

Siebenringe durch Cyclisierungen an Übergangsmetall-Komplexen: [4+3], [3+2+2] und [5+2]

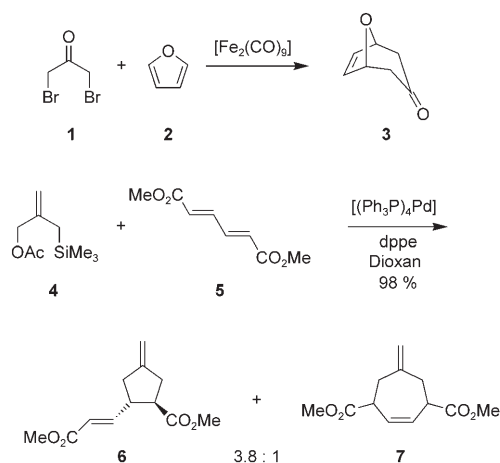
Holger Butenschön*

Carbocyclen · Cobalt · Cyclisierungen ·
Koordinationschemie · Übergangsmetalle

Übergangsmetall-Komplexe ermöglichen in ihrer Koordinationssphäre ungewöhnliche Reaktionen, die außerhalb dieser Umgebung meist nicht möglich sind. Dabei haben Cyclisierungsreaktionen insbesondere mit energiereichen ungesättigten Verbindungen wie Alkinen, Allenen oder gespannten ungesättigten Kleinringverbindungen immer wieder Aufsehen erregt. Heute werden einige dieser Reaktionen in der organischen Synthese angewendet; in diesem Zusammenhang sei auf die Pauson-Khand-Reaktion^[1–5] – also die Bildung von Cyclopentenonen aus einem Alken, einem Alkin und CO – ebenso hingewiesen wie auf die [2+2+2]-Cyclisierung von Alkinen,^[6–13] die derzeit durch aktuelle Arbeiten der Arbeitsgruppen Tanaka, Shibata, Aubert, Deiters und Heller eine eindrucksvolle Renaissance erlebt.^[14–21] Derartige Cyclisierungen unterscheiden sich in ihrer Atomökonomie grundsätzlich von den heute so wichtigen Ringschluss-Metathesereaktionen, bei denen kleine ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethen oder 2-Butin in denselben molaren Mengen anfallen wie die eigentlich gewünschten Produkte. Außer der Pauson-Khand-Reaktion und der [2+2+2]-Cyclisierung, die mit Fünf- und Sechsrigen Teilstrukturen liefern, die in der Natur besonders häufig zu finden sind, wurden auch Cyclisierungsreaktionen entwickelt, mit denen andere Ringgrößen zugänglich werden. Dazu zählen interessante Siebenring-Synthesen, die, wie einem Übersichtsartikel von Lautens et al. zu entnehmen ist,^[22] deutlich seltener sind als viele andere Übergangsmetall-vermittelte Cyclisierungen und bereits 1995 Gegenstand eines Highlights in der *Angewandten Chemie* waren.^[23]

Bei Cyclisierungen zu Siebenringen hat man zwischen [4+3]- und [3+2+2]- sowie [5+2]-Cyclisierungen zu unterscheiden. Bereits 1979 hat Noyori Arbeiten zu Reaktionen von α,α' -Dibromketonen wie **1** mit Dienen in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ unter Bildung von Cycloheptenonen zusammengefasst. Dabei geht man von einem Eisen-koordinierten Oxyallyl-Intermediat aus, das in

einer [4+3]-Cyclisierung mit dem Dien zum Siebenring reagiert. Mit Furan (**2**) lassen sich die als Primärprodukt erhaltenen Sauerstoff-überbrückten Cycloheptenone wie **3** leicht zu den entsprechenden Tropon-Derivaten öffnen (Schema 1).^[24] Die Cycloaddition von Allyl-Kationen mit Dienen

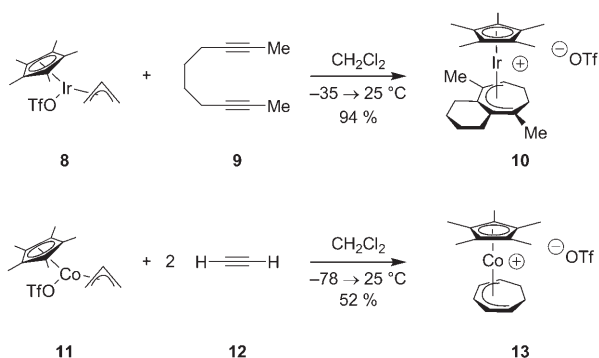


Schema 1. [4+3]-Cyclisierungen. dppe = Bis(diphenylphosphanyl)-ethan.^[24, 26]

hat sich in der Folgezeit zu einer allgemeinen Synthesemethode entwickelt.^[25] Wichtige weitere [4+3]-Cyclisierungen wurden dann in den achtziger Jahren von Trost et al. publiziert, denen aus 2-[(Trimethylsilyl)methyl]allylacetat (**4**) in Gegenwart von Palladium(0)-Katalysatoren die Bildung von Trimethylenmethan-Intermediaten gelang, die mit elektronenarmen Dienen wie **5** neben Vinyl-substituierten Methylcyclopentanen **6** auch Methylcycloheptene **7** lieferten (Schema 1).^[26, 27]

Die erste Synthese eines Cycloheptanderivates durch [3+2+2]-Cyclisierung gelang Stryker und Schwiebert 1995, indem sie kationische Iridiumkomplexe, die aus dem Triflat **8** generiert worden waren, in situ mit terminalen oder internen Alkinen zu Cycloheptadienyl-Komplexen umsetzten. Die Reaktionen lieferten mit 40–78 % akzeptable Ausbeuten; besonders effizient verlief die Reaktion von **8** mit Deca-2,8-dien (**9**) in 94 % Ausbeute (Schema 2).^[28] Weitere Untersuchungen mit dem billigeren Cobalt als Katalysatormetall ergaben, dass $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{cobalt(III)-Triflate}$ wie **11** die Bildung von Cycloheptadienyl-

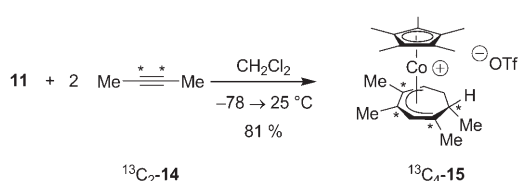
[*] Prof. Dr. H. Butenschön
Institut für Organische Chemie
Leibniz Universität Hannover
Schneiderberg 1B, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-4661
E-Mail: holger.butenschoen@mboc.oci.uni-hannover.de
Homepage: http://www.oci.uni-hannover.de/AK_Butenschoen/startseite.htm



Schema 2. [3+2+2]-Cyclisierungen.^[28, 29]

Komplexen **13** durch Reaktion mit Ethin (**12**) oder anderen terminalen Alkinen ermöglichen, wenn in nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan gearbeitet wird (Schema 2). Die so erhaltenen Cycloheptadienyl-Komplexe können mit Nucleophilen wie Malonaten in die entsprechend substituierten Cycloheptadien-Komplexe überführt werden, aus denen eine Dekomplexierung des Siebenring-Liganden leicht möglich ist.^[29]

Bei den [3+2+2]-Cyclisierungen liegt es nahe, von einem schrittweisen Prozess auszugehen, bei dem der Allyl-Substituent zunächst mit einem Alkin-Molekül zu einem Penta-dienyl-System reagiert, das mit dem zweiten Alkin-Molekül unter Ringschluss das Produkt bildet. Dass die Dinge in Wirklichkeit komplizierter liegen, zeigt die Reaktion von **11** mit 2-Butin, bei der in 81 % Ausbeute **15** gebildet wird. Als Erklärung kann entweder eine Methylwanderung oder aber ein grundlegender Gerüstumbau vor oder nach der Cyclisierung angenommen werden. Stryker et al. demonstrierten durch die Verwendung an der Dreifachbindung doppelt markierten ¹³C₂-2-Butins (¹³C₂-**14**) die Bildung von ¹³C₄-**15**; demzufolge bleiben die Methylgruppen bei der Reaktion an die ¹³C-Atome gebunden, und die erste Erklärungsmöglichkeit ist daher auszuschließen (Schema 3).^[30] Auch

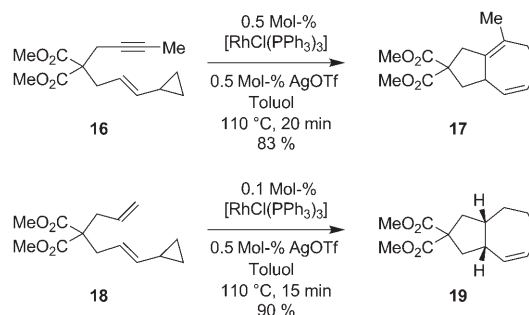


Schema 3. [3+2+2]-Cyclisierung mit zweifach ¹³C-markiertem 2-Butin (¹³C₂-**14**).^[30]

(Allyl)(hexamethylbenzol)ruthenium-Triflate ermöglichen [3+2+2]-Cyclisierungen zu Cycloheptadienyl-Komplexen, allerdings werden hier je nach den Reaktionsbedingungen auch andere Cyclisierungsprodukte beobachtet.^[31]

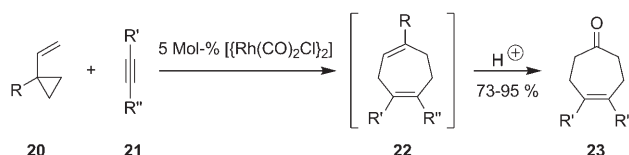
[5+2]-Cyclisierungen können von unterschiedlichen C₅-Bausteinen ausgehen. Wender et al. zeigten z. B. seit Mitte der 1990er Jahre in einer Reihe wichtiger Arbeiten, dass Vinylcyclopropan-Derivate als C₅-Bausteine in Gegenwart von Rhodium(I)-Komplexen mit Alkinen katalytisch zu Cycloheptadienen reagieren.^[32] So führt die Reaktion des Alkynyl-

substituierten Vinylcyclopropan-Derivates **16** in Gegenwart von 0.5 Mol-% des Wilkinson-Katalysators [RhCl(PPh₃)₃] und 0.5 Mol-% Silbertriflat in siedendem Toluol in einer intramolekularen [5+2]-Cyclisierung in 83 % Ausbeute zum Bicyclus **17**.^[33, 34] Später konnte gezeigt werden, dass die Reaktion auch mit dem entsprechenden Alkenyl-substituierten Vinylcyclopropan **18** gelingt; dabei wird in Gegenwart von nur 0.1 Mol-% desselben Katalysators und 0.1 Mol-% Silbertriflat das Cyclohepten **19** gebildet (Schema 4).^[35] Ähnliche Resultate wurden mit Allenyl-substituierten Vinylcyclopropanen erzielt.^[36] Die so erzeugten Siebenringe werden als Resultate reduktiver Eliminierungen entsprechender Rhodacyclooctene bzw. Rhodacyclooctadiene verstanden.



Schema 4. Intramolekulare Rhodium-katalysierte [5+2]-Cyclisierungen Alkynyl- und Alkenyl-substituierter Vinylcyclopropane.^[33, 35]

Kurze Zeit später gelang mit [{Rh(CO)₂Cl}]₂ als Katalysator auch die intermolekulare Reaktion, bei der 1-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-1-vinylcyclopropan (**20**, R = OSi^tBuMe₂) mit terminalen und internen Alkinen **21** über die nicht isolierten Silylenolether **22** in Ausbeuten bis zu 93 % zu 4-Cycloheptonen **23** reagiert (Schema 5).^[37] Anstelle des

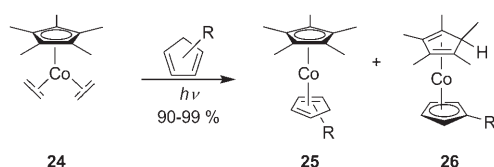


Schema 5. Intermolekulare katalysierte [5+2]-Cyclisierungen 1-substituierter Vinylcyclopropane mit Alkinen. R = OSi^tBuMe₂, OCH₂CH₂OMe, CO₂Me, Ph, CH₂OMe, CH₂OH, Pr, SiMe₃; R', R'' = H, CO₂Me, Ac, CH₂OMe, Me₃Si, CH₂OH, Alkyl, Alkenyl.^[37–39]

Silylenolethers kann, wie später gezeigt wurde, auch 1-(2-Methoxyethoxy)-1-vinylcyclopropan (**20**, R = OCH₂CH₂OMe) verwendet werden.^[38] Neuere Entwicklungen zu dieser Reaktion, die bisweilen etwas vereinfacht als „Homo-Diels-Alder-Reaktion“ bezeichnet wird, beziehen auch Vinylcyclopropan-Derivate ohne aktivierende 1-Oxy-Substituenten sowie Reaktionen in Wasser mit ein.^[39, 40] Die Unterschiede zwischen Alkenen, Alkinen und Allenen in [5+2]-Cyclisierungen mit [{Rh(CO)₂Cl}]₂ wurden kürzlich auf der Basis theoretischer Rechnungen damit erklärt, dass die reduktive Eliminierung im Falle der Reaktion von Alkenen weniger leicht stattfindet.^[41] Darüber hinaus beschreibt eine aktuelle

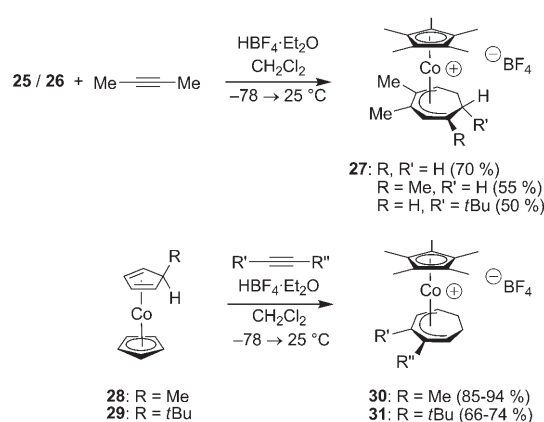
Arbeit von Yu et al. eine so genannte [(5+2)+1]-Cyclisierung, bei der aus einem Vinylcyclopropan und einer im Molekül enthaltenen Alken-Gruppe unter zusätzlichem Einbau einer CO-Gruppe ein Cyclooctenon gebildet wird.^[42]

Zu Siebenringen führende [5+2]-Cyclisierungen mit Pentadienyl-Komplexen wurden zuerst von Kreiter et al. vorgestellt. Bestrahlung von Tricarbonyl(η^5 -2,4-dimethylpentadienyl)mangan(I) in THF bei 208 K in Gegenwart eines Überschusses an Dimethylbutindioat oder Diphenylethin lieferte in Ausbeuten von 12 bzw. 11 % unter Alkin-Einbau die entsprechenden Cycloheptadienyl-Komplexe.^[43–45] Nachdem zwischenzeitlich die Reaktionen mit Vinylcyclopropanen viel Beachtung gefunden haben, rückt nun durch zwei aktuelle Arbeiten von Stryker et al. die Verwendung von Pentadienyl-Komplexen wieder in den Mittelpunkt. Ein Ausgangspunkt ist der photochemische Ligandenaustausch zweier Ethen-Liganden von Bis(ethen)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(I) (**24**) gegen ein Cyclopentadien unter Bildung von (η^4 -Cyclopentadien)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I)-Komplexen in 90–99 % Ausbeute. In solchen Reaktionen kommt es zur Übertragung eines Wasserstoffatoms vom Cyclopentadien- zum Cyclopentadienyl-Liganden, so dass die beiden Komplexe **25** und **26** entstehen (Schema 6).^[46]



Schema 6. Bildung der Cyclopentadien-Komplexe **25** und **26** aus **24** durch photochemischen Ligandenaustausch. R = H, Me, *t*Bu.^[46]

Wird nun das Gemisch aus **25** und **26** mit Tetrafluoroborsäure protoniert, kommt es in Gegenwart von 2-Butin zu einer Ringerweiterung des weniger hoch substituierten Fünfring-Liganden unter Bildung des kationischen Cycloheptadienyl-Komplexes **27**, der in Ausbeuten von 50–70 % entsteht (Schema 7). Weitere Untersuchungen mit den Methyl- oder *tert*-Butyl-substituierten (η^4 -Cyclopentadien)(η^5 -



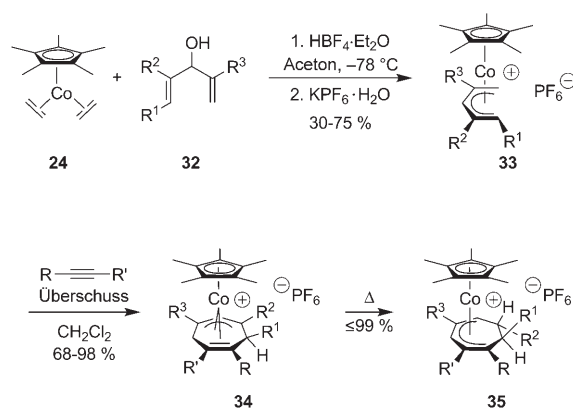
Schema 7. Ringerweiterung von Cyclopentadienylcobalt-Komplexen mit Alkinen. R', R'' = H, Me, *t*Bu, SiMe_3 , Ph.^[46]

cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen **28** und **29** zeigten, dass der Reaktionstyp von allgemeinerer Bedeutung ist und die Cycloheptadienyl-Komplexe **30** bzw. **31** in Ausbeuten von 66–94 % erhältlich sind (Schema 7). Der Mechanismus der Reaktion ist noch nicht aufgeklärt, die Autoren gehen jedoch davon aus, dass ein Cyclopentenylcobalt-Intermediat mit einem agostisch gebundenen Wasserstoffatom auftritt, aus dem durch Addition an das Alkin ein Vinylcyclopenten-Ligand entsteht, der zum Produkt abreagiert.^[46]

Nachdem durch die Untersuchungen von Stryker und Dzwiniel gezeigt worden war, dass eine Ringerweiterung von η^5 -Cyclopentadienylcobalt-Komplexen zu Cycloheptadienyl-Komplexen möglich ist, war noch die Frage offen, inwieweit eine [5+2]-Cyclisierung auch ausgehend von acyclischen η^5 -Pentadienyl-Komplexen möglich sein würde, die grundsätzlich in größerer Vielfalt zugänglich sind als ihre cyclischen Analoga. η^5 -Pentadienyl-Komplexe sind auch für katalytische Fragestellungen von erheblichem Interesse, da bei ihnen leicht ein Haptizitätswechsel nach η^3 oder η^1 unter Bildung freier Koordinationsstellen am Metallatom stattfinden kann.^[47,48] In einer aktuellen, wichtigen Arbeit haben sich Stryker et al. mit dieser Frage beschäftigt: Sie berichten über die Bildung von (η^5 -Pentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt-Komplexen und deren [5+2]-Cyclisierung zu Cycloheptadienyl-Komplexen.^[49]

1,4-Alkadien-3-ole **32** reagieren mit Bis(ethen)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)cobalt (**24**) und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in akzeptablen Ausbeuten zu den kationischen, luftstabilen Pentadienylcobalt-Komplexen **33**. Diese reagieren mit im Überschuss eingesetzten Alkinen unter milden Reaktionsbedingungen zu den Cycloheptadienyl-Komplexen **34**, die bemerkenswerterweise unter kinetischer Reaktionskontrolle in Form der nicht konjugierten η^2, η^3 -Isomere anfallen, die bisher unbekannt waren. Bei Erwärmen erfolgt eine Isomerisierung zu den thermodynamisch stabileren η^5 -Cycloheptadienyl-Komplexen **35**. Die Reaktionen verlaufen mit hervorragenden Ausbeuten, in der Regel zwischen 91 und 99 % (Schema 8).

Die Autoren gehen von einer teilweisen Dekomplexierung des Pentadienyl-Liganden ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$) aus, durch welche die für die Koordination des Alkins erforderliche freie Koordi-



Schema 8. [5+2]-Cyclisierung des acyclischen η^5 -Pentadienyl-Komplexes **33** mit Alkinen; R¹, R², R³ = H, Me, Et, Ph; R, R' = H, Me, Pr, OEt, SiMe_3 .^[49]

nationsstelle geschaffen wird. Eine anschließende Kupplung des komplexierten Allylteils des Pentadienyl-Liganden mit dem koordinierten Alkin mit nachfolgender Rekomplesierung des Alkenteils des Pentadienyl-Liganden und einem Ringschluss führt zum isolierbaren η^2, η^3 -Cycloheptadienyl-Komplex **34**. Wegen der Ähnlichkeiten zur Nazarov-Cyclisierung von Divinylketonen sprechen die Autoren in diesem Zusammenhang von einer „unterbrochenen Nazarov-Cyclisierung“, bei der das kationische Intermediat vor dem Ringschluss durch Cyclisierung mit einem Alkin abgefangen wird.

Die Synthese von Cycloheptan-Derivaten durch Cyclisierung ungesättigter Bausteine an Übergangsmetallatomen hat – von [4+3]-Cyclisierungen über [3+2+2]-Cyclisierungen bis hin zu den neuen, vielseitig anwendbaren [5+2]-Cyclisierungen von Vinylcyclopropanen (oder, allgemeiner, Pentadienylsystemen) mit Alkinen – einen Reifegrad erreicht, der interessante Anwendungen in anspruchsvollen Synthesen komplizierterer Zielverbindungen mit Cycloheptan-Teilstrukturen erwarten lässt. Zukünftige Aufgaben dürften im Bereich der Stereokontrolle und der Entwicklung weiterer katalytischer Reaktionen, beispielsweise mit Alkenen anstatt Alkinen, liegen.^[50]

Online veröffentlicht am 9. Juni 2008

- [1] S. Laschat, A. Becheanu, T. Bell, A. Baro, *Synlett* **2005**, 2547–2570.
- [2] S. E. Gibson, N. Mainolfi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3082–3097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3022–3037.
- [3] J. Blanco-Urgoiti, L. Anorbe, L. Perez-Serrano, G. Dominguez, J. Perez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 32–42.
- [4] B. Alcaide, P. Almendros, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3377–3383.
- [5] S. E. Gibson (née Thomas), A. Stevenazzi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1844–1854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1800–1810.
- [6] K. Tanaka, *Synlett* **2007**, 1977–1993.
- [7] B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085–1094.
- [8] P. R. Chopade, J. Louie, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2307–2327.
- [9] S. Kotha, E. Brahmachary, K. Lahiri, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4741–4767.
- [10] R. Takeuchi, *Synlett* **2002**, 1954–1965.
- [11] S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901–2915.
- [12] D. B. Grotjahn in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, L. S. Hegehus), Elsevier Science, Oxford, **1995**; S. 741–770.
- [13] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–556.
- [14] K. Tanaka, A. Wada, K. Noguchi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 907–909.
- [15] K. Tanaka, K. Takeishi, K. Noguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4586–4587.
- [16] T. Shibata, H. Kurokawa, K. Kanda, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6521–6525.
- [17] T. Shibata, K. Tsuchikama, M. Otsuka, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 614–619.
- [18] C. Aubert, V. Gandon, A. Geny, T. J. Heckrodt, M. Malacria, E. Paredes, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7466–7478.
- [19] C. Aubert, P. Betschmann, M. J. Eichberg, V. Gandon, T. J. Heckrodt, J. Lehmann, M. Malacria, B. Masjost, E. Paredes, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7443–7465.
- [20] R. S. Senaiar, D. D. Young, A. Deiters, *Chem. Commun.* **2006**, 1313–1315.
- [21] B. Heller, A. Gutnov, C. Fischer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, D. Redkin, C. Sundermann, B. Sundermann, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1117–1128.
- [22] M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 49–92.
- [23] G. Dyker, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2407–2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2223–2224.
- [24] R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 61–66.
- [25] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 29–48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 1–19.
- [26] B. M. Trost, T. N. Nanninga, D. M. T. Chan, *Organometallics* **1982**, *1*, 1543–1545.
- [27] B. M. Trost, M. C. Matelich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9007–9009.
- [28] K. E. Schwiebert, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8275–8276.
- [29] N. Etkin, T. L. Dwiniel, K. E. Schwiebert, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9702–9703.
- [30] T. L. Dwiniel, N. Etkin, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10640–10641.
- [31] C. M. Older, R. McDonald, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14202–14203.
- [32] P. A. Wender, G. G. Gamber, T. J. Williams in *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Hrsg.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 263–299.
- [33] P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4720–4721.
- [34] P. A. Wender, A. J. Dyckman, C. O. Husfeld, D. Kadereit, J. A. Love, H. Rieck, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10442–10443.
- [35] P. A. Wender, C. O. Husfeld, E. Langkopf, J. A. Love, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1940–1941.
- [36] P. A. Wender, F. Glorius, C. O. Husfeld, E. Langkopf, J. A. Love, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5348–5349.
- [37] P. A. Wender, H. Rieck, M. Fuji, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10976–10977.
- [38] P. A. Wender, A. J. Dyckman, C. O. Husfeld, M. J. C. Scanio, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1609–1611.
- [39] P. A. Wender, C. M. Barzilay, A. J. Dyckman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 179–180.
- [40] P. A. Wender, J. A. Love, T. J. Williams, *Synlett* **2003**, 1295–1298.
- [41] Z.-X. Yu, P. H.-Y. Cheong, P. Liu, C. Y. Legault, P. A. Wender, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2378–2379.
- [42] L. Jiao, C. Yuan, Z.-X. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4421–4430.
- [43] C. G. Kreiter, E.-C. Koch, W. Frank, G. Reiss, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 77–83.
- [44] C. G. Kreiter, E. C. Koch, W. Frank, G. J. Reiss, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1473–1485.
- [45] C. G. Kreiter, C. Fiedler, W. Frank, G. J. Reiss, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 515–518.
- [46] T. L. Dwiniel, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9184–9185.
- [47] R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255–1291.
- [48] R. D. Ernst, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 285–325.
- [49] R. D. Witherell, K. E. O. Ylijoki, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2176–2177.
- [50] Anmerkung bei der Korrektur (29. Mai 2008): Kürzlich erschien eine weitere wichtige Arbeit zu [5+2]-Cycloadditionen von Vinylcyclopropanen: P. Liu, P. H.-Y. Cheong, Z.-X. Yu, P. A. Wender, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4003–4005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3939–3941.