1$ -Mechanismus bei vergleichsweise kleinem Verhältnis von Fläche pro Molekül ablaufen kann. Es ist offensichtlich, daß Nachbargruppeneffekte hier unwirksam sind; die Abwesenheit des $A_{AL}1$ -Mechanismus im komprimierten Film läßt sich auf einen einfacheren, geometrischen Grund zurückführen; bei hohen Oberflächendrücken werden die Alkylgruppen aus der Unterphase herausgedrängt, und auf diese Weise werden die Spaltung der Alkyl-Sauerstoff-Bindung und die Bildung des Kations benachteiligt. Lediglich eine kleine Veränderung des Oberflächendruckes ist notwendig, um die Al-

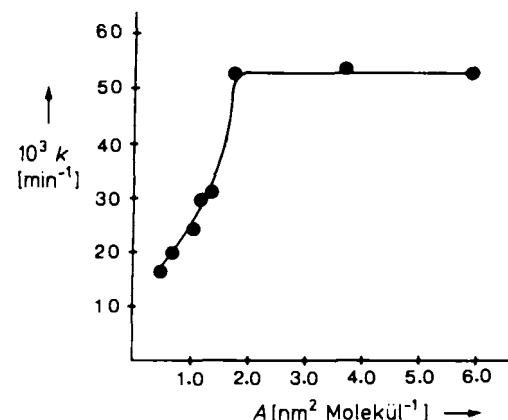


Abb. 3. Auftragung von Geschwindigkeitskonstanten (Reaktion pseudo-erster Ordnung) gegen Fläche pro Molekül über 58 % Schwefelsäure bei 25.0 \pm 0.1 °C.

kyl-Sauerstoff-Bindung in die Unterphase eintreten zu lassen, wo Bindungsspaltung und Bildung des Kations stattfinden können.

Eingegangen am 19. Oktober 1989 [Z 3597]

- [1] J. Ahmad, K. B. Astin, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7434.
- [2] J. Ahmad, K. B. Astin, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8175.
- [3] J. Ahmad, K. B. Astin, *Langmuir* 4 (1988) 780.
- [4] S. J. Valenty, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1.
- [5] A. W. Adamson: *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York 1982, S. 124–133.
- [6] P. Fromherz, *Rev. Sci. Instrum.* 46 (1975) 1380.
- [7] Die Form der Kurve ist derjenigen bemerkenswert ähnlich, die für die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Acetolyse von *threo*-3-Aryl-2-butyl-brosylaten gegen σ (Hammatt) beschrieben ist: H. C. Brown, C. J. Kim, C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5244. Auch diese Kurve resultiert aus zwei unterschiedlichen Mechanismen.
- [8] Die Mechanismen sind schematisch dargestellt und zeigen nicht die Protoneübertragungen, die bei den Intermediaten am Anfang und am Ende möglicherweise ablaufen.
- [9] K. Yates, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 136.
- [10] Dieses Alken wird bei HPLC und Kapillar-GC als einzelner Peak beobachtet und zeigt gleiches Chromatographieverhalten wie eine authentische Probe von (Z)-1-Phenyl-1-hexadecen.

Stereo- und Regioselektivität von chiralen, alkylsubstituierten *ansa*-Zirconocen-Katalysatoren bei der Methylalumoxan-aktivierten Propen-Polymerisation **

Von Werner Röll, Hans-Herbert Brintzinger*, Bernhard Rieger und Ralf Zolk

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Isotaktische Polymerisationen von α -Olefinen durch Methylalumoxan-aktivierte, chirale *ansa*-Zirconocen-Katalysatoren

[*] Prof. Dr. H.-H. Brintzinger, Dr. W. Röll
Fakultät für Chemie der Universität
D-7750 Konstanz
Dr. B. Rieger, Dr. R. Zolk
BASF AG
D-6700 Ludwigshafen

[**] *ansa*-Metallocen-Derivate, 19. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau E. Barsties (Universität Konstanz), Dr. W. Ball, Dr. J. Merthes und Dr. P. Simak (BASF AG) für die Polymeranalysen, der BASF AG für Chemikalienspenden sowie Prof. J. E. Bercaw (California Institute of Technology) und einem der Gutachter für wertvolle Hinweise. – 18. Mitteilung: P. Burger, H. U. Hund, K. Evertz, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 378 (1989) 153.