

Beschleunigung der Pauson-Khand-Reaktion durch primäre Amine**

Takumichi Sugihara,* Mamiko Yamada, Hitoshi Ban, Masahiko Yamaguchi* und Chikara Kaneko

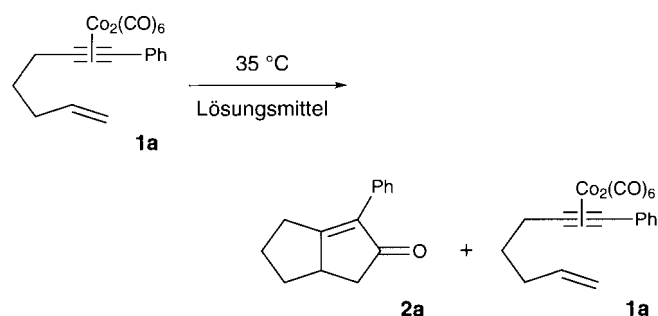
Die Pauson-Khand-Reaktion ist eine der effektivsten Methoden zur Synthese von Cyclopentenonen^[1,2] und findet breite Anwendung in der Synthese einer Vielzahl von Naturstoffen.^[3] „Harte“ Liganden, die üblicherweise ein N- oder O-Atom enthalten, lockern bekanntermaßen die M-CO-Bindung in Metall-Carbonylkomplexen und erleichtern so einen Ligandenaustausch.^[4,5] Wenn „harte“ Liganden mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alkin})]$ -Komplexen in Gegenwart von Olefinen reagieren, könnte die Substitution von CO-Liganden durch das Olefin erleichtert werden. Da das koordinierende Alkin durch den Lockerungseffekt der „harten“ Liganden ebenfalls reaktiver geworden ist, könnte so die Pauson-Khand-Reaktion beschleunigt werden.^[6] Zunächst haben wir „harte“ Liganden als Lösungsmittel eingesetzt, um deren Effekt auf die Pauson-Khand-Reaktion zu untersuchen und um unsere Hypothese zu prüfen (Tabelle 1). In den üblicherweise für die Pauson-Khand-Reaktion verwendeten aprotischen Lösungsmitteln fand die gewünschte Cyclisierung bei 35 °C auch innerhalb von drei Tagen nicht statt (Nr. 1–4). Auch in Ethanol oder Triethylamin, die beide als „harte“ Liganden fungieren können, wurde der Komplex **1a** fast quantitativ zurückerhalten (Nr. 5 und 6). Während die Cyclisierung in Diethylamin langsam verlief (Nr. 7), war sie in Cyclohexylamin nach fünf Minuten vollständig abgelaufen, und **2a** wurde

Da Cyclohexylamin am besten zur Beschleunigung der Pauson-Khand-Reaktion geeignet zu sein scheint, haben wir seine Menge variiert, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden (Tabelle 1). Mit zehn Äquivalenten Amin in 1,2-Dichlorethan bei 25 °C war die gewünschte Cyclisierung

Tabelle 1. Die Pauson-Khand-Reaktion von **1a** in unterschiedlichen Lösungsmitteln[a].

Nr.	Lösungsmittel	CyNH ₂ [Äquiv.][b]	T [°C]	t	Ausbeute[%] 2a	1a
1	<i>n</i> -Hexan	–	35	3 d	–	99
2	Toluol	–	35	3 d	–	98
3	1,2-Dichlorethan	–	35	3 d	–	99
4	1,4-Dioxan	–	25	4 d	–	98
5	EtOH	–	35	3 d	–	99
6	Et ₃ N	–	35	3 d	–	99
7	Et ₃ NH	–	35	3 d	46[c]	23
8	<i>n</i> PrNH ₂	–	35	5 min	52[c]	–
9	<i>i</i> PrNH ₂	–	35	5 min	68[c]	–
10	CyNH ₂ [b]	–	35	5 min	72[c]	–
11	<i>t</i> BuNH ₂	–	35	3 d	54[c]	15
12	1,2-Dichlorethan	10	25	10 d	46[d]	13
13	1,2-Dichlorethan	6	83	5 min	99	–
14	1,2-Dichlorethan	3.5	83	5 min	99	–
15	1,2-Dichlorethan	3	83	15 min	99	–
16	1,2-Dichlorethan	1	83	90 min	94	–
17	1,2-Dichlorethan	0	83	10 h	62[c]	–

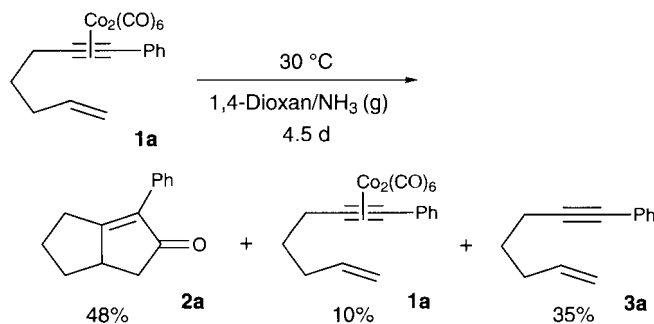
[a] Alle Reaktionen wurden in einer 0.2 M Lösung unter Argon durchgeführt. [b] Cy = Cyclohexyl. [c] Daneben entstanden nicht näher charakterisierte polare Nebenprodukte. [d] Daneben wurde 1-Phenyl-6-hepten-1-in (**3a**) in 26% Ausbeute erhalten.



in guter Ausbeute erhalten (Nr. 10).^[7,8] Anhand des Vergleichs der Versuche Nr. 6–11 wird deutlich, daß in primären Aminen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht ist. Die Alkylgruppe der primären Amine hat dabei ebenfalls einen großen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Es scheint, daß leicht gehinderte Amine, wie solche mit sekundären Alkylgruppen, die Pauson-Khand-Reaktion erheblich beschleunigen. Amine mit primären Alkylgruppen gaben hingegen keine eindeutig besseren Ergebnisse (Nr. 8), während tertiäre Alkylgruppen die Reaktionsgeschwindigkeit senkten (Nr. 11).

langsam, und es trat daneben Dekomplexierung auf (Nr. 12). Dagegen wurde das Cyclisierungsprodukt **2a** bei 83 °C in quantitativer Ausbeute gebildet (Nr. 13). Die Versuche Nr. 12–17 machen deutlich, daß mehr als drei Äquivalente Amin und höhere Reaktionstemperaturen nötig sind, um die gewünschte Cyclisierung in kurzer Zeit und in quantitativer Ausbeute durchzuführen. Weitere Lösungsmittel wie *n*-Hexan, Toluol, 1,2-Dimethoxyethan, THF, 1,4-Dioxan, 2-Propanol, Acetonitril und *N,N*-Dimethylformamid wurden getestet, aber bislang ist 1,2-Dichlorethan das geeignetste Lösungsmittel, damit die Reaktionen in diesen Systemen glatt verlaufen und quantitative Ausbeuten resultieren. Die beschriebenen Bedingungen eröffnen einen neuen und präparativ einfachen Weg, um die Pauson-Khand-Reaktion ohne Oxidantien zu beschleunigen.

Da primäre Amine die Pauson-Khand-Reaktion deutlich beschleunigen, sollte Ammoniak keine Ausnahme sein. Wird **1a** in mit Ammoniak gesättigtem 1,4-Dioxan bei 0 °C gelöst und in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 4.5 Tage bei 30 °C gerührt, wurden das gewünschte Produkt **2a** sowie **3a** gebildet. Die Verwendung geschlossener Apparaturen ist,



[*] Dr. T. Sugihara, Prof. Dr. M. Yamaguchi, M. Yamada, H. Ban, Prof. Dr. C. Kaneko
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University
Aobayama, Sendai 980-77 (Japan)
Telefax: Int. + 22/217-6811
E-mail: taku@mail.pharm.tohoku.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Inoue Research Award for the Young Scientist und von der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften sowie vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Nr. 08404050, 09771890) gefördert. T. S. dankt Dr. Christophe Coperét, Scripps Research Institute, CA (USA), für hilfreiche Diskussionen.

besonders im Falle großer Ansätze, präparativ nicht unproblematisch. Daher beschlossen wir, ein Zweiphasensystem^[9] zu verwenden, in dem eine wäßrige Ammoniumhydroxidlösung die Ammoniakquelle ist. Die Ergebnisse unter verschiedenen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Mit einer 16 M wäßrigen Ammoniumhydroxidlösung als

Tabelle 2. Die Pauson-Khand-Reaktion von **1a** in einem Zweiphasensystem unter verschiedenen Bedingungen [a].

Nr.	wäßriges Lösungsmittel	T [°C]	t	Ausbeute [%]		
				2a	1a	3a
1	16 M NH ₄ OH	25	2 d	72	–	25
2	H ₂ O	25	4 d	–	97	–
3	H ₂ O	100	30 min	–	91	–
4	16 M NH ₄ OH	70	15 min	83	–	16
5	16 M NH ₄ OH	100	15 min	95	–	4
6	4 M NH ₄ OH	100	15 min	91	–	9
7	2 M NH ₄ OH	100	15 min	93	–	7
8	1 M NH ₄ OH	100	45 min	96	–	–
9	5 M NaOH	100	15 min	38 [b]	–	–
10	4.7 M NH ₄ Cl	100	15 min	22	62	–

[a] Alle Reaktionen wurden in 0.1 M 1,4-Dioxan/wäßriges Lösungsmittel (1/3, v/v) durchgeführt. [b] Daneben entstanden nicht näher charakterisierte polare Nebenprodukte.

Cosolvens findet die Cyclisierung sogar bei 25 °C statt (Nr. 1); daneben entsteht das dekomplexierte Enin **3a**. Ein Vergleich dieses Versuches mit der Umsetzung von **1a** mit gasförmigem Ammoniak in 1,4-Dioxan läßt vermuten, daß auch Wasser den Reaktionsverlauf beeinflusst. Wasser selbst ist aber kein wirksamer Promotor, da auch bei 100 °C keine Reaktion eintritt (Nr. 2 und 3). Weiterhin begünstigen höhere Temperaturen die Cyclisierung gegenüber der Dekomplexierung (Nr. 1, 4 und 5). Sogar weniger konzentrierte Ammoniumhydroxidlösungen beschleunigen die Cyclisierung bis hinab zu einer Konzentration von etwa 1 M, unterhalb derer die Reaktion langsamer wird (Nr. 8). Mäßige Ammoniumhydroxidkonzentrationen scheinen also entscheidend bei der Durchführung der Reaktion zu sein. Mit einer wäßrigen Natriumhydroxid- statt einer Ammoniumhydroxidlösung verlief die gewünschte Cyclisierung nicht glatt, sondern es wurde eine komplexe Reaktionsmischung erhalten (Nr. 9). Wäßrige Ammoniumchloridlösung verlangsamte die Reaktion (Nr. 10). Daraus folgt, daß weder Hydroxid-Anionen noch Ammonium-Kationen, sondern Ammoniak nötig ist, um die Reaktionsgeschwindigkeit der Pauson-Khand-Reaktion in diesem Zweiphasensystem zu erhöhen. Es ist zu betonen, daß wäßrige Ammoniumhydroxidlösung der preiswerteste und bequemste Promotor für die Pauson-Khand-Reaktion ist und man durch einfaches Extrahieren spektroskopisch reine Produkte erhält.^[10] Nach unserem Wissen ist die vorgestellte Methode der erste Bericht über eine Pauson-Khand-Cyclisierung^[1,2,11] in Gegenwart von Wasser.^[12]

Zwei Bedingungen, A und B, zur Beschleunigung der Pauson-Khand-Reaktion wurden mit einigen Substraten getestet: A) 3.5 Äquivalente Cyclohexylamin in 1,2-Dichlorethan bei 83 °C und B) eine 1:3-Mischung (v/v) aus 1,4-Dioxan und 2 M wäßriger Ammoniumhydroxidlösung bei 100 °C (Tabelle 3). In allen Fällen war die Reaktion nach kurzer Zeit abgeschlossen und lieferte die gewünschten Cyclopentenone in guten Ausbeuten. Die nach beiden Methoden erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten waren im allgemeinen recht ähnlich.

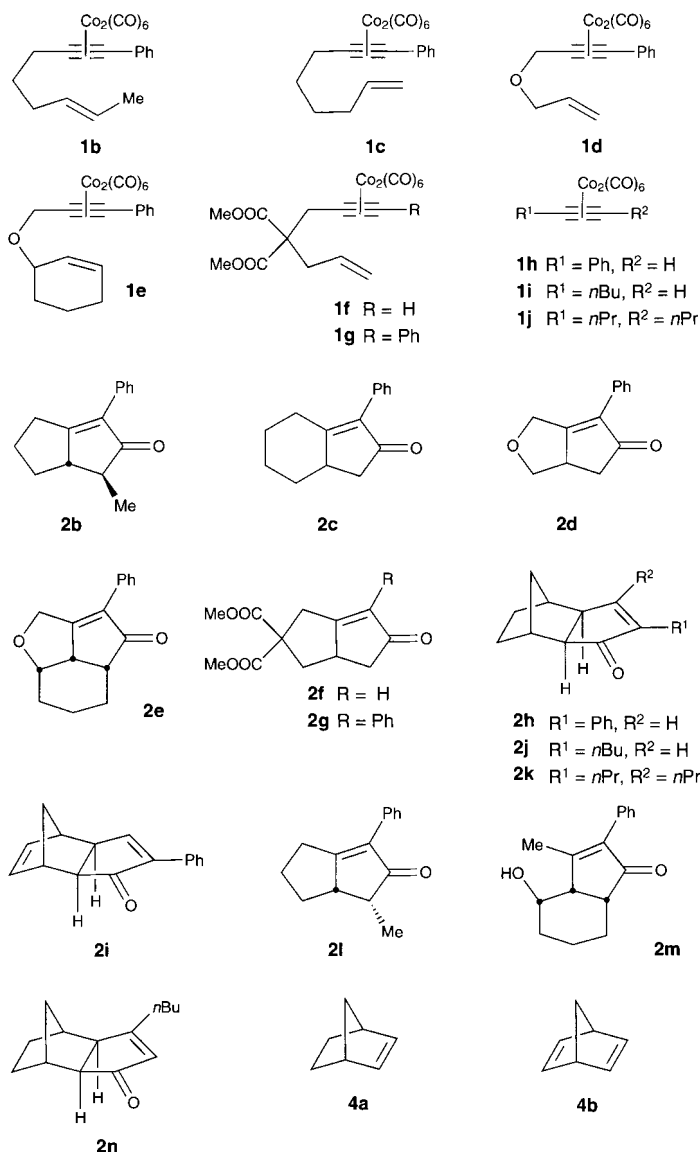


Tabelle 3. Die Pauson-Khand-Reaktion von **1b–j** unter verschiedenen Bedingungen.

Nr.	Edukt		Produkt	Bedingungen A [a]		Bedingungen B [b]	
	1	4		t [min]	Ausb. [%]	t [min]	Ausb. [%]
1	b		b	10	89 [c]	30	92
2	c		c	30	90 [d]	30	90
3	d		d	10	60	10	78
4	e		e	30	71 [e]	45	75 [f]
5	f		f	10	62	30	67
6	g		g	20	89	30	90
7	h	a [g]	h	10	98 [h]	10	100 [h]
8	h	b [g]	i	10	83 [h]	30	50 [h, i]
9	i	a [g]	j	15	94 [h]	10	92 [j]
10	j	a [g]	k	10	45 [h]	135	42 [h]

[a] Die Reaktionen wurden in einer 0.2 M 1,2-Dichlorethanlösung bei 83 °C in Gegenwart von 3.5 Äquiv. Cyclohexylamin unter Argon durchgeführt. [b] Die Reaktionen wurden in einer 0.1 M 1,4-Dioxanlösung/2 M wäßrige NH₄OH-Lösung (1/3, v/v) bei 100 °C unter Argon durchgeführt. [c] **2c** und **2l** wurden in jeweils 5 % Ausbeute gebildet. [d] **2b** und **2l** wurden in jeweils 2 % Ausbeute gebildet. [e] **2m** wurde in 14 % Ausbeute gebildet. [f] **2m** wurde in 12 % Ausbeute gebildet. [g] 1.5 Äquiv. [h] Es wurde kein anderes Regio- oder Stereoisomer nachgewiesen. [i] Mit 10 Äquiv. **4b** (30 min, Bedingungen B) wurde **2i** in 91 % Ausbeute erhalten. [j] **2n** wurde in 4 % Ausbeute gebildet.

Es wurden präparativ einfach anzuwendende und ökonomische Promotoren für die Pauson-Khand-Reaktion entwickelt. Zur Zeit befassen wir uns mit der Aufklärung des Reaktionsmechanismus und dem detaillierten Studium der Reaktion von $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alkin})]$ -Komplexen mit primären Aminen.

Experimentelles

Reaktionsbedingungen A: **2a**: Eine Lösung von 456 mg (1.00 mmol) **1a** und 0.395 mL (3.49 mmol) Cyclohexylamin in 5 mL 1,2-Dichlorethan wurde in einer Argonatmosphäre 5 min bei 83 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Et_2O zugefügt und die entstandene Suspension filtriert. Das Filtrat wurde nacheinander mit 5proz. wäßriger HCl, H_2O und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel ($\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$, 15/85) erhielt man 197 mg (99%) **2a**: Schmp. 65 °C ($\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$); IR (Film): $\tilde{\nu} = 1693, 740, 700 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.0\text{--}1.25$ (m, 1H), 2.0–2.15 (m, 2H), 2.15–2.35 (m, 2H), 2.55–2.75 (m, 1H), 2.75–3.0 (m, 3H), 7.2–7.35 (m, 1H), 7.35–7.45 (m, 2H), 7.55–7.65 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 25.57, 26.98, 30.61, 42.61, 44.29, 127.50, 128.05, 128.08, 131.66, 134.14, 185.50, 208.58$; C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ (198.26): C 84.81, H 7.12; gef.: C 84.53, H 7.12.

Reaktionsbedingungen B: **2h**: Eine Lösung von 440 mg (1.13 mmol) **1h** und 160 mg (1.70 mmol) Norbornen **4a** in 3.0 mL 1,4-Dioxan und 9 mL 2M wäßriger NH_4OH -Lösung wurde unter Argon 10 min bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Et_2O zugefügt und die entstandene Suspension filtriert. Das Filtrat wurde nacheinander mit H_2O , 5proz. wäßriger HCl und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel ($\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$, 15/85) lieferte 253 mg (100%) **2h**: Schmp. 95 °C ($\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$); IR (Film): $\tilde{\nu} = 1693 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.95\text{--}1.05$ (m, 1H), 1.05–1.2 (m, 1H), 1.25–1.45 (m, 2H), 1.55–1.8 (m, 2H), 2.28 (br. d, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 1H), 2.37 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 1H), 2.50 (br. d, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 1H), 2.65–2.75 (m, 1H), 7.25–7.45 (m, 3H), 7.64 (d, $J = 2.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.65–7.75 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 28.24, 28.99, 31.13, 38.22, 39.33, 39.52, 47.59, 54.83, 127.06, 128.40, 131.57, 146.07, 160.31, 209.12$; C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ (198.26): C 86.45, H 6.55; gef.: C 86.33, H 6.55.

Eingegangen am 7. Januar,
veränderte Fassung am 22. August 1997 [Z9965/9966]

Stichwörter: Alkinkomplexe • Amine • Carbonylkomplexe • Cobalt • Cyclisierungen

- [7] Die Geschwindigkeit der Pauson-Khand-Reaktion wurde nur dann erhöht, wenn die Substrate tertiäre Amino- oder Sulfidgruppen enthielten: M. E. Krafft, I. L. Scott, R. H. Romero, S. Feibelmann, C. E. Van Pelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7199.
- [8] Amine könnten das koordinativ ungesättigte Co-Intermediat stabilisieren: Lit. [6b,c].
- [9] Übersichten über Reaktionen in Zweiphasensystemen: a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524; b) A. Lubineau, J. Augé, Y. Queneau, *Synthesis* **1994**, 741.
- [10] In einigen Fällen konnten spektroskopisch reine Proben der Cyclopentenone durch die Pauson-Khand-Reaktion unter einfachen thermischen Bedingungen nicht erhalten werden [1,2], sie wurden durch Filtration durch Kieselgel gereinigt.
- [11] Siehe auch: E. Negishi in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1163.
- [12] Es gibt einige Berichte über Co-vermittelte organische Reaktionen in wäßrigen Medien. Dabei handelt es sich jedoch hauptsächlich um Hydroformylierungen und Carbonylierungen, die durch aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und H_2O oder HO^- entstandene $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ -Ionen vermittelt werden: a) F. Francalanci, M. Foà, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 59; b) P. Eilbracht, E. Balß, M. Acker, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1131; c) M. Miura, F. Akase, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2623; d) C. Zucchi, G. Pályi, V. Galamb, E. Sámár-Szerencsés, L. Markó, P. Li, H. Alper, *Organometallics* **1996**, *15*, 3222.

Sukzessive Reaktion von Bis(iodzinkio)methan mit zwei unterschiedlichen Elektrophilen**

Kiitiro Utimoto,* Narihiro Toda, Takeshi Mizuno, Masami Kobata und Seijiro Matsubara

Geminale Dimetallreagentien sind für die Organische Synthese von Interesse,^[1] und ihre Herstellung wurde ausführlich untersucht.^[2] Die Anwendungen dieser Reagentien konzentrieren sich auf die regioselektive Olefinierung von Carbonylverbindungen^[3] und die Kupplung mit zwei unterschiedlichen elektrophilen Bausteinen.^[4] Wir entwickelten eine Methode zur Darstellung von *gem*-Bis(halogenzinkio)alkanen aus den entsprechenden Dihalogeniden und verwendeten die zinkorganischen Verbindungen zur Olefinierung von Aldehyden und Ketonen.^[5] Wir beobachteten zudem, daß bei der Reaktion mit Wasser oder Iod die Reaktivität einer der beiden C-Zn-Bindungen des Bis(iodzinkio)methans viel höher ist als die der anderen.^[5b] Diese Ergebnisse regten dazu an, die beiden C-Zn-Bindungen unterschiedlich zu nutzen. Hier beschreiben wir eine stufenweise Reaktion von *gem*-Dizinkverbindungen mit zwei verschiedenen Elektrophilen unter Palladium-Katalyse.

Zunächst wendeten wir uns der Pd-katalysierten Kupplung von Bis(iodzinkio)methan **1** mit Allylchloriden zu. Wie in Gleichung (1) gezeigt, wurde ein Allylchlorid **2** (1.0 mmol) mit **1** (1.0 mmol) in Gegenwart von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (0.025 mmol) und einem Phosphan **3** (0.1 mmol) als Ligand in THF umgesetzt (dba = Dibenzylidenacetone).

[*] Prof. K. Utimoto, N. Toda, T. Mizuno, M. Kobata, Dr. S. Matsubara
Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering
Kyoto University
Yoshida, Sakyo, Kyoto, 606-01 (Japan)
Telefax: Int. +75/753-4863
E-mail: utimoto@orgx2.kuic.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt (Grant in Aid Nr. 06403025, 09231223, 09238221).

- [1] a) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 36; b) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, M. I. Foreman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 977; c) P. L. Pauson, I. U. Khand, *Ann. NY Acad. Sci.* **1977**, *295*, 2; d) P. L. Pauson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5855.
- [2] Übersichten: a) P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1987**, S. 233; b) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081; c) N. E. Schore in *Organic Reactions*, Vol. 40 (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1991**, S. 1; d) N. E. Schore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1037; e) N. E. Schore in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, New York, **1995**, S. 703.
- [3] Wichtige Beiträge für die Anwendung in der Naturstoffsynthese: a) D. C. Billington, P. L. Pauson, *Organometallics* **1982**, *1*, 5861; b) C. Exon, P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2477; c) N. E. Schore, E. G. Rowley, *ibid.* **1988**, *110*, 5224; d) S. Takano, K. Inomata, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 169; e) S. Takano, K. Inomata, K. Ogasawara, *Chem. Lett.* **1992**, 443; f) S. Yoo, S.-H. Lee, N. Jeong, I. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3435; g) T. F. Jamison, S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5505.
- [4] Siehe z. B.: C. M. Lukehart, *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*, Brooks/Cole, Monterey, **1985**.
- [5] Es gibt ein Beispiel, in dem THF, ein „harter“ Ligand, als Promotor für die Ligand austauschreaktion in der Synthese von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{aren})]$ -Komplexen eingesetzt wird: C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 155.
- [6] Weitere Promotoren für die Pauson-Khand-Reaktion: Aminoxyde: a) S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5289; b) N. Jeong, Y. K. Chung, B. Y. Lee, S. H. Lee, S.-E. Yoo, *Synlett* **1991**, 204; c) W. J. Kerr, G. G. Kirk, D. Middlemiss, *ibid.* **1995**, 1085; Phosphinoxyde: d) D. C. Billington, I. M. Helps, P. L. Pauson, W. Thomson, D. Willson, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 233; Sulfoxide: e) Y. K. Chung, B. Y. Lee, N. Jeong, M. Hudecek, P. L. Pauson, *Organometallics*, **1993**, *12*, 220.