

Einfache Herstellung funktionalisierter Arylmagnesiumreagentien unter Verwendung von Magnesium in Gegenwart von LiCl**

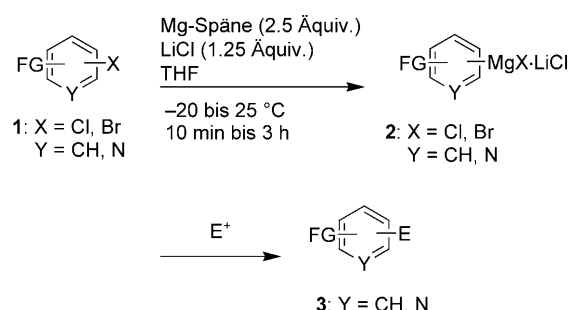
Fabian M. Piller, Prasad Appukkuttan, Andrei Gavryushin, Matthew Helm und Paul Knochel*

Professor Gernot Boche zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Herstellung von komplexen Organometallreagentien ist von zentraler Bedeutung in der organischen Synthese.^[1] Seit kurzem ist es möglich, Organomagnesiumreagentien durch Halogen-Magnesium-Austausch^[2] oder durch dirigierte Deprotonierung zu erzeugen.^[3] Während dieser Studien wurde offensichtlich, dass Arylmagnesiumreagentien wichtige funktionelle Gruppen enthalten können, z.B. Cyan-, Nitro-, Ester- oder sogar Ketogruppen.^[4] Dies veranlasste uns, die von Grignard entwickelte direkte Insertion von Magnesiummetall in Aryl- und Heteroarylhalogenide noch einmal zu untersuchen.^[5] Eine solche direkte Insertion hat mehrere Vorteile: 1) Sie ist atomökonomisch,^[6] 2) Magnesiumspäne sind eine der billigsten Vorstufen für Organometallverbindungen,^[7] 3) die geringe Toxizität von Magnesium macht Organomagnesiumverbindungen besonders umweltverträglich. Ein Nachteil dieser bekannten Reaktion sind die Reaktionsbedingungen: Die Insertion von Magnesiummetall in Aryl-Halogen-Bindungen findet normalerweise erst bei 30–60 °C statt.^[8] Dies ist eine ernsthafte Einschränkung, wenn funktionalisierte Substrate genutzt werden sollen. In bahnbrechenden Arbeiten erhielt Rieke^[9] durch die Reaktion von MgCl_2 mit Lithium und 20 Mol-% Naphthalin hoch aktives Magnesiumpulver, mit dem die Synthesen einiger funktionalisierter Arylmagnesiumreagentien bei –78 °C gelangen.^[10] Vor kurzem haben wir entdeckt, dass Arylzinkhalogenide einfach aus Zinkpulver in der Gegenwart von LiCl hergestellt werden können.^[11] Das LiCl erfüllt hierbei mehrere Aufgaben: 1) Es löst die entstehende Organozinkverbindung und sorgt damit für eine stets saubere Metalloberfläche, 2) es begünstigt den ersten Elektronentransfer durch eine elektrophile Aktivierung des aromatischen Rings über eine Komplexierung,^[11b] 3) die Ionenstärke von LiCl-Lösungen

erleichtert die Ladungstrennung und beschleunigt die Metallinsertion.^[12]

Hier berichten wir über die Synthese neuer funktionalisierter Aryl- und Heteroarylmagnesiumreagentien **2** aus den entsprechenden Chloriden oder Bromiden **1** mit handelsüblichen Magnesiumspänen oder -pulvern (1.5–2.5 Äquiv.) in Gegenwart von LiCl (1.25 Äquiv.)^[13] unter milden Bedingungen (Schema 1).^[14]



Schema 1. Die LiCl-vermittelte Insertion von Magnesium in Aryl- und Heteroarylchloride und -bromide.

So führte die Zugabe von 2-Chlor- oder 2-Brombenzonitril (1.0 Äquiv.) zu Magnesiumspänen (2.5 Äquiv.)^[15] und LiCl (1.25 Äquiv.) in THF bei 25 °C nach 30–45 min zu 2-Cyanphenylmagnesiumchlorid oder -bromid (**2a**), wie durch iodometrische Titration bewiesen werden konnte. Ohne LiCl dauerte die Insertion ca. 5 h, und es kam zu erheblicher Zersetzung. Nach einer palladiumkatalysierten Negishi-Kreuzkupplung^[16] mit 4-Iodanisol erhielt man das arylierte Benzonitril **3a** in 73–85 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1). Diese außergewöhnliche Kompatibilität einer Cyangruppe und einer $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-Mg}$ -Bindung bei 25 °C ließ sich auch auf andere Substitutionsmuster übertragen. Die Insertion von Magnesium in verschiedene Chlor- und Brombenzonitrile verlief glatt (25 °C, 45 min–3 h) und führte, nach palladiumkatalysierter Kreuzkupplung,^[16] zu den erwarteten Benzonitrilderivaten **3b** und **3c** in 69–83 % Ausbeute (Nr. 2 und 3). Benzonitrilfluoride reagieren heftig mit Magnesiumpulver, was die Synthese solcher Magnesiumreagentien erschwerte.^[17] Die Umsetzung mit Magnesiumspänen in Gegenwart von LiCl bei 0 °C führte hingegen binnen 30 min zu einer sicheren Magnesiuminsertion in 3-Brombenzonitril. Eine palladiumkatalysierte Negishi-Kreuzkupplung^[16] mit 4-Iodbenzoesäureethylester lieferte das Biphenylderivat **3d** in 97 % Ausbeute (Nr. 4). Sogar eine empfindliche Pivalatgruppe störte nicht; das Ma-

[*] F. M. Piller, Dr. P. Appukkuttan, Dr. A. Gavryushin, Dr. M. Helm, Prof. Dr. P. Knochel
Ludwig-Maximilians-Universität München
Department Chemie und Biochemie
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 892-1807-7680
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem SFB 749 für finanzielle Unterstützung. P.A. und M.H. danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für Stipendien. Wir danken außerdem der Chemetall GmbH (Frankfurt), der Evonik Industries AG (Hanau) und der BASF AG (Ludwigshafen) für großzügige Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200801968> zu finden.

Tabelle 1: Synthese der Produkte **3** durch Magnesiuminsertion in Gegenwart von LiCl an Aryl- und Heteroaryl bromide und -chloride mit nachfolgender Umsetzung mit Elektrophilen.^[a]

Nr.	Magnesiumreagens ^[b]	T [°C], t [min]	Elektrophil	Produkt	Ausb. [%] ^[c]
1		25, 30 25, 45 ^[f]			85 ^[d] 73 ^[d,f]
2		25, 45			81 ^[d]
3		25, 120 25, 180 ^[f]			83 ^[d] 69 ^[d,f]
4		0, 30			97 ^[d]
5		−20, 60	PhCHO		86
6		−10, 60			95 ^[e]
7		−10, 20	MeSO ₂ SMe		92
8		0, 120	DMF		77
9		25, 10			94 ^[d]
10		25, 10	PhCHO		89
11		25, 30	MeCOCl		90 ^[e]
12		0, 30			84 ^[d]

[a] Reaktionsbedingungen: Arylhalogenid (1.0 Äquiv.), Elektrophil (0.7 Äquiv.). [b] Komplextiertes LiCl wurde der Übersicht wegen weggelassen. [c] Ausbeute an isoliertem, analysenreinem Produkt. [d] Erhalten nach Transmetallierung mit ZnCl₂ und palladiumkatalysierter Kreuzkupplung.^[16] [e] Transmetallierung mit CuCN·2 LiCl (20 Mol-%).^[18] [f] Ausgehend von der entsprechenden Chlorverbindung. X = Cl, Br; Boc = *tert*-Butylcarbonyloxy; Ts = *para*-Toluolsulfonyl.

magnesiumreagens **2e**^[10] konnte ausgehend vom entsprechenden Dibromid regioselektiv hergestellt werden (−20°C, 1 h) und reagierte mit Benzaldehyd zum Alkohol **3e** (86 % Ausbeute, Nr. 5). O-Boc-Schutzgruppen sind nicht kompatibel mit Lithiumreagentien, doch O-Boc-geschützte Phenole wurden mit Magnesium in Gegenwart von LiCl glatt in die entsprechenden Magnesiumreagentien **2f** und **2g** überführt (−10°C, 20 bis 60 min). Nach Acylierung^[18] oder Thiolierung mit MeSO₂SMe erhielt man die erwarteten Produkte **3f** und **3g** in 95 bzw. 92 % Ausbeute (Nr. 6 und 7). Ebenso konnte eine Tosylatgruppe bei dieser direkten Magnesiuminsertion vorhanden sein (0°C, 2 h). Nach Abfangen mit DMF erhielt man den Benzaldehyd **3h** in 77 % Ausbeute (Nr. 8). Bromchlorbenzol-Derivate reagierten erstaunlich chemoselektiv. So trat ausschließlich eine Insertion in die C-Br-Bindung ein, und die Arylmagnesiumderivate **2j** und **2k** konnten innerhalb von 10 min bei 25°C erhalten werden. Eine Negishi-Kreuzkupplung^[16] oder die Reaktion mit Benzaldehyd führten in 94 bzw. 89 % Ausbeute zu den gewünschten Produkten **3i** und **3j** (Nr. 9 und 10).

Die rasche Herstellung von Heteroarylmetallverbindungen ist von zentraler Bedeutung für die moderne pharmazeutische und agrochemische Forschung.^[19] Die LiCl-vermittelte Insertion von Magnesium ist für die Synthese von verschiedenen Heteroarylmagnesiumreagentien sehr gut geeignet. So reagierte 3-Brompyridin bei 25°C innerhalb von 30 min glatt mit Magnesiumspänen und lieferte nach Kupfer(I)-katalysierter Reaktion mit einem Säurechlorid^[18] das Keton **3k** in 90 % Ausbeute (Nr. 11). Im Fall von 5-Brom-2-chlorpyridin wurde eine komplette Chemoselektivität zugunsten der C-Br-Bindung beobachtet; das Magnesiumreagens **2l** wurde nach 30 min bei 0°C erhalten. Eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung^[16] mit 4-Iodanisol lieferte das Biaryl **3l** in 84 % Ausbeute (Nr. 12).

Beim Vorliegen einer empfindlicheren Estergruppe musste die experimentelle Vorgehensweise modifiziert werden. Bromsubstituierte aromatische Ester gingen zwar auch eine Magnesiuminsertion in Gegenwart von LiCl ein, allerdings zersetzen sich die entstehenden Arylmagnesiumreagentien rasch.

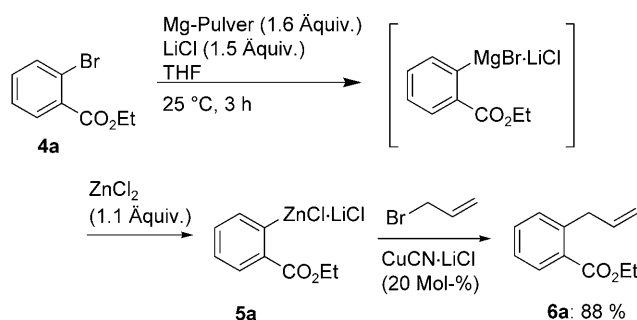
Es war aber möglich, das entstehende Magnesiumreagens durch die Zugabe von ZnCl_2 (1.1 Äquiv.) in situ in das stabile Organozinkreagens umzuwandeln. So wurde 2-Brombenzoesäureethylester (**4a**) mit Magnesiumpulver (1.6 Äquiv.),^[20] LiCl (1.5 Äquiv.) und ZnCl_2 (1.1 Äquiv.) innerhalb von 3 h bei 25 °C in das entsprechende Zinkderivat überführt. Nach Kupfer(I)-katalysierter Reaktion mit Allylbromid^[18] erhielt man das Produkt **6a** in 88 % Ausbeute (Schema 2).

Diese Methode erwies sich als generell, und die *meta*- und *para*-substituierten Ethylester **4b** und **4c** reagierten analog (25 °C, 3 h); man erhielt nach Reaktionen mit Elektrophilen die erwarteten Produkte **6b** und **6c** in 78 bzw. 76 % Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 1 und 2). Auch heteroaromatische Ester waren mit dieser Methode einfach zu funktionalisieren. So inserierte Magnesium in Gegenwart von LiCl und ZnCl_2 glatt in das Bromfuran **4d**, und das erwartete Produkt **6d** konnte nach Allylierung in 79 % Ausbeute erhalten werden (Nr. 3). Methylster sind empfindliche Substrate und normalerweise nur bei tiefen Temperaturen metallierbar.

Bemerkenswerterweise war es aber möglich, die Brombenzoesäuremethylester **4e–g** in die entsprechenden Zinkreagentien zu überführen (25 °C, 2.5–3 h), und nach palladiumkatalysierter Kreuzkupplung^[16] oder Kupfer(I)-katalysierter Acylierung^[18] konnten die erwarteten Produkte **6e–g** in 79–89 % Ausbeute isoliert werden (Nr. 4–6).

Eine erstaunliche Reaktivität wurde bei 2,5-Dichlorthiophenen beobachtet.^[21] Die Insertion in eine C–Cl-Bindung von **7** war nach 3 h bei –50 °C vollständig, und nach palladiumkatalysierter Kreuzkupplung^[16] mit Iodbenzol konnte das phenylierte Derivat **8** in 82 % Ausbeute isoliert werden. Die weitere Insertion in **8** verlief ebenso glatt (–50 °C, 3 h), und nach einer Kupfer(I)-katalysierter Allylierung^[18] wurde das hoch funktionalisierte Thiophenderivat **9** in 88 % Ausbeute erhalten (Schema 3).


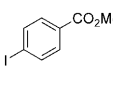
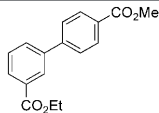
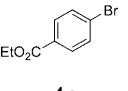
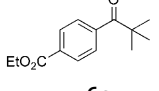
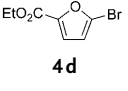

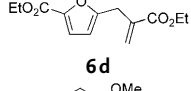

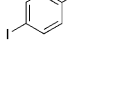
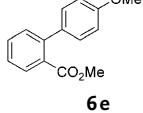


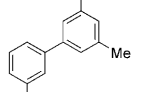
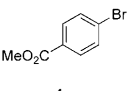
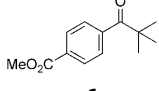
Es sind nur wenige dimagnesierte Verbindungen bekannt, und deren Synthese geht normalerweise von hoch aktivem Magnesium,^[22] starken Alkalimetallbasen,^[23] toxischen Organoquecksilberverbindungen^[24] oder sehr elektronenarmen Arylhalogeniden aus.^[25] Die



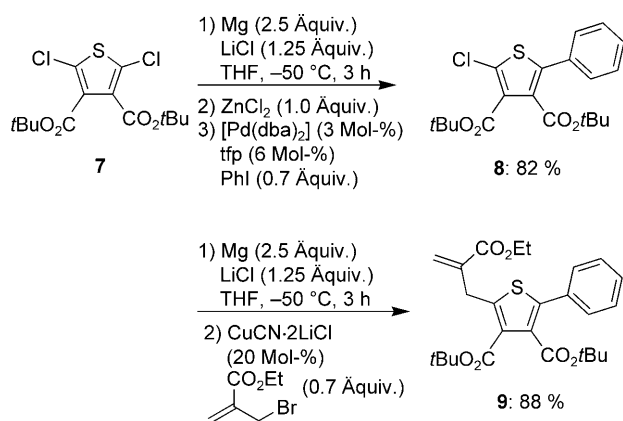
Schema 2. Die LiCl-vermittelte Insertion von Magnesium in 4-Brombenzoesäureethylester (**4a**) und direkte Transmetallierung mit ZnCl_2 .

dimagnesierte Verbindungen **10** und **11** wurden mit Magnesiumspänen (10 Äquiv.) und LiCl (5 Äquiv.) aus den entsprechenden Dibromiden oder Diiodiden erhalten und sequenziell mit zwei verschiedenen Elektrophilen funktionalisiert. Nach Transmetallierung von **10** mit $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ (1.0 Äquiv.) konnte die Dimetallspezies selektiv mit 0.7 Äquiv. Benzaldehyd umgesetzt werden. Nach einer anschließenden Reaktion mit 2-(Brommethyl)acrylsäureethylester erhielt man **12** in 89 % Gesamtausbeute. Das Magnesiumreagens **11** reagierte analog. Nach einer Transmetallierung

Tabelle 2: Synthese der Produkte **6** durch Magnesiuminsertion in Gegenwart von LiCl und ZnCl_2 an Aryl- und Heteroarylhalogeniden **4** und anschließende Reaktion mit Elektrophilen.^[a]

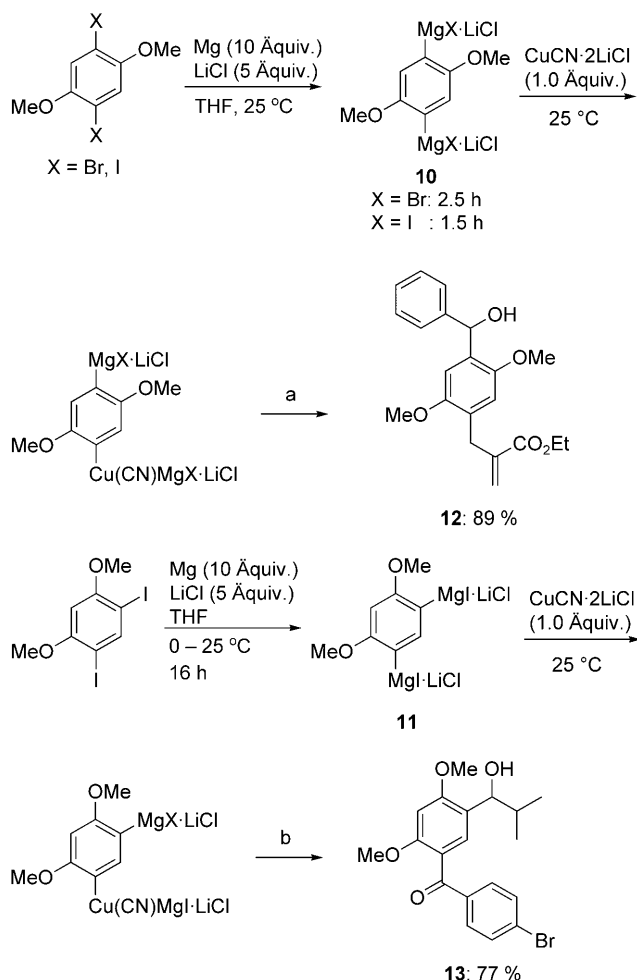
Nr.	Substrat	T [°C], t [h]	Elektrophil	Produkt	Ausb. [%] ^[b]
1		25, 3			78 ^[c]
2		25, 3	$t\text{BuCOCl}$		76 ^[d]
3		25, 3			79 ^[d]
4		25, 2.5			89 ^[c]
5		25, 3			79 ^[c]
6		25, 3	$t\text{BuCOCl}$		85 ^[d]

[a] Reaktionsbedingungen: Arylhalogenid (1.0 Äquiv.), Elektrophil (0.7 Äquiv.). [b] Ausbeute an isoliertem, analysenreinem Produkt. [c] Erhalten nach palladiumkatalysierter Kreuzkupplung.^[16] [d] Transmetallierung mit $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ (20 Mol-%).^[18]



Scheme 3. Herstellung des funktionalisierten Thiophenderivats **9**. dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone, tfp = Tris(*o*-furyl)phosphan.

mit $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ (1.0 Äquiv.) und einer selektiven Reaktion mit Isobutyraldehyd wurde das Intermediat mit einem Säurechlorid acyliert, und man erhielt das Keton **13** in 77 % Gesamtausbeute (Schema 4).



Scheme 4. Synthese der dimagnesianen Verbindungen **10** und **11** und deren stufenweise Reaktion mit Elektrophilen: a) 1. PhCHO (0.7 Äquiv.), 2. (2-Brommethyl)acrylsäureethylester (1.4 Äquiv.); b) 1. Isobutyraldehyd (0.7 Äquiv.), 2. 4-Brombenzoylchlorid (1.4 Äquiv.).

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass Magnesium in der Gegenwart von LiCl zur einfachen Synthese funktionalisierter Aryl- und Heteroarylmagnesiumreagentien genutzt werden kann. Empfindliche Substrate wie Methyl- oder Ethylester können in situ mit ZnCl_2 in die entsprechenden Zinkderivate überführt und mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen werden. Eine Ausweitung der hier vorgestellten Anwendungen ist derzeit in Arbeit.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Synthese von **31**: In einem trockenen und mit Argon befüllten Schlenk-Rohr mit magnetischem Rührkern und Septum wurden Magnesiumspäne (122 mg, 5 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von LiCl (5.0 mL, 0.5 M in THF, 2.5 mmol) wurden die Magnesiumspäne durch Zugabe von DIBAL-H (0.2 mL, 0.1 M in THF, 0.02 mmol) aktiviert. Nach 5 min Rühren wurde die Mischung auf 0 °C gekühlt, und **11** (385 mg, 2 mmol) wurde in einer Portion zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt und anschließend über eine Kanüle zu einer auf 0 °C gekühlten ZnCl_2 -Lösung (2.0 mL, 1.0 M in THF, 2.0 mmol) gegeben. Nach 15 min wurden $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (23 mg, 2 Mol-%), tfp (19 mg, 4 Mol-%) und 4-Iodanisol (328 mg, 1.4 mmol) zugesetzt, die Mischung wurde auf 25 °C erwärmt und 6 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet und mit Et_2O extrahiert (3×10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (Na_2SO_4) und unter vermindertem Druck eingedunstet. Nach Aufreinigung des Rohprodukts durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 erhielt man **31** (258 mg, 84 %) als farblosen Feststoff.

Eingegangen am 26. April 2008

Online veröffentlicht am 28. Juli 2008

Stichwörter: C-C-Kupplungen · Grignard-Reagentien · Heterocyclen · Insertionen · Kupferkatalyse

- [1] a) P. Knochel, H. Leuser, Z.-L. Gong, S. Perrone, F. F. Kneisel in *Handbook of Functionalized Organometallics* (Hrsg.: P. Knochel), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 251; b) P. Knochel, N. Millot, A. L. Rodriguez, C. E. Tucker in *Organic Reactions* (Hrsg.: L. E. Overman), Wiley, New York, **2001**.
- [2] a) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3333; b) A. Krasovskiy, B. Straub, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 159; c) H. Ren, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4215; d) H. Ren, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2005**, *4*, 543; e) F. Kopp, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2004**, *20*, 2288; f) F. Kopp, P. Knochel, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1639; g) F. Kopp, S. Wunderlich, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2007**, *20*, 2075.
- [3] a) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958; b) W. Lin, O. Baron, P. Knochel, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5673; c) G. C. Clososki, C. J. Rohbogner, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7681; d) C. J. Rohbogner, G. C. Clososki, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1503.
- [4] Übersichten: P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4302.
- [5] a) V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.* **1900**, *130*, 1322; b) *Handbook of Grignard Reagents* (Hrsg.: G. S. Silverman, P. E. Rakita), Marcel Dekker, New York, **1966**; c) *Grignard Reagents, New Developments* (Hrsg.: H. G. Richey, Jr.), Wiley, New York, **2000**, S. 185.

- [6] B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471.
- [7] 1 mol Magnesiumspäne kostet ca. 1 €.
- [8] H. E. Ramsden, A. E. Balint, W. R. Whitford, J. J. Walburn, R. Cserr, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1202.
- [9] a) R. D. Rieke, *Science* **1989**, 246, 1260; b) R. D. Rieke, M. V. Hanson, *Tetrahedron* **1997**, 53, 1925.
- [10] J. Lee, R. Velarde-Ortiz, A. Guijarro, J. R. Wurst, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5428.
- [11] a) A. Krasovskiy, V. Malakhov, A. Gavryushin, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6040; b) N. Boudet, S. Sase, P. Sinha, C.-Y. Liu, A. Krasovskiy, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12358; c) A. Metzger, M. A. Schade, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, 10, 1107.
- [12] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 46.
- [13] P. Knochel, A. Gavryushin, V. Malakhov, A. Krasovskiy, *Ger. Offen.* **2007**, DE 102006015378 A1 20071004.
- [14] Die mit LiCl komplexierten Arylmagnesiumreagentien haben eine höhere Aktivität gegenüber Elektrophilen als normale Arylmagnesiumhalogenide.^[2a]
- [15] Das Magnesium wurde mit ca. 1 % DIBAL-H aktiviert: U. Tilstam, H. Weinmann, *Org. Process Res. Dev.* **2002**, 6, 906; andere Aktivierungsmethoden, z. B. 1,2-Dibromethan/TMSCl^[11a] oder mechanisches Rühren (K. V. Baker, J. M. Brown, N. Hughes, A. J. Skarnulis, A. Sexton, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 698), waren in unserem Fall nicht erfolgreich.
- [16] E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340.
- [17] J. L. Leazer, R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3695.
- [18] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2390.
- [19] A. F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov, A. R. Katritzky, *Heterocycles in Life and Society*, Wiley, New York, **1997**, S. 135.
- [20] Die Insertion mit Magnesiumspänen war erheblich langsamer (25 °C, 12 h).
- [21] Die Synthese der Ausgangsverbindungen wird demnächst an anderer Stelle beschrieben.
- [22] a) R. D. Rieke, S. E. Bales, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1775; b) E. Bartmann, B. Bogdanovic, N. Janke, S. Liao, K. Schlichte, B. Spliethoff, J. Treber, U. Westeppe, U. Wilczok, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1517.
- [23] D. R. Armstrong, W. Clegg, S. H. Dale, D. V. Graham, E. Hevia, L. M. Hogg, G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **2007**, 598.
- [24] C. E. Reck, C. H. Winter, *Organometallics* **1997**, 16, 4493.
- [25] C. Tamborski, G. J. Moore, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 153.