

Reaktionen von Komplexliganden, V¹⁾**Einschiebung von Aminoacetylenen in Metall-Carbenkohlenstoff-Bindungen — eine einstufige stereoselektive Synthese von substituierten Aminovinylcarben-Liganden**

Karl Heinz Dötz

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 9. April 1976

Die Pentacarbonyl[alkoxyalkyl(bzw. aryl)carben]- und Pentacarbonyl(diarylcarben)-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs 1–6 reagieren mit den 1-(Dialkylamino)acetylenen 7–9 unter Einschiebung des Alkins in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung. Die entstehenden Pentacarbonyl[alkenyl(dialkylamino)carben]-Komplexe 10–17 wurden anhand ihrer IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren strukturell gesichert. Die Reaktion verläuft streng stereoselektiv, denn im Produkt wird ausschließlich die *E*-Konfiguration im Alkenylcarbenliganden gefunden.

Reactions of Complex Ligands, V¹⁾**Insertion of Aminoacetylenes into Metal Carbene Bonds — A One-Step Stereoselective Synthesis of Substituted Aminovinylcarbene Ligands**

The reaction of the pentacarbonyl[alkoxyalkyl(resp. aryl)carbene] and pentacarbonyl(diarylcarbene) complexes of chromium, molybdenum, and tungsten 1–6 with the 1-(dialkylamino)acetylenes 7–9 results in insertion of the alkyne into the metal-carbene bond. The structures of the obtained pentacarbonyl[alkenyl(dialkylamino)carbene] complexes 10–17 were determined by means of their i. r., ¹H n. m. r., and mass spectra. It is shown that the alkenyl carbene ligand is formed exclusively in the *E*-configuration according to a strongly stereoselective reaction.

Bei der Übergangsmetall-katalysierten Oligomerisierung und Polymerisierung von Alkinen wird eine Einschiebung der Acetylenfunktion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung angenommen^{2,3)}. Dieser Reaktionsschritt ließ sich bisher nur durch die Isolierung von Modellverbindungen verifizieren, die durch Umsetzungen von Edelmetallkomplexen mit meist akzeptorsubstituierten Alkinen zugänglich sind^{4–7)}. Wir konnten vor kurzem

¹⁾ IV. Mitteil.: K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz und G. Huttner, Chem. Ber. 109, 2033 (1976).

²⁾ C. Hoogzand und W. Hübel in I. Wender und P. Pino, Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Interscience Publishers, New York 1968.

³⁾ M. M. Taqui Khan und A. E. Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Academic Press, New York 1974.

⁴⁾ H. C. Clark und R. J. Puddephatt, Inorg. Chem. 9, 2670 (1970).

⁵⁾ H. C. Clark und R. J. Puddephatt, Inorg. Chem. 10, 18 (1971).

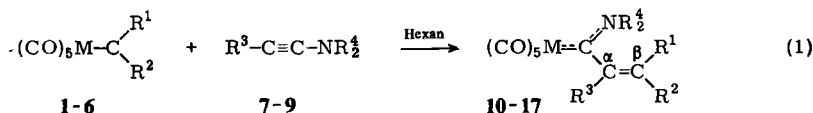
⁶⁾ Y. Tohda, K. Sonogashira und N. Hagihara, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 54.

⁷⁾ M. Green und S. H. Taylor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 1142.

zeigen, daß nucleophile Acetylene auch zur Insertion in Chrom-Kohlenstoff-Bindungen befähigt sind^{8,9)}. Im folgenden wird über das Reaktionsverhalten von Carbenkomplexen der VI. Nebengruppe gegenüber Inaminen berichtet.

Präparative Ergebnisse

Pentacarbonyl[alkoxyalkyl(bzw. aryl)carben]- und Pentacarbonyl(diarylcarben)-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs reagieren bei Raumtemperatur mit 1-(Di-alkylamino)acetylenen nach Gl. (1) zu 1:1-Verbindungen. Diese sind aufgrund der nachfolgend diskutierten spektroskopischen Untersuchungen als Einschleibungsprodukte der Alkinfunktion in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung aufzufassen. Die Reaktion eröffnet somit einen neuen Weg zu persubstituierten Aminovinylcarben-Komplexen.



	M	R ¹	R ²		R ³	R ⁴		M	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	Cr	CH ₃	OCH ₃	7	H	C ₂ H ₅	10	Cr	CH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₅
2	Cr	C ₆ H ₅	OCH ₃	8	CH ₃	CH ₃	11	Cr	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
3	Mo	C ₆ H ₅	OCH ₃	9	CH ₃	C ₂ H ₅	12	Cr	C ₆ H ₅	OCH ₃	CH ₃	CH ₃
4	W	CH ₃	OCH ₃				13	Cr	C ₆ H ₅	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
5	W	C ₆ H ₅	OCH ₃				14	Mo	C ₆ H ₅	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
6	W	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅				15	W	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
							16	W	C ₆ H ₅	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
							17	W	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅

Die hellgelben bis orangefarbigen Reaktionsprodukte sind ihrer Natur als Aminocarbenkomplexe entsprechend nur mäßig luftempfindlich und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen begrenzt, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln jedoch gut löslich.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Anzahl, Lage und relative Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden (Tab. 1) zeigen für die Verbindungen 10–17 ein unverändertes Pentacarbonylmetall-Gerüst an. Neben den für ein quasioctaedrisches Molekül $(\text{CO})_5\text{ML}$ der Punktgruppe C_{4v} charakteristischen Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E beobachtet man stets noch eine B -Bande. Darüber hinaus bewirkt der die Gesamtsymmetrie besonders erniedrigende Styrylcarbenligand in 12–14, 16 und 17 eine Aufhebung der doppelten Entartung der E -Bande.

Die Absorptionen sind gegenüber den Ausgangscarbenkomplexen deutlich nach längeren Wellen verschoben, wie es für koordinierte Aminocarbene zu erwarten ist¹⁰⁾.

⁸⁾ K. H. Dötz und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **99**, 309 (1975).

⁹⁾ K. H. Dötz und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **109**, 2026 (1976).

¹⁰⁾ E. O. Fischer und M. Leupold, *Chem. Ber.* **105**, 599 (1972).

Ein Vergleich mit Alkylaminocarbenkomplexen^{11, 12)} läßt vermuten, daß ein gewisser Teil des erhöhten Donor-Akzeptor-Vermögens auch dem Alkenylrest des neu aufgebauten Carbenliganden zugeschrieben werden muß. Den KBr-Aufnahmen läßt sich im Bereich um 1510 cm^{-1} jeweils eine mittelstarke Absorption entnehmen, die der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung eines Aminocarbenliganden zuzuordnen ist¹³⁾. Darüber hinaus tritt eine mittelstarke bis schwache Bande auf, die ein $\text{C}=\text{C}$ -Strukturelement anzeigt.

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von 10–17

	A_1	$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{a)}}$ B	(E)	A_1	$\nu(\text{C}=\text{N})^{\text{b)}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{b)}}$
10	2051 m	1965 w	1929 vs	1922 s	1510 m	1640 m
11	2053 m	1965 w	1931 vs	1914 s	1510 m	1655 m
12	2056 m	1969 w	1934 s 1928 vs	1918 s	1527 m	1625 m
13	2052 m	1969 w	1936 s 1926 vs	1909 s	1508 m	1614 w
14	2058 m	1969 w	1940 s 1931 vs	1912 s	1517 m	1632 w
15	2062 m	1965 w	1929 vs	1914 s	1510 m	1655 m
16	2063 m	1968 w	1936 s 1926 vs	1911 s	1513 m	1632 w
17	2060 m	1967 w	1934 s 1925 vs	1908 s	1506 m	c)

a) In Hexan.

b) KBr-Preßling.

c) Nicht genau zuzuordnen.

¹H-NMR-Spektren

Die Natur der Alkenyl(dialkylamino)carben-Liganden läßt sich durch die Analyse ihrer ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) eindeutig bestimmen. So werden etwa die Signale der ursprünglichen Carbensubstituenten, der Methyl(R^1)- bzw. Methoxygruppen(R^2), bei den Verbindungen 10–16 durchwegs nach höheren Feldern in die Bereiche verschoben, die für derartige Olefinsubstituenten charakteristisch sind. Auch das aus 7 stammende Wasserstoffatom R^3 ist aufgrund seiner chemischen Verschiebung in 10 als olefinisches Proton zu identifizieren.

Der Aminocarbenligand besitzt wegen des beträchtlichen $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungsanteils erwartungsgemäß zwei nichtäquivalente *N*-Alkylgruppen. Während beim (Dimethylamino)carben-Komplex 12 hierfür zwei Singulets gefunden werden, beobachtet man bei Raumtemperatur bei den (Diethylamino)carben-Verbindungen 13, 14, 16 und 17 für die *N*-Methylenfunktionen komplexe Multipletts. Aus dem Molekülmodell wird verständlich, daß diese Verbindungen bevorzugt chirale Konformationen einnehmen, die durch die Drehung des Styrylrestes um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}^\alpha$ -Bindung aus der Metall-Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Ebene entstehen⁸⁾. Dadurch werden die geminalen *N*- CH_2 -

¹¹⁾ E. O. Fischer und U. Klabunde, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 7141 (1967).

¹²⁾ E. O. Fischer und J. A. Connor, J. Chem. Soc. A **1969**, 578.

¹³⁾ E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **106**, 3893 (1973).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** – **17**, δ -Werte in ppm, int. TMS, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$

	C_6H_5	OCH_3	NCH_2	NCH_3	$=\text{CH}$	$=\text{CCH}_3$	NCH_2CH_3
10		3.23 (s, 3)	3.80 (q, 2) Z 3.03 (q, 2) E		5.58 (s, 1)	1.44 (s, 3)	0.98 (t, 3) Z 0.57 (t, 3) E
11		3.25 (s, 3)	3.68 (q, 2, br) Z 2.96 (q, 2, br) E			1.74 (q, 3) ^{a)} 1.49 (q, 3) ^{a)}	1.00 (t, 3) Z 0.59 (t, 3) E
12	7.24 (s, 5)	3.25 (s, 3)		2.99 (s, 3) Z 2.26 (s, 3) E		1.90 (s, 3)	
13	7.12 (s, 5)	3.23 (s, 3)	ca. 3.60 (m, 3) ZE 2.72 (m, 1) E			1.95 (s, 3)	0.95 (t, 3) Z 0.55 (t, 3) E
14	7.31 (m, 5)	3.32 (s, 3)	ca. 3.60 (m, 3) ZE 2.71 (m, 1) E			1.98 (s, 3)	0.89 (t, 3) Z 0.45 (t, 3) E
15		3.19 (s, 3)	3.54 (q, 2, br) Z 2.85 (q, 2, br) E			1.70 (q, 3) ^{a)} 1.47 (q, 3) ^{a)}	0.91 (t, 3) Z 0.51 (t, 3) E
16	7.14 (m, 5)	3.22 (s, 3)	ca. 3.60 (m, 3) ZE 2.72 (m, 1) E			1.94 (s, 3)	0.88 (t, 3) Z 0.52 (t, 3) E
17	7.29 (m, 5) 7.08 (m, 5)		3.98 (m, 1) Z ^{b)} 3.55 (m, 1) E ^{b)} 3.46 (m, 1) Z ^{b)} 2.88 (m, 1) E ^{b)}			1.71 (s, 3)	0.93 (t, 3) Z 0.56 (t, 3) E

a) $^2J_{\text{H,H}} = 1.35 \text{ Hz}$.b) $^2J_{\text{H,H}} = 14 \text{ Hz}$.

Protonen jeweils diastereotop. Die sterische Hinderung zwischen dem Phenylsubstituenten und der *E*-ständigen *N*-Ethylgruppe bzw. den zum Carbenrest *cis*-orientierten Carbonylliganden bewirkt die Bildung zweier Atropisomere. Bereits früher wurde an Aminonaphthylcarben-Komplexen eine Atropisomerie nachgewiesen¹⁴⁾.

Die Multipletts der *N*-Methylenprotonen lassen sich durch Doppelresonanzexperimente vereinfachen. So erhielt man bei **17** für die NCH-Wasserstoffatome jeweils Dubletts, aus denen neben den chemischen Verschiebungen auch die geminalen Kopplungskonstanten entnommen werden konnten¹⁵⁾.

Eine freie Rotation des Styrylrestes um die C_{Carben}-C^α-Bindung konnte auch durch Erwärmen bis 140°C nicht erreicht werden. Dagegen liegt bei den Komplexen **10**, **11** und **15** die Rotationsbarriere für den 1-Propenylrest deutlich tiefer, wie die bei Raumtemperatur erhaltenen Quartetts für die *E*- und *Z*-NCH₂-Protonen zeigen. Diese verbreitern sich im Falle der Verbindung **10** beim Abkühlen einer Lösung in [D₆]Aceton und spalten ab -40°C in weitgehend übereinanderliegende Multipletts auf. Mit Hilfe der daraus ableitbaren Koaleszenztemperatur von -25°C kann die Freie Aktivierungsenthalpie Δ*G*^{*} der Rotation zu 12.5 ± 1 kcal/mol abgeschätzt werden¹⁵⁾.

Der Einfluß des C^β-ständigen Substituenten R¹ auf die Höhe der Rotationsbarriere läßt sich nur mit einem *E*-konfigurierten Alkenylrest im Carbenliganden befriedigend erklären. Die daraus folgende *trans*-Stellung von R¹ und R³ wird noch dadurch erhärtet, daß das Signal der C^α-Methylprotonen der Verbindung **17** relativ zu **16** um 0.23 ppm nach höherem Feld verschoben ist. Ähnliche durch einen *cis*-ständigen Phenylkern bedingte Hochfeldverschiebungen werden für Methylgruppen einer Reihe vergleichbarer β-Methylstyrol-Derivate berichtet¹⁶⁾. Auch die bei den Komplexen **11** und **15** zu 1.35 Hz ermittelten Kopplungskonstanten ⁵J_{H,H} sind mit *trans*-ständigen Methylgruppen vereinbar^{16, 17)}.

Für die Einschiebung des Alkins in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung ist charakteristisch, daß der ungesättigte Carbensubstituent ausschließlich in der *E*-Konfiguration aufgebaut wird. Bei keinem Reaktionsprodukt konnten ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise auf ein etwaiges zusätzliches Vorliegen eines *Z*-konfigurierten Alkenylrestes gefunden werden. Dagegen hatten frühere Versuche, ausgehend von **4** durch Kondensation mit Aldehyden oder Säurechloriden zu Alkenylcarbenkomplexen zu gelangen, zum Teil nur Gemische von *E*- und *Z*-Isomeren ergeben¹⁸⁾.

Massenspektren

Durch die Massenspektren werden Zusammensetzung und Aufbau der Alkenylaminocarben-Komplexe bestätigt. Die Fragmentierung aller untersuchten Verbindungen wird durch den für Metallcarbonyl-Derivate charakteristischen sukzessiven Verlust der CO-Gruppen eingeleitet¹⁹⁾, der zum jeweils intensivsten Ion des Spektrums

¹⁴⁾ H. Brunner, E. O. Fischer und M. Lappus, *Angew. Chem.* **83**, 1022 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 924 (1971). *Anm. b. d. Korr.* (30. 9. 1976): H. Brunner, J. Doppelberger, E. O. Fischer und M. Lappus, *J. Organomet. Chem.* **112**, 65 (1976).

¹⁵⁾ Ich danke Herrn Dr. C. G. Kreiter für die Aufnahme und Diskussion des Spektrums.

¹⁶⁾ M. Barbieux, N. Defay, J. Pecher und R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **73**, 716 (1964).

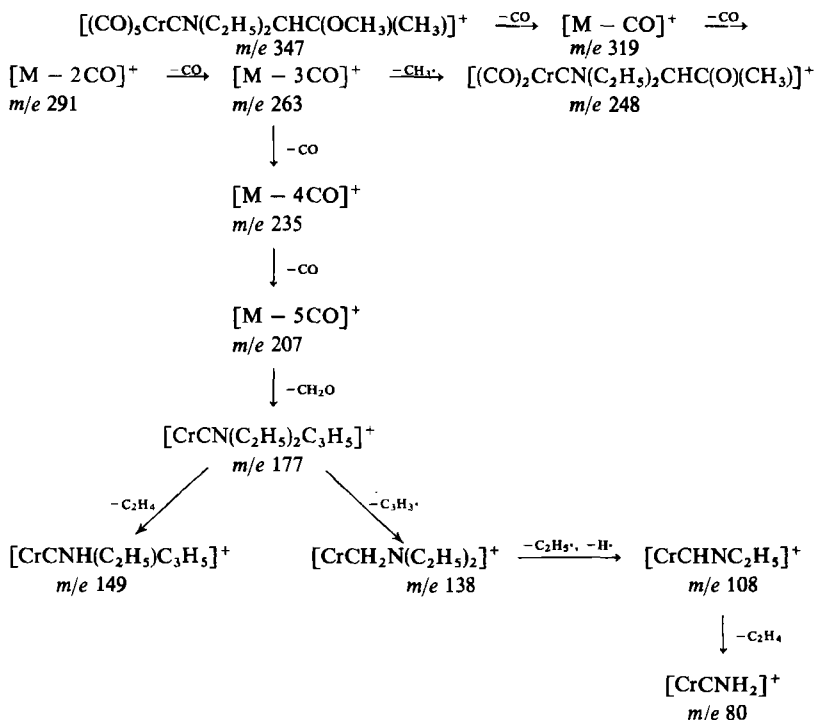
¹⁷⁾ R. R. Fraser, *Can. J. Chem.* **38**, 549 (1960).

¹⁸⁾ C. P. Casey, R. A. Boggs und R. L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8947 (1972).

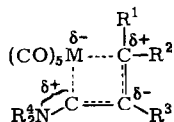
¹⁹⁾ J. Müller und J. A. Connor, *Chem. Ber.* **102**, 1148 (1969).

$[\text{MC}(\text{NR}_2^4)\text{C}(\text{R}^3)=\text{CR}^1\text{R}^2]^+$ führt. Der Abbau wird dann an der Dialkylaminofunktion durch die Abspaltung von Ethylen bzw. eines Methylradikals sowie am Alkenylsubstituenten (außer bei 17) durch den Verlust der Methoxygruppe (meist als Formaldehyd) fortgesetzt. Anschließend erfolgt die weitere Fragmentierung des Alkenylrestes. Übereinstimmend tritt in allen Fällen das dem unkomplexierten intakten Carbenliganden entsprechende Ion nur mit kleiner Intensität auf. Dies läßt auf eine nur geringe thermische Zersetzung der Komplexe schließen. Das durch die entsprechenden metastabilen Peaks gesicherte Zerfallsschema von 10 ist als typisches Beispiel für die untersuchten Verbindungen in Tab. 3 dargestellt.

Tab. 3. Massenspektrometrisches Zerfallsschema von 10



Die Einschlebung der Alkinfunktion in die Metall-Carben-Bindung läßt sich bisher am besten mit einem nucleophilen Angriff des Inamins über dessen C^β -Atom am Carbenkohlenstoff verstehen, begleitet oder gefolgt von der Ausbildung einer neuen Metall-Carben-Bindung über das C^α -Atom des Alkins, etwa im Sinne von:



Tab. 4. Analytische Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Komplexe 11, 12 und 14–17

	Pentacarbonyl-	Schmp. (°C)	Ausb. in % (bez. auf 1–5)	Summenformel Mol.-Masse	C	H	N	O	Cr	W
11	-[(diethylamino)(2-methoxy-1-methyl-1-propenyl)carben]-chrom(0)	68	76	C ₁₅ H ₁₉ CrNO ₆ Ber. 361.3 Gef. 361 ^{a)}	Ber. 49.86 Gef. 49.98	5.30 5.35	3.88 3.65	26.57 26.75	14.39 14.26	
12	-[(dimethylamino)(β-methoxy-α-methylstyryl)carben]-chrom(0)	87	65	C ₁₈ H ₁₇ CrNO ₆ Ber. 395.3 Gef. 395 ^{a)}	Ber. 54.68 Gef. 54.59	4.34 4.37	3.54 3.49	13.16 13.15		
14	-[(diethylamino)(β-methoxy-α-methylstyryl)carben]-molybdän(0)	63	63	C ₂₀ H ₂₁ MoNO ₆ Ber. 467.3 Gef. 467 ^{a,b)}	Ber. 51.40 Gef. 51.58	4.53 4.54	3.00 3.38			
15	-[(diethylamino)(2-methoxy-1-methyl-1-propenyl)carben]-wolfram(0)	63	75	C ₁₅ H ₁₉ NO ₆ W Ber. 493.2 Gef. 493 ^{a,c)}	Ber. 36.53 Gef. 36.61	3.88 4.09	2.84 2.71	19.46 19.80		37.28 37.20
16	-[(diethylamino)(β-methoxy-α-methylstyryl)carben]-wolfram(0)	69	74	C ₂₀ H ₂₁ NO ₆ W Ber. 555.2 Gef. 555 ^{a,c)}	Ber. 43.26 Gef. 43.14	3.81 3.84	2.52 2.36	17.29 17.10		33.11 33.55
17	-[(diethylamino)(α-methyl-β-phenylstyryl)carben]-wolfram(0)	138	50 ^{d)}	C ₂₅ H ₂₃ NO ₅ W Ber. 601.3 Gef. 601 ^{a,c)}	Ber. 49.93 Gef. 50.13	3.86 3.67	2.33 2.08			

a) Massenspektrometr.

b) Bez. auf ⁵⁶Mo.c) Bez. auf ¹⁸⁴W.

d) Bez. auf 5.

Diese Vorstellung steht in Einklang mit dem Befund, daß das Inamin **9** mit Pentacarbonyl[(dimethylamino)phenylcarben]chrom(0), dessen Carbenkohlenstoff durch den Aminosubstituenten im Vergleich zu den Komplexen **1–6** in höherem Maß elektronisch abgesättigt ist^{20, 21}), unter gleichen Bedingungen nicht zum entsprechenden Einschleppungsprodukt reagiert. Die Umsetzung von **2** mit **9** erwies sich unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (bis zu einem Druck von 20 at CO) als unabhängig von der Kohlenmonoxid-Konzentration. Daraus muß geschlossen werden, daß dem Insertionschritt keine Substitution eines CO-Liganden durch das Alkin als Gleichgewichtsreaktion vorgelagert ist.

Herrn Prof. E. O. Fischer bin ich für die mir gewährte Unterstützung sehr verbunden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig über Natrium getrocknet und, ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, Fa. Merck), mit N₂ gesättigt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, mit LiF-Optik sowie Beckman IR 10.
– ¹H-NMR-Spektren: Jeol C 60-HL und Varian EM 360. – Massenspektrum: Atlas CH 4.

Die Darstellung der Komplexe **10** und **13** wurde bereits früher beschrieben⁸⁾. Die analytischen Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der neu synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 11, 12 und 14–16: Zu einer Lösung von 3 mmol des Methoxycarben-Komplexes **1–5** in 10 ml Hexan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. jeweils die äquimolare Menge des Inamins **8** bzw. **9**. Nach 1 h zieht man das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. ab und chromatographiert den Rückstand mit Benzol/Pentan (1 : 1) an Kieselgel. Aus der gelb bis orange gefärbten Hauptzone erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels, manchmal erst nach Anreiben mit Pentan, gelbe bis orangefarbene Kristalle.

Pentacarbonyl[(diethylamino)(α -methyl- β -phenylstyryl)carben]wolfram(0) (17): Eine aus 3.10 g (7 mmol) **5** hergestellte Lösung von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram(0) (**6**)²²⁾ in 10 ml Hexan wird bei –60°C tropfenweise mit 0.94 ml (6.8 mmol) **9** versetzt. Man läßt auf Raumtemp. kommen, entfernt das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. und arbeitet wie vorstehend beschrieben auf.

²⁰⁾ C. G. Kreiter und V. Formáček, *Angew. Chem.* **84**, 155 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 141 (1972).

²¹⁾ J. A. Connor, E. M. Jones, E. W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2419.

²²⁾ C. P. Casey und T. J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5833 (1973).