

*Journal of Organometallic Chemistry*, 407 (1991) C23–C29  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21773

Preliminary communication

## Ligandgesteuerte Ringkontraktion von Nickela-Fünf- in Vierringkomplexe—neuartige Startsysteme für die präparative Chemie

Heinz Hoberg <sup>\*</sup>, Alfredo Ballesteros, Andrei Sigán, Corine Jégat, Dieter Bärhausen  
 und Armin Milchereit

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,  
 W-4330 Mülheim a.d. Ruhr (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. Februar 1991)

### Abstract

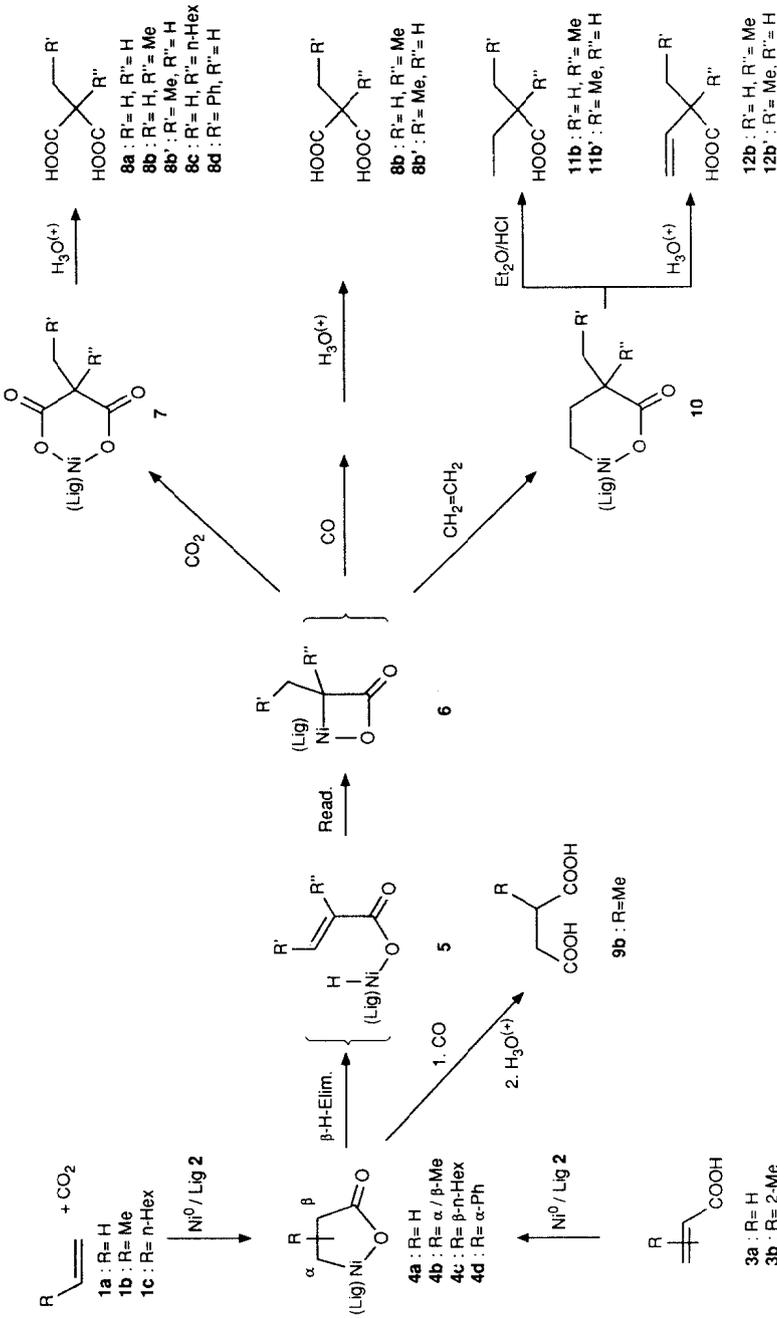
Nickela-compounds with a five-membered ring, **4**, are formed on Ni<sup>0</sup> from CO<sub>2</sub> and alkenes in the presence of the heterodifunctional ligand (cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-2-pyridyl (**2**). A ring contraction occurs on addition of a promotor, such as BeCl<sub>2</sub>, or on heating. The greater reactivity of the nickela-complex with a four-membered ring, **6**, can be used in the former reactions with CO<sub>2</sub>, CO or CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>. Such a sequence of reactions can be employed for the catalytic reaction of ethene with acrylic anilide on a (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P/Ni<sup>0</sup> system.

Bekannt ist, daß aus Alkenen und Kohlendioxid [1] oder Isocyanaten [2] an (Lig)Ni<sup>0</sup>-Komplexen in Verlauf einer 1:1 CC-Kupplung Nickela-Fünfringe entstehen, die Intermediate für stöchiometrische und katalytische Reaktionen sind.

Wir wollen nun zeigen, wie die Umsetzung von Alkenen mit CO<sub>2</sub> am Ni<sup>0</sup> durch einen besonderen Ligandentyp zunächst zur Nickela-Fünfringbildung führt; die Zugabe eines Promotors dann eine Reaktionsfolge induziert, wobei unter Ringkontraktion ein Nickela-Vierring entsteht. Bei Anwesenheit geeigneter Cosubstrate, z.B. CO<sub>2</sub>, CO oder auch C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, erfolgt Insertion unter Ringaufweitung. In Abhängigkeit vom eingesetzten π-System, z.B. Ethen, sind Folgereaktionen wie β-H-Eliminierung möglich. Die skizzierte Reaktionskaskade stellt Basisschritte einer Katalyse dar; sie wurde bei der Kombination Acrylsäureamid/Ethen/(Lig')Ni<sup>0</sup> mit dem einzähnigen Liganden Tricyclohexylphosphan, TCP, mit Erfolg realisiert.

Der zweizähnige Chelatbildner (cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-2-pyridyl (**2**) verfügt über die geforderten Eigenschaften, BeCl<sub>2</sub> ist ein guter Promotor, und manchmal erwies sich ein Zusatz von Pyridin als vorteilhaft.

In bekannter Weise [1] entsteht aus Ethen (**1a**) und CO<sub>2</sub> in THF bei 20 °C am 2/Ni<sup>0</sup>-Komplex (1:1) (Ni<sup>0</sup> z.B. (COD)<sub>2</sub>Ni mit COD = 1,5-Cyclooctadien) der Nickela-Fünfring **4a** in 95% Ausbeute. Wie erwartet entsteht im Zuge der Hydrolyse



Schema 1. Herstellung verschiedener mono- und di-Carbonsäuren aus π-Systemen mit CO<sub>2</sub>, CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> am (Lig)Ni<sup>0</sup>-System.

von **4a** mit 2 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Propionsäure in 85% (gaschromatographisch nachgewiesen als Methylester).

Läßt man auf **4a** unter Zusatz von BeCl<sub>2</sub> (1:1) erneut CO<sub>2</sub> (10 bar) in THF/Pyridin (1:1) bei 70 °C 24 h einwirken, so liefert die Protonolyse neben 20% Propionsäure nun auch 50% Methylmalonsäure (**8a**). Die Bildung von **8a** erfolgt nicht, wenn die Umsetzung ohne BeCl<sub>2</sub>, nur in Pyridin durchgeführt wird. Eine durch Pyridin eingeleitete Deprotonierung eines  $\alpha$ -H-Atoms zur Carboxylatgruppe in **4a**, mit nachfolgendem elektrophilen Angriff des CO<sub>2</sub>, die ebenfalls zur *gem*-Disäure **8a** führen könnte, ist somit unwahrscheinlich.

Die Entstehung von **8a** wird verständlich, wenn an **4a** unter dem Einfluß von BeCl<sub>2</sub> eine  $\beta$ -H-Eliminierung zu **5** eingeleitet wird (Donator-Akzeptor-Wechselwirkung der *n*-Elektronen des Pyridylstickstoffs oder des *n*, $\pi$ -Systems der Carboxylatgruppe mit der Lewis-Säure, somit Übergang des 16e<sup>-</sup> zum 14e<sup>-</sup>-System). Readdition der Ni-H-Spezies **5** führt entweder zu **4** oder zum Nickela-Vierring **6**. In **6** bewirkt sowohl die Ringspannung als auch die Ni-C<sub>sec</sub>-Bindung eine erhöhte Reaktivität; die Insertion von CO<sub>2</sub> führt zum Dicarboxylat **7**.

Nicht nur Ethen (**1a**), sondern auch mono-substituierte Alkene lassen sich so mit CO<sub>2</sub> zu *gem*-Dicarbonsäuren umsetzen. Aus Propen (**1b**) entstehen 50% Dimethylmalonsäure (**8b**) neben 15% Ethylmalonsäure (**8b'**); aus 1-Octen (**1c**) erhält man hierbei in 50% die Hexyl-methylmalonsäure (**8c**). Die Bildung der methylverzweigten Disäuren **8b** und **8c** korreliert mit der unterschiedlichen Regioselektivität des zu **4b** bzw. **4c** führenden 1:1 CC-Kupplungsschrittes gemäß Ni  $\rightarrow$  C<sup>1</sup> oder Ni  $\rightarrow$  C<sup>2</sup> [3] (**4b**:  $\alpha$ -Me liefert **8b'**, **4b**:  $\beta$ -Me führt zu **8b** und **4c** zu **8c**).

Als Konsequenz der vorgestellten neuartigen Bildung von *gem*-Disäuren ergab sich die Frage: Liegt hier eine eduktspezifische Reaktionssequenz vor, oder lassen sich auch andere ungesättigte Verbindungen dazu nutzen? Ist es somit möglich, auch aus  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren in Kombination mit 2/Ni<sup>0</sup> und CO<sub>2</sub> die korrespondierenden *gem*-Disäuren herzustellen, da bekanntlich diese Verbindungen am (Lig'')Ni<sup>0</sup>-System Fünfringkomplexe vom Typ **4** bilden [4]? Sollte es weiterhin auch möglich sein CO zur Carbonylierung des Vierring-Intermediates **6** zu verwenden? Sind darüber hinaus auch andere  $\pi$ -Systeme wie z.B. Ethen (**1a**) zur Insertion in die Ni-C- $\sigma$ -Bindung von **6** befähigt? Diese und auch die angestrebte CO-Umsetzung würden dann das Vierring-Intermediat **6** [5] belegen und dem Deprotonierungsmechanismus widersprechen. Gelingt es letztlich die bei der Isocyanat/Alken/Ni<sup>0</sup>-Chemie erzielten Katalyseerfahrungen [2] auf die hier vorgestellte Reaktionsfolge sinnvoll zu übertragen?

Tabelle 1

Temperatureinfluß auf Ausbeute und Molverhältnis der Dicarbonsäuren **8** und **9** bei Umsetzung von **4** mit CO

<b>4</b>	T (°C)	Ausbeute (%)		Molverhältnis <b>8/9</b>
		<b>8</b>	<b>9</b>	
<b>4b</b> : $\alpha$ -Me	20	<b>8b'</b> (7%)	<b>9b</b> (40%)	1/7
	60	<b>8b'</b> (60%)	<b>9b</b> (10%)	6/1
<b>4b</b> : $\beta$ -Me	20	<b>8b</b> (20%)	<b>9b</b> (40%)	1/2
	60	<b>8b</b> (60%)	<b>9b</b> (10%)	6/1

Die Erwärmung einer Mischung aus Acrylsäure (**3a**) und  $2/\text{Ni}^0$  (1 : 1 : 1) in THF von  $-40^\circ\text{C}$  auf  $+20^\circ\text{C}$  liefert als Feststoff den Komplex **4a** in 80% Ausbeute. Entsprechend entsteht aus Methacrylsäure (**3b**) der Fünfring **4b**: $\beta$ -Me (80%), aus Crotonsäure (**3b'**) dann **4b**: $\alpha$ -Me (84%) und aus Zimtsäure (**3d**) schließlich **4d** (85%). Die Umsetzungen der so aus **3a**, **3b**, **3b'** und **3d** hergestellten Fünfringkomplexe vom Typ **4** mit  $\text{CO}_2$  unter  $\text{BeCl}_2$ -Zugabe in THF/Pyridin bei  $70^\circ\text{C}$  lieferten nach der Hydrolyse die *gem*-Disäuren **8a** (55%), **8b** (70%), **8b'** (70%) und **8d** (50%).

Die Reaktionsfolgen der Nickela-Komplexe **4** gegenüber  $\text{CO}$  gestalteten sich folgendermaßen: Ein Zusatz von  $\text{BeCl}_2$  inhibiert die Carbonylierungsreaktion. Läßt man hingegen  $\text{CO}$  in THF auf **4** einwirken, so fallen nach der Hydrolyse zwei Typen von Disäuren an, deren Mengenverhältnis von der Reaktionstemperatur abhängt. Während bei  $20^\circ\text{C}$  überwiegend *vic*-Säuren **9** gebildet werden, die sich von Komplextyp **4** ableiten, entstehen bei ca.  $60^\circ\text{C}$  bevorzugt die schon aufgeführten *gem*-Säuren **8** aus der Vorstufe **6** (Tabelle 1).

Die verstärkte Bildung der *gem*-Säuren **8** bei erhöhter Temperatur gilt als Hinweis, daß unter diesen Bedingungen die Ringkontraktion gemäß **4**  $\rightarrow$  **6** schon eingetreten ist.

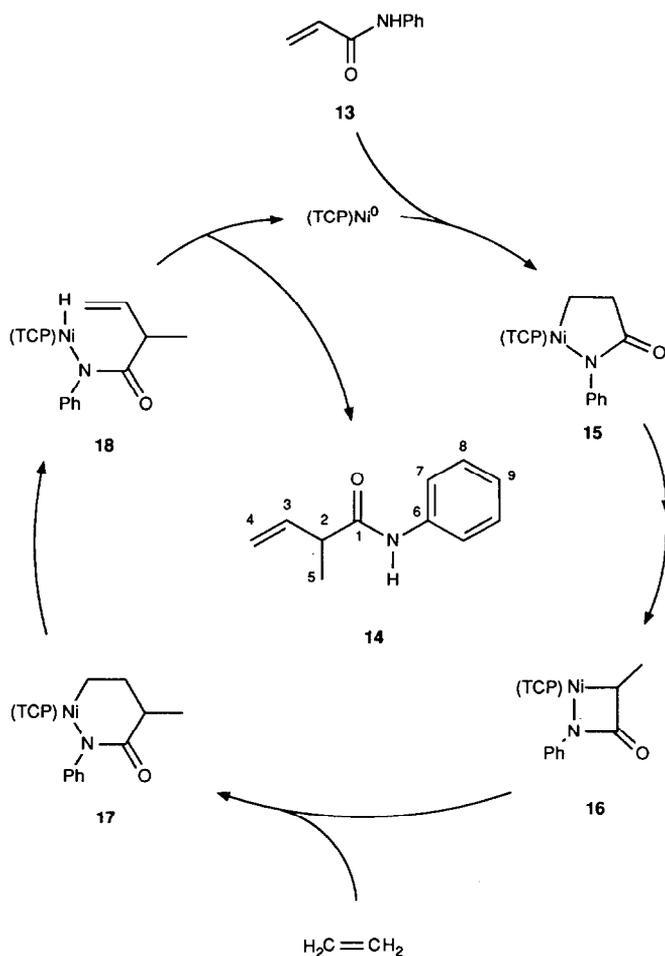
Die Umsetzung der Komplexe **4** mit Ethen (**1a**) führte zu unerwarteten Folgerungen. Wird **4b**: $\alpha$ -Me oder **4b**: $\beta$ -Me mit Ethen (**1a**) (20 bar) in THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1 : 1) in einem Stahlautoklaven 40 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt, so entstehen die Nickela-Sechsringsysteme vom Typ **10**. In Abhängigkeit vom Protonolyseagenz werden aus **10** entweder gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuren freigesetzt [6]. Ausgehend vom Startkomplex **4b**: $\alpha$ -Me liefert die Protonolyse mit  $\text{Et}_2\text{O}/\text{HCl}$  nur die *gesättigte* Carbonsäure **11b'** (55%) und entsprechend aus **4b**: $\beta$ -Me die Säure **11b** (65%). Erfolgt hingegen die Freisetzung der Carbonsäuren durch wässrige Mineralsäuren, z.B. 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so entstehen hierbei die *ungesättigten* Carbonsäuren **12b'** (55%) bzw. **12b** (62%).

Die Reaktionssequenz  $2/\text{Ni}^0 + 3\text{b} \rightarrow 4\text{b} \rightarrow \{5 \rightarrow 6\} + 1\text{a} \rightarrow 9$  liefert im Zuge der Hydrolyse die ungesättigte Carbonsäure **11b**; sie stellt demnach eine Modellreaktion für Katalysen dar. Schon mehrfach haben wir berichtet, daß durch Umsetzung von Alkenen mit Isocyanaten am  $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System ungesättigte Carbonsäureamide auf katalytischem Wege zugänglich sind [2]; aus Ethen (**1a**) und Phenylisocyanat wird so Acrylsäureanilid gebildet [7]. Wir stellten fest, daß die zu **12b** führende Reaktionsfolge auch katalytisch gestaltet werden kann, wenn man keine ungesättigte Carbonsäure, sondern ein ungesättigtes Carbonsäureamid einsetzt.

Wird in einem Stahlautoklaven eine Mischung von Acrylsäureanilid **13**,  $(\text{TCP})\text{Ni}^0$  mit  $13/\text{TCP}/\text{Ni}^0 = 5 : 1 : 1$  und Ethen (**1a**) (60 bar) in THF 48 h auf  $65^\circ\text{C}$  erwärmt, so entsteht das Carbonsäureanilid **14** in ca. 4 Katalysezyklen oder bezogen auf eingesetztes **13** in 80% (Schema 2). Als Katalysezyclus schlagen wir vor: Aus **13** entsteht in bekannter Reaktion [4] an  $(\text{TCP})\text{Ni}^0$  das  $14\text{e}^-$ -System **15**, Ringkontraktion ( $\beta$ -H-Eliminierung, Readdition) führt zu **16**, Insertion von  $\text{C}_2\text{H}_4$  ergibt den Sechsring **17**, erneute  $\beta$ -H-Eliminierung liefert **18**, aus dem durch reduktive Eliminierung **14** freigesetzt und der  $\text{Ni}^0$ -Startkomplex regeneriert wird.

Eine Stütze für diesen Reaktionscyclus sehen wir darin: Wird in **13** das N-H durch ein *N*-Alkyl wie z.B. zum  $\text{CH}_2=\text{CHCON}(\text{Me})\text{Ph}$  ersetzt, so ist auch keine zu **15** verlaufende Cyclisierung mehr möglich; eine CC-Verknüpfung mit  $\text{C}_2\text{H}_4$ , auch stöchiometrisch, erfolgt nicht.

Die vorstehenden Ergebnisse belegen, daß durch geeignete Wahl von Liganden



Schema 2. Katalysecyclus zur Herstellung ungesättigter Carbonsäureamide aus Ethen und Acrylsäureamid am  $(\text{TCP})\text{Ni}^0$ .

und Lewis-Säuren neuartige Synthesewege an  $\text{Ni}^0$ -Katalysatoren eröffnet werden. Über die Wirkungsweise bzw. Funktionseffekte der die Reaktion steuernden Promotoren werden wir gesondert berichten.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

**Herstellung von 4b:  $\beta$ -Me (Typische Arbeitsvorschrift):** Eine Suspension von 4.0 g (14.54 mmol)  $(\text{COD})_2\text{Ni}$  [8], 4.4 g (14.54 mmol) **2** [9] und 1.25 g (14.54 mmol) Methacrylsäure (**3b**) in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  wird langsam auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt. Der ausgeschiedene Feststoff (orange-gelb) wird abfiltriert und am HV getrocknet. Ausbeute: 5.2 g (11.63 mmol, 80%). Fp =  $228^\circ\text{C}$  (Zers.). Korrekte Elementaranalysen. IR (KBr):  $\nu = 1630$  (C=O)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 81 MHz):  $\delta = 36.6$  ppm.

gem-Disäure **8b** aus **4b**: $\beta$ -Me mit CO<sub>2</sub> (Typische Arbeitsvorschrift): In einen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlten Stahlautoklaven (200 ml) wird eine Suspension aus 1.5 g (3.35 mmol) **4b**: $\beta$ -Me und 0.27 g (3.35 mmol) BeCl<sub>2</sub> in 60 ml THF/Pyridin (1:1) eingefüllt, ca. 10 bar CO<sub>2</sub> aufgepreßt und 24 h auf  $70^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Von der erkalteten Reaktionslösung wird das Lösemittel abdestilliert, der Rückstand mit ca. 20 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wird mehrfach mit 1 N NaOH ausgeschüttelt, die wäßrige Phase erneut mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit Ether die Carbonsäure extrahiert. Die etherische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether abdestilliert. Ausbeute: 0.35 g (2.68 mmol, 70%) Dimethylmalonsäure (**8b**).

di-Carbonsäure **8b**, **8b'** und **9b** aus **4b** mit CO (Typische Arbeitsvorschrift): In eine Suspension von **4b** in THF bei der in Tab. 1 angegebene Temperatur wurde CO (1 bar) langsam eingeleitet, danach das Lösemittel abdestilliert, der Rückstand mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, die Carbonsäure wie vorstehend beschrieben isoliert, durch NMR charakterisiert und quantifiziert.

mono-Carbonsäure **11b** und **12b** aus **4b**: $\beta$ -Me mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Typische Arbeitsvorschrift): 4.0 g (8.94 mmol) **4b**: $\beta$ -Me, 60 ml THF/Et<sub>2</sub>O (1:1), 20 bar C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 24 h,  $70^{\circ}\text{C}$ , 200 ml Stahlautoklav, danach das Lösemittel abgezogen und der Rückstand unterschiedlich aufgearbeitet.

(a) Herstellung von **11b**: Zugabe von ca. 20 ml 6 N Et<sub>2</sub>O/HCl bei  $-40^{\circ}\text{C}$ , anschließend Erwärmen auf  $20^{\circ}\text{C}$  und nach ca. 6 h Hydrolyse mit Wasser. Isolierung der Carbonsäure wie vorstehend beschrieben. Ausbeute 0.62 g (5.34 mmol, 60%) **11b**. MS:  $m/z$  116 ( $M^+$ ). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $20^{\circ}\text{C}$ , 200.1 MHz):  $\delta$  = 11.9 (br, 1H, OH), 1.6 (q, 2H, CH<sub>2</sub>,  $J$  = 7.8 Hz), 1.2 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 0.9 (t, 3H, CH<sub>3</sub>,  $J$  = 7.7 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $20^{\circ}\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta$  = 185.2 (s), 42.1 (s), 33.1 (t), 24.3 (q), 9.1 (q).

(b) Herstellung von **12b**: Rückstand wird in ca. 40 ml Et<sub>2</sub>O suspendiert, danach Zugabe von ca. 30 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Isolierung der Carbonsäure wie vorstehend beschrieben. Ausbeute 0.63 g (5.54 mmol, 62%) **12b**. MS:  $m/z$  114 ( $M^+$ ). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $20^{\circ}\text{C}$ , 200.1 MHz):  $\delta$  = 10.3 (br, 1H, OH), 6.1 (dd, 1H, CH=,  $J(\text{trans})$  = 17.4 Hz,  $J(\text{cis})$  = 10.7 Hz), 5.15 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=,  $J(\text{trans})$  = 17.4 Hz,  $J(\text{gem})$  = 0.8 Hz), 5.10 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>=,  $J(\text{cis})$  = 17.4 Hz,  $J(\text{gem})$  = 0.8 Hz), 1.3 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $20^{\circ}\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta$  = 182.9 (s), 141.9 (d), 113.2 (t), 44.6 (s), 24.2 (q).

Herstellung von **14** (katalytisch): In einem Stahlautoklaven (200 ml) werden 0.69 g (2.51 mmol) (COD)<sub>2</sub>Ni, 0.77 g (2.75 mmol) TCP und 1.85 g (12.58 mmol) Acrylsäureanilid (**13**) bei  $-40^{\circ}\text{C}$  in 60 ml THF suspendiert und 60 bar Ethen aufgepreßt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren langsam auf RT gebracht und anschließend 48 h auf  $65^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die erkaltete, gelbe Reaktionslösung wird dann mit 20 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, mit Ether mehrfach extrahiert, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der zurückbleibende hellgelbe Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel: Toluol/Et<sub>2</sub>O = 1:1) aufgetrennt. Ausbeute: 1.63 g (9.3 mmol, 80%) oder 4 Katalysezyklen **14**. Fp =  $93^{\circ}\text{C}$ . Korrekte Elementaranalysen. IR (KBr):  $\nu$  = 3270 (N-H), 1660 (C=O) cm<sup>-1</sup>. MS:  $m/z$  175 ( $M^+$ ). <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>,  $20^{\circ}\text{C}$ , 200.1 MHz):  $\delta$  = 9.1 (br, 1H, NH), 7.7 (dm, 2H, 7-H,  $J(7,8)$  = 8 Hz), 7.3 (tm, 2H, 8-H,  $J(8,9)$  = 8 Hz), 7.03 (tt, 1H, 8-H,  $J(8,9)$  = 8 Hz), 5.99 (ddd, 1H, 3-H,  $J(3,1)$  = 7.9 Hz), 5.2 (dm, 1H, 4-H,  $J(4,3)$  = 17.2 Hz), 5.1 (dm, 1H, 4-H,  $J(4,3)$  = 10.1

Hz), 3.2 (m, 1H, 2-H), 1.3 (d, 3H, 5-H,  $J(2,5) = 6.9$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 50.3 MHz):  $\delta = 173.0$  (s, 1-C), 140.2 (s, 6-C), 139.8 (d, 3-C), 129.4 (d, 8-C), 124.1 (d, 9-C), 120.2 (d, 7-H), 115.7 (t, 4-C), 46.7 (d, 2-C), 17.7 (q, 5-C).

## Literatur

- 1 H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 799; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 771; H. Hoberg, in M. Aresta und G. Forti (Hrsg.): *Carbon Dioxide as a Source of Carbon*, Reidel, Dordrecht, 1987, S. 275–293; H. Hoberg und D. Bärhausen, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) C7.
- 2 H. Hoberg, D. Guhl und P. Betz, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1990) 233; H. Hoberg und D. Guhl, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1091; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1989) 1035; H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 507; H. Hoberg und M. Nohlen, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) C6; H. Hoberg und D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) C43; H. Hoberg und D. Bärhausen, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) C20.
- 3 H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203.
- 4 T. Yamamoto, K. Sano, K. Osakada, S. Komiya, A. Yamamoto, Y. Kushi und T. Tada, *Organometallics*, 9 (1990) 2396.
- 5 Ringkontraktionen gemäß  $5 \rightarrow 4$ -Ring sind schon in der Lit. beschrieben, jedoch noch nicht zur Umsetzung genutzt, vgl.: G.K. Yang und R.G. Bergman, *Organometallics*, 4 (1985) 129; S.J. McLain, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5610; H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 141; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 153.
- 6 H. Hoberg, A. Ballesteros und A. Sigán, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) C19; H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigán, C. Jégat und A. Milchereit, *Synthesis*, im Druck.
- 7 H. Hoberg und E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 544.
- 8 B. Bogdanovic, M. Kröger und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 9 E. Uhlig und M. Maaser, *Zeitschrift Anorg. Allgem. Chem.*, 344 (1966) 205.