

[5.4.0]bicyclische  $\alpha$ -Oxoaminale und enthalten somit eine neuartige Substruktur. Die biologischen Eigenschaften dieser neuen Substanzklasse werden zur Zeit in einem Screening-Programm untersucht. Es sei noch hervorgehoben, daß bei der Synthese der Heterodecanamide **12** und **13** in einem Schritt zwei benachbarte quartäre und funktionalisierte Brückenköpfe entstehen.

Bei dieser intramolekularen C-Kettenverlängerung des Monosaccharids bildet sich ein cyclisches Derivat einer Nonose<sup>[9]</sup>. Wir versuchen, durch Variation des Glycols und Einsatz anderer Imide höher funktionalisierte Komponenten zu synthetisieren.

#### Arbeitsvorschrift

(1S, 6S, 7R, 8S, 9R)-6-Hydroxy-8,9-bis(trimethylsiloxy)-7-(trimethylsilyloxymethyl)-11-oxa-2-aza-tricyclo[5.3.1.0<sup>2,6</sup>]undecan-3-on **13**: 250 mg **8** (0.62 mmol) werden in entgastem, wasserfreiem Acetonitril oder *n*-Hexan gelöst und 4 h bei 18 °C mit UV-Licht ( $\lambda = 254$  nm, 60-Watt-Niederdruck-Quecksilberlampe) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel gereinigt. Bei einem Umsatz von 76% verbleiben 157 mg (83%) **13**.

Eingegangen am 19. April 1994 [Z 6863]

- [1] J. Thiem, W. Klaffke, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 154, 285–332.
- [2] J. Thiem, P. Ossowski, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 2215–2226.
- [3] J. Thiem, S. Köpper, J. Schwentner, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2135–2150.
- [4] L. Laupichler, C. E. Sowa, J. Thiem, *Bioorg. Med. Chem.*, im Druck.
- [5] Y. Kanaoka, Y. Hatanaka, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 400–401.
- [6] Y. Kanaoka, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 407–413.
- [7] A. G. Griesbeck, H. Mauder, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 97–99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 95–97.
- [8] Einen ausgezeichneten Überblick geben: B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, **1986**; H. G. Viehe, Z. Janousek in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (Hrsg.: R. Merenyi), Reidel, Dordrecht, **1986**; J. M. Tedder, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 433–442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 401–410.
- [9] Synthesen anderer Nonosederivate, insbesondere Neuraminsäurederivate: a) R. Julina, I. Müller, A. Vasella, R. Wyler, *Carbohydr. Res.* **1987**, 164, 415–432; b) S. J. Danishefsky, M. P. DeNinno, S. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3929–3940; c) C. Augé, C. Gautheron, S. David, A. Malleron, B. Gavagé, B. Bouxon, *Tetrahedron* **1990**, 46, 201–214; d) K. Okamoto, T. Goto, *ibid.* **1990**, 46, 5835; e) M. P. DeNinno, *Synthesis* **1991**, 583.

## Cyclopropanierung durch Methylenübertragung aus ( $\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen-Komplexen\*\*

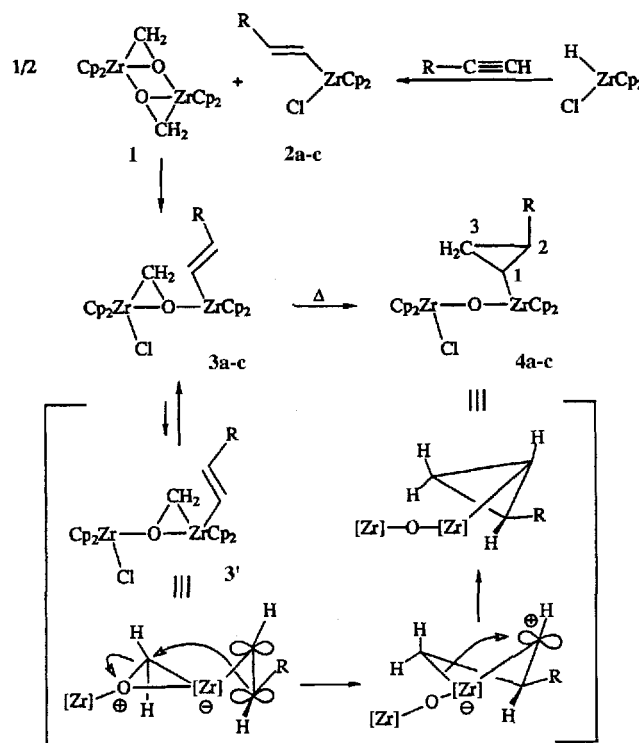
Gerhard Erker\*, Stefanie Schmuck und Maximilian Bendix

Professor Thomas Kauffmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Mehrkernige ( $\eta^2$ -Formaldehyd)zirconocen-Komplexe haben einige Eigenschaften, die an die Chemie von Methylen auf Metalloxydoberflächen erinnern<sup>[1]</sup>. So reagiert  $[(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})\text{-ZrCp}_2]_2$  **1**<sup>[2]</sup> ähnlich wie Diazomethan<sup>[3]</sup> mit katalytischen Mengen an Triethylbor glatt unter  $\text{CH}_2$ -Transfer und Methylen-oligomerisierung. Nach oxidativer Spaltung des resultierenden Produktgemischs aus Alkylborverbindungen wird eine Poisson-Verteilung der 1-Alkanole  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{C}_2\text{H}_5$  mit Oligomerisierungsgraden *n* bis zu 15 erhalten<sup>[4]</sup>. Es lag nahe zu prüfen, ob die

$\text{CH}_2$ -Gruppen von **1** unter Abspaltung der guten Abgangsgruppe Zirconocenoxid auch auf einfache Alkene übertragen werden können, wobei sich Cyclopropane bilden würden. Mit Komplex **1** konnten wir zwar eine solche Reaktion bei der direkten Umsetzung mit Alkenen nicht erreichen, jedoch gelang die Cyclopropanbildung an einem zweikernigen  $\mu$ -Oxozirconocen-Komplex, der an der molekularen Metalloxydmatrix gleichzeitig eine Zr-O-überbrückende  $\text{CH}_2$ -Gruppe und einen  $\sigma$ -gebundenen Alkenylliganden trägt.

Wir haben gezeigt, daß **1** mit Metallocenchloriden  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$  von Zirconium und Hafnium zu den zweikernigen  $[\mu\text{-(O-}\eta^1\text{:C, O-}\eta^2\text{-Formaldehyd)}]\text{metallocenen } [\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{O})\text{MCp}_2(\text{Cl})]$  reagiert<sup>[5]</sup>. Mit diesem Reaktionstyp wurden nun aus **1** und den ( $\sigma$ -Alkenyl)zirconocenchloriden **2** die entsprechenden zweikernigen Metallocenkomplexe **3** hergestellt (Schema 1). Die bei diesen Reaktionen verwendeten Alkenylkomplexe **2** wurden durch Hydrozirconierung der Alkine erhalten<sup>[6]</sup>.



Schema 1. a: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, b: R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, c: R = H.

Die Reaktion von Dimer **1** mit (*E*)-1-Hexenylzirconocenchlorid **2a** wurde in [D<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran durchgeführt und <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur bildet sich rasch die neue Verbindung **3a**, die neben den Ausgangskomponenten nach 17 h zu etwa 30% vorliegt.

Das Vorliegen eines ZrCH<sub>2</sub>O-Dreirings in **3a** folgt eindeutig aus dem typischen <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum<sup>[7]</sup> ( $\text{CH}_2$ :  $\delta = 68.6$ ,  $^1J(\text{C}, \text{H}) = 153$  Hz). Der Komplex **3a** konnte nicht in höheren Ausbeuten erhalten werden, da er bei längerer Reaktionszeit oder höherer Temperatur eine Folgereaktion eingeht, bei der die Methylengruppe an die benachbarte Alkenyleinheit unter Bildung eines Zirconium-substituierten Cyclopropan addiert wird. Das Produkt **4a** dieser Folgereaktion haben wir direkt durch die Reaktion von **1** mit **2a** in Toluol bei 90 °C (4 d) hergestellt und in ca. 60% Ausbeute isoliert (siehe Tabelle 1). Aus

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dr. S. Schmuck, Dr. M. Bendix  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9772

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** ergibt sich, daß die beiden Substituenten *trans*-ständig am Cyclopropanring angeordnet sind. Die Konfiguration der Ausgangsverbindung **2a** bleibt also bei der Reaktion erhalten.

Tabelle 1. Experimentelle Details zur Reaktion von **1** mit den Alkenyl(chloro)zirconocenen **2a–c** sowie NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **3** und **4**.

**3a** (aus einem 55:15:30-Gemisch von **1**, **2a** und **3a**, erhalten aus **1** und **2a** bei  $80^\circ\text{C}$  nach 8 h, spektroskopisch charakterisiert):  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 7.12$  (dt,  $^3J = 18.0$ ,  $^4J = 1.3$  Hz, 1H, Zr-CH=), 6.23 (s, 10H, Cp), 5.87 (s, 10H, Cp), 5.80 (dt,  $^3J = 18.0$ ,  $^4J = 6.3$  Hz, 1H, Zr-CH=CH-), 2.42 (s, 2H, ZrOCH<sub>2</sub>), 2.05 (m, 2H, =CH-CH<sub>2</sub>-), 1.46–1.39 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 0.97 (br. t, 3H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 175.3$  ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 123$  Hz, Zr-CH=), 144.2 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 147$  Hz, Zr-CH=CH), 112.5 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 174$  Hz, Cp), 108.9 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 174$  Hz, Cp), 68.6 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 153$  Hz, ZrOCH<sub>2</sub>), 39.0, 32.2, 22.9 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>).

**4a**: Synthetisiert aus 400 mg (0.80 mmol) **1** und 540 mg (1.60 mmol) **2a** in 15 mL Toluol (4 d,  $90^\circ\text{C}$ ). Umkristallisieren aus Toluol bei  $-18^\circ\text{C}$ , Ausbeute: 550 mg (58%) **4a**, Schmp.:  $138^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{ClOZr}_2$  (591.5): ber. C 54.83, H 5.62; gef. C 54.34, H 5.53; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3102, 3087, 2959, 2919, 2868, 1723, 1637, 1441, 1262, 1098, 1016, 800, 735, 609\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.98, 5.97, 5.90, 5.86$  (s, je 5H, Cp), 1.72, 1.26 (m, je 1H, 4-H, 4-H'), 1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.44 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.02 (br. t, 3H, CH<sub>3</sub>), Cyclopropyl: 1.02 (m, 1H, 2-H, unter CH<sub>3</sub>-Signal, identifiziert durch COSY), 0.87 (m, 1H, 3-H'), 0.66 (m, 1H, 3-H), -0.19 (m, 1H, 1-H); Kopplungskonstanten:  $^2J(3\text{-H}, 3\text{-H}') = 3.0$ ,  $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 7.6$  Hz,  $^3J(1\text{-H}, 3\text{-H}') = 6.7$  (*trans*-Kopplung),  $^3J(1\text{-H}, 3\text{-H}) = 10.0$  (*cis*-Kopplung),  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 3.0$  (*trans*-Kopplung),  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}') = 7.5$  Hz (*cis*-Kopplung);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 113.7$  ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 172$  Hz, Cp), 111.4 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 172$  Hz, Cp), 111.3 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 172$  Hz, Cp), 38.6 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 122$  Hz, CH<sub>2</sub>), 36.5 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 132$  Hz, Zr-Cyclopropyl-CH), 33.5 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 127$  Hz, CH<sub>2</sub>), 25.6 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 157$  Hz, Cyclopropyl-C-2), 23.4 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 124$  Hz, CH<sub>2</sub>), 19.3 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 158$  Hz, Cyclopropyl-C-3), 14.5 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 121$  Hz, CH<sub>3</sub>).

**3b** (aus einem 29:28:43-Gemisch von **1**, **2b** und **3b**, erhalten aus **1** und **2b** bei  $80^\circ\text{C}$  nach 8 h, spektroskopisch charakterisiert):  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.19$  (dt,  $^3J = 18.0$ ,  $^4J = 1.3$  Hz, 1H, Zr-CH=), 5.98 (s, 10H, Cp), 5.72 (s, 10H, Cp), 2.40 (s, 2H, ZrOCH<sub>2</sub>), 2.23 (m, 2H, =CHCH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.06 (br. t, 3H, CH<sub>3</sub>), Zr-CH = CH-Resonanz nicht gefunden;  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 175.5$  ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 118$  Hz, Zr-CH=), 143.9 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 148$  Hz, Zr-CH=CH), 112.5 (Cp), 108.9 (Cp), 68.6 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 153$  Hz, ZrOCH<sub>2</sub>), 41.4 (=CH-CH<sub>2</sub>), 23.1 (CH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>3</sub>).

**4b**: Synthetisiert aus 250 mg (0.50 mmol) **1** und 340 mg (1.00 mmol) **2b** in 20 mL Toluol (4 d,  $90^\circ\text{C}$ ), Produkt aus Toluol gefällt bei  $-18^\circ\text{C}$ , Ausbeute 340 mg (59%) **4b**, enthält ca. 10% nicht identifizierte Verunreinigung, Schmp.  $121^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{ClOZr}_2$  (577.4): ber. C 54.08, H 5.41; gef. C 52.02, H 5.49; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3086, 2969, 2926, 2869, 1716, 1625, 1440, 1352, 1262, 1101, 1017, 802, 738, 610\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.98$ (s, 5H, Cp), 5.97(s, 5H, Cp), 5.85 (s, 10H, 2Cp), 1.68, 1.22 (m, je 1H, 4-H, 4-H'), 1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.05 (br. t, 3H, CH<sub>3</sub>), Cyclopropyl: 1.05 (m, 1H, 2-H, unter CH<sub>3</sub>-Signal, identifiziert durch COSY), 0.86 (m, 1H, 3-H'), 0.65 (m, 1H, 3-H), -0.21 (m, 1H, 1-H); Kopplungskonstanten:  $^2J(3\text{-H}, 3\text{-H}') = 3.7$ ,  $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 7.0$  (*trans*-Kopplung),  $^3J(1\text{-H}, 3\text{-H}') = 7.6$  (*trans*-Kopplung),  $^3J(1\text{-H}, 3\text{-H}) = 10.0$  (*cis*-Kopplung),  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 3.7$  (*trans*-Kopplung),  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}') = 7.5$  Hz (*cis*-Kopplung);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 113.7$ (2 Cp), 111.4 (Cp), 111.3 (Cp), 41.1 (CH<sub>2</sub>), 36.5 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 133$  Hz, Zr-Cyclopropyl-CH), 25.4 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 155$  Hz, Cyclopropyl-C-2), 23.9 (CH<sub>2</sub>), 19.3 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 155$  Hz, Cyclopropyl-C-3), 14.7 (CH<sub>3</sub>).

**3c** (aus einem 20:20:60-Gemisch von **1**, **2c** und **3c**, erhalten aus **1** und **2c** bei Raumtemperatur in THF, spektroskopisch charakterisiert):  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 7.52, 6.14, 5.54$  (ABX,  $^3J_{\text{trans}} = 19.5$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 14.5$ ,  $^2J = 3.9$  Hz, je 1H, Zr-CH=CH<sub>2</sub>), 6.22 (s, 20H, Cp), 2.37 (s, 2H, ZrOCH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 185.6$  ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 120$  Hz, Zr-CH=), 127.3 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 153$  Hz,  $^2J(\text{C},\text{H}) = 6$  Hz, Zr-CH=C<sub>2</sub>), 113.2 (Cp), 109.3 (Cp), 64.8 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 153$  Hz, ZrOCH<sub>2</sub>).

**4c**: Synthetisiert aus 300 mg (0.60 mmol) **1** und 338 mg (1.20 mmol) **2c** in 40 mL Toluol (6 d,  $90^\circ\text{C}$ ), Produkt isoliert aus Toluol bei  $-20^\circ\text{C}$ , Ausbeute 400 mg (44%) **4c**, enthält ca. 30%  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]\text{O}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.96$  (s, 10H, Cp), 5.82 (s, 10H, Cp), Cyclopropyl: 1.01 (m, 2H), 0.64 (m, 2H), -0.20 (m, 1H); Kopplungskonstanten:  $^2J = 3.0$ ,  $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 7.6$  (*trans*-Kopplung),  $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}') = 9.8$  (*cis*-Kopplung),  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 4.3$  (*trans*-Kopplung),  $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}') = 9.7$  Hz (*cis*-Kopplung);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 113.7$  (Cp), 108.0 (Cp), 26.5 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 129$  Hz, Zr-Cyclopropyl-CH), 11.1 ( $^1J(\text{C},\text{H}) = 155$  Hz, Cyclopropyl-CH<sub>2</sub>).

Die entsprechenden ( $\sigma$ -Cyclopropyl)zirconium-Komplexe **4b, c** entstehen bei der Umsetzung von **1** mit (*E*)-1-Pentenylzirconocenchlorid **2b** bzw. Vinylzirconocenchlorid **2c**. In beiden Fällen kann durch das NMR-spektroskopische Verfolgen

der Reaktion die Bildung der Zwischenprodukte **3b** und **3c** nachgewiesen werden. Die Reaktion von **1** mit dem Acetylen-Hydrozirconierungsprodukt **2c** ist im Gegensatz zu den beiden anderen Reaktionen mit **2a, b** wesentlich weniger selektiv. Dabei wird neben dem Cyclopropylmetallocen-Komplex **4c** noch  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}]\text{O}-\text{ZrCp}_2(\text{Cl})$  in ca. 30% Ausbeute erhalten.

Detaillierte Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus dieser Cyclopropanierung am Metallocenoxid-Gerüst stehen noch aus. Wir nehmen an, daß die primär gebildete Verbindung **3** durch eine dyotrope Umlagerung<sup>[7,8]</sup> mit dem Isomer **3'** im Gleichgewicht steht, bei dem die zu übertragende Methylengruppe und der Alkenylacceptor am Zr-O-Zr-Templat sich räumlich sehr nahe kommen. Darüber hinaus ist die  $\mu$ -Oxobis-(zirconocen)-Einheit eine gute Abgangsgruppe, und die O-Zr-verbrückende CH<sub>2</sub>-Gruppe ist durch den benachbarten Oxonium-Sauerstoff für einen nucleophilen Angriff aktiviert. Die Bildung der C-C-Bindung zwischen dem Alken und der CH<sub>2</sub>-Gruppe unter Spaltung der C-O-Bindung des Zr-O-C-Dreirings, gefolgt von einer 1,2-Alkylverschiebung vom Zirconiumatom zum benachbarten ehemaligen Alkenkohlenstoff (siehe Schema 1) erklärt zwanglos die Bildung der Cyclopropanierungsprodukte **4** mit der beobachteten Stereochemie.

Mit diesen Reaktionen mehren sich die Beispiele, bei denen kleine organische Einheiten an dem durch Cyclopentadienylliganden molekular stabilisierten Zr-O-Zr-Metalloxid aufeinander zuwandern und miteinander reagieren<sup>[3,9]</sup>. Aus der Chemie solcher molekularer Verbindungen kann man deshalb vielleicht tatsächlich etwas über mögliche Einzelschritte von Reaktionen an Metalloxidphasen heterogener Katalysatoren lernen<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 19. Mai 1994 [Z 6948]

- [1] Fischer-Tropsch-Chemie entspricht in wesentlichen Teilen der Chemie von Methylen auf der Metall/Metalloxid-Katalysatoroberfläche: F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **1926**, 7, 97; *Chem. Ber.* **1926**, 59, 830; R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6181; *ibid.* **1981**, 103, 1287; E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 479; C. K. Rofer-De Porter, *ibid.* **1981**, 81, 447; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 117, zit. Lit.
- [2] G. Erker, U. Hoffmann, R. Zwertler, P. Betz, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 630.
- [3] C. E. H. Bawn, A. Ledwith, *Prog. Boron Chem.* **1964**, 1, 345, zit. Lit.; siehe auch: J. J. Tufariello, L. T. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4757; R. Köster, B. Rickborn, *ibid.* **1967**, 89, 2782.
- [4] G. Erker, S. Schmuck, U. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2330; siehe auch: K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, *ibid.* **1983**, 105, 3353; R. Köster, M. Yalpani, *Angew. Chem.* **1985**, 95, 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 572.
- [5] G. Erker, M. Mena, M. Bendix, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, C5.
- [6] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 333; G. Erker, R. Schlund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, 8, 2349; I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwertler, G. Erker, *ibid.* **1990**, 9, 517, zit. Lit.
- [7] G. Erker, M. Bendix, R. Petrenz, *Organometallics* **1994**, 13, 456.
- [8] M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 33; G. Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2437.
- [9] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 103; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 397, zit. Lit.
- [10] Zur Beschreibung von entfernt verwandten molekularen Fischer-Tropsch-Modellverbindungen siehe: M. L. Turner, P. K. Byers, H. C. Long, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4417, zit. Lit.