

## Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän-Komplexe mit 2-Iminocarboxylat als Chelatliganden<sup>1)</sup>

Joachim Meder, Wolfgang Petri und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 2. Mai 1983

Eine Reihe von chiralen 2-Iminocarboxylato-Komplexen ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>MoN(R<sup>2</sup>)=C(R<sup>1</sup>)COO (1) (R<sup>1</sup> = H, Me, Et, *i*-Pr; R<sup>2</sup> = H, Me, Ph, OH, NH<sub>2</sub>, NHPH, (*S*)-CHMePh, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et) wurde aus ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>MoCl, dem Natriumsalz der 2-Oxocarbonsäure und R<sup>2</sup>NH<sub>2</sub> dargestellt und IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Mit (*S*)-1-Phenylethylamin als Aminkomponente wurden Diastereomere von 1 erhalten.

### Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdenum Complexes with 2-Iminocarboxylate as Chelate Ligand<sup>1)</sup>

A series of chiral 2-iminocarboxylato complexes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>MoN(R<sup>2</sup>)=C(R<sup>1</sup>)COO (1) (R<sup>1</sup> = H, Me, Et, *i*-Pr; R<sup>2</sup> = H, Me, Ph, OH, NH<sub>2</sub>, NHPH, (*S*)-CHMePh, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et) has been prepared from ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>MoCl, the sodium salt of 2-oxocarboxylic acid and R<sup>2</sup>NH<sub>2</sub> and spectroscopically characterized (IR, <sup>1</sup>H NMR). Diastereomers of 1 have been obtained with (*S*)-1-phenylethylamine as amine component.

Die Iminogruppe –N=C< kann durch Komplexbindung – auch gegen Hydrolyse – stabilisiert werden<sup>2)</sup>. Komplexe mit  $\alpha$ -Iminocarbonsäure-Anionen wurden z. B. von Kupfer(II)<sup>3)</sup>, Palladium(II)<sup>4)</sup>, Eisen(II)<sup>5)</sup> sowie Cobalt(III)<sup>6)</sup> beschrieben. Schiffbase-Komplexe aus Pyridoxal (Coenzym von Vitamin B<sub>6</sub>) und  $\alpha$ -Aminosäuren wurden als Modellsysteme für die Transaminierung zwischen  $\alpha$ -Oxo- und  $\alpha$ -Aminosäuren eingehend untersucht<sup>7)</sup>.  $\alpha$ -Iminocarbonsäuren sind Ausgangsverbindungen für die (auch asymmetrische) Synthese von  $\alpha$ -Aminosäuren<sup>8)</sup>. Bei der Alkylierung von Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexen mit  $\pi$ -gebundenen Aldiminen aus Glyoxalsäureestern und optisch aktiven Aminen entstehen  $\alpha$ -Aminosäuren in guten optischen Ausbeuten<sup>9)</sup>. Im folgenden berichten wir über Dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän-Komplexe mit  $\alpha$ -Iminocarbonsäure-Anionen als Chelatliganden<sup>10)</sup>.

**Darstellung:** Die Komplexe 1 entstehen bei der Umsetzung der Natriumsalze von 2-Oxocarbonsäuren (Glyoxyl-, Brenztrauben-,  $\alpha$ -Oxobutter-,  $\alpha$ -Oxoisovaleriansäure) mit Aminen (Ammoniak, Methylamin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Anilin, (*s*)-1-Phenylethylamin, Glycin-ethylester) in Gegenwart von Tricarbonylchloro-( $\pi$ -cyclopentadienyl)molybdän in einer Kondensationsreaktion unter Abspaltung von CO und Chlorid vom Metall.

Zahlreiche Komplexe dieses Typs ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Mo(L–L') (L–L' z. B. Pyridin-2-carbaldimin<sup>11)</sup>) mit einem „asymmetrischen“ Metallatom wurden von Brunner und

**IR-Spektren:** Die Verbindungen **1a–o** zeigen in Lösung zwei annähernd gleich intensive  $\mu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. 1) im Bereich von  $1965–1980\text{ cm}^{-1}$  und  $1876–1893\text{ cm}^{-1}$ ; diese sind charakteristisch für neutrale *cis*-Dicarbonylverbindungen. Die große Differenz der Wellenzahlen zwischen den  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ - und  $\nu_{\text{s}}\text{CO}_2$ -Banden spricht für eine starke Bindung der Carboxylatgruppe an das Metall.

Bei allen Verbindungen **1a–o** ist die  $\nu(\text{>C}=\text{N})$ -Bande durch die breite  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$ -Absorption verdeckt. In Tetrammin(iminocarboxylato)cobalt(III)-Komplexen<sup>6)</sup> treten die  $\nu(\text{>C}=\text{N})$ -Schwingungen bei  $1680\text{ cm}^{-1}$ , bei  $\text{Pd}^{\text{II}}$ - und  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Verbindungen mit chelatgebundenen und konjugierten Oximen<sup>14)</sup> im Bereich von  $1615–1640\text{ cm}^{-1}$  auf. Da das  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Iminstickstoffatom ein schwächerer  $\sigma$ -Donor ist als die  $\text{sp}^3$ -Amingruppe, liegen in **1a–o** die  $\nu(\text{Mo})\text{CO}$ -Schwingungen gegenüber entsprechenden Komplexen mit  $\alpha$ -Aminosäure-Anionen<sup>13)</sup> um ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  bei größeren Wellenzahlen.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:** Im Gegensatz zu den analog gebauten Verbindungen mit  $\alpha$ -Aminosäure-Anionen<sup>13)</sup> sind **1a–o** in Chloroform gut löslich und liefern daher gute NMR-Spektren (Tab. 2).

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte in ppm, mit TMS als int. Standard)

<b>1a:</b>	7.44 d (CH), 5.72 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), $J(\text{HN}=\text{CH}) = 11\text{ Hz}^{\text{a, b}}$
<b>b:</b>	5.76 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 2.11 d (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{HN}=\text{CCH}_3) = 2\text{ Hz}^{\text{a, b}}$
<b>c:</b>	5.60 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 4.83 s (CH <sub>2</sub> ), 4.29 q (CH <sub>2</sub> -Ester), $J(\text{gem}) = 7\text{ Hz}$ , 2.28 s (CH <sub>3</sub> ), 1.35 t (CH <sub>3</sub> -Ester)
<b>d:</b>	7.42 m (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 5.62 s und 5.11 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 2.40 s und 2.15 s (CH <sub>3</sub> ), 1.84 d und 1.78 d (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{HCCH}_3) = 7\text{ Hz}^{\text{b, c}}$ (2 Diastereomere)
<b>e:</b>	5.68 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 2.57 q (CH <sub>2</sub> ), 1.11 t (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{gem}) = 7.5\text{ Hz}^{\text{c, d}}$
<b>f:</b>	5.72 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 2.5 m (CH <sub>2</sub> ), 1.07 t (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{gem}) = 7.0\text{ Hz}^{\text{a, b}}$
<b>g:</b>	5.83 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 2.47 q (CH <sub>2</sub> ), 0.92 t (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{gem}) = 6.5\text{ Hz}^{\text{a, d}}$
<b>h:</b>	8.85 s (NH), 7.20 m und 6.81 m (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 5.66 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 2.5 (CH <sub>2</sub> ), 0.95 t (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{gem}) = 7.0\text{ Hz}^{\text{a, b}}$
<b>i:</b>	5.55 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 3.83 s (NCH <sub>3</sub> ), 2.76 q (CH <sub>2</sub> ), 1.10 t (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{gem}) = 7.0\text{ Hz}^{\text{b, c}}$
<b>k:</b>	7.37 m und 7.17 m (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 5.73 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 2.27 q (CH <sub>2</sub> ), 0.92 t (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{gem}) = 7.0\text{ Hz}^{\text{a, b}}$
<b>l:</b>	7.41 m und 7.31 m (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), I: 5.05 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 2.97 q (CH), 2.59 q (CH <sub>2</sub> ), 1.84 d (CHCH <sub>3</sub> ), 1.24 t (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{CH}-\text{CH}_3) = 7.0\text{ Hz}$ , $J(\text{CH}_2-\text{CH}_3) = 7.6\text{ Hz}$
	II: 5.59 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 2.78 q (CH), 2.72 q (CH <sub>2</sub> ), 1.84 d (CHCH <sub>3</sub> ), 1.05 t (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{CH}-\text{CH}_3) = 7.0\text{ Hz}$ , $J(\text{CH}_2-\text{CH}_3) = 7.6\text{ Hz}^{\text{c, e}}$
	I/II = 84/16
<b>m:</b>	5.52 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 7.43 m, 7.10 m und 6.77 m (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 2.54 q (CH), 1.30 d (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{gem}) = 7.0\text{ Hz}^{\text{c, d}}$
<b>n:</b>	5.64 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 4.93 s (CH <sub>2</sub> ), 4.33 q (CH <sub>2</sub> -Ester), 2.93 q und 2.91 q (CH), 1.39 t (CH <sub>3</sub> -Ester), 1.38 d und 1.37 d (CH <sub>3</sub> ), $J(\text{CH}-\text{CH}_3) = 6.6\text{ Hz}$ , $J(\text{CH}_2-\text{CH}_3) = 7.4\text{ Hz}^{\text{c, f}}$
<b>o:</b>	5.41 s und 5.71 s (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ), 7.37 m (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4.88 q und 4.26 q (=NCH), 3.05 q und 2.88 q (CH <sub>3</sub> -CH), 1.96 d und 1.88 d (NCHCH <sub>3</sub> ), 1.40 d, 1.26 d, 1.13 d und 1.04 d (CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), $J(\text{CH}-\text{CH}_3) = 7.03\text{ Hz}$ , $J(\text{NCH}-\text{NCCH}_3) = 6.84\text{ Hz}^{\text{c, d}}$ (2 Diastereomere; 46/54)

a) In [D<sub>6</sub>]DMSO. – b) 60 MHz. – c) In CDCl<sub>3</sub>. – d) 80 MHz. – e) 90 MHz. – f) 200 MHz.

Da in diesen Komplexen **1** das Molybdänatom chiral ist, entstehen mit (*S*)-1-Phenylethylamin Diastereomere von **1d**, **1l** und **1o** und man erhält einen doppelten Satz von

Protonensignalen (Tab. 2). Dabei wird für **11** beobachtet, daß das Diastereomere mit den Protonensignalen bei jeweils höherem Feld im Gleichgewicht angereichert ist. Ursache der Hochfeldverschiebung des  $C_5H_5$ -Signals ist nach Untersuchungen von *Brunner* und Mitarb.<sup>15)</sup> bei Amidinato-Komplexen eine Wechselwirkung der Phenylgruppe des Phenylethylrestes mit dem Cyclopentadienylliganden, die zu einer Stabilisierung eines Diastereomeren führt. Nach den von *Brunner*<sup>11,15)</sup> aufgestellten Regeln kommt dem stabileren Diastereomeren von **11** die  $R_{Mo}S_C$ -Struktur zu. Die beiden Methylgruppen der Isopropylgruppe in **1n** und **1o** sind diastereotop; daher werden jeweils zwei Dubletts für diese Methylgruppen beobachtet.

Bei Zugabe von  $D_2O$  zur Lösung von **1a** fällt das Dublett bei 7.44 ppm zu einem Singulett zusammen, da durch den H/D-Austausch die Kopplung der *cis*-ständigen Protonen an der Azomethingruppe aufgehoben wird.

Im Spektrum von **1b** macht sich die allylische Kopplung  $HN=CCH_3$  in einer Kopplungskonstanten von 2 Hz bemerkbar.

In  $CD_3OD/CD_3ONa$ -Lösung läßt sich an **1n** auch ein H/D-Austausch der Methylenprotonen beobachten. Gleiches findet man bei Schiffbase-Pd<sup>II</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Komplexen der Brenztraubensäure mit Glycin<sup>3,4)</sup>. Die CH-Acidität wird dabei durch die Stabilisierung des durch Deprotonierung entstehenden Carbanions infolge Konjugation mit der benachbarten C=O- und C=N-Gruppierung verständlich. Dieser Effekt wird durch die Koordination des Iminostickstoffatoms verstärkt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die Amine und die Natriumsalze der 2-Oxocarbonsäuren wurden eingesetzt wie bezogen. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60, Bruker WP 200, Jeol FX 90, Varian FT 80. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 und Jeol FX 90. – Zersetzungspunkt (nicht korrigiert): Mel-Temp Laboratory Devices.

*Allgemeine Darstellung der Dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)(2-iminocarboxylato)molybdän-Komplexe 1a – o:* Zu einer Lösung von 120 mg (3 mmol) Tricarbonylchloro( $\pi$ -cyclopentadienyl)-molybdän<sup>16)</sup> in 20 ml absol. Methanol gibt man eine Lösung von 3.2 mmol des Natriumsalzes der betreffenden 2-Oxocarbonsäure in 5 ml Methanol und anschließend zu der klaren Lösung 3.2 mmol des Amins. Bei Verwendung von Hydroxylaminhydrochlorid bzw. Methylaminhydrochlorid löst man in 2 ml Methanol und gibt zur Neutralisation des Hydrochlorids eine äquivalente Menge an 1 N methanolischer Natriummethylatlösung zu. Unter Rühren bei Raumtemp. setzt rasche CO-Entwicklung ein. Je nach eingesetztem Amin ist die CO-Entwicklung nach 12 bis 48 h abgeschlossen. Dann wird die Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 5 ml Chloroform aufgenommen. Mit einer Fritte wird nicht umgesetztes Natriumsalz der 2-Oxocarbonsäure und Natriumchlorid abgetrennt. Nach Einengen der Chloroformlösung zur Trockne wird mit Ether noch vorhandenes ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>MoCl herausgelöst, bis die Waschlösung nahezu farblos ist. Eventuell entstandenes [( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>Mo]<sub>2</sub> kann durch Waschen mit Benzol entfernt werden. Die roten Produkte werden abschließend bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. zwischen 21 und 62%. Analysendaten s. Tab. 3.

Tab. 3. Analysendaten von 1a – o

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	N	Farbe	Zers. (°C)
1a	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> MoNO <sub>4</sub> (289.0)		37.38	2.43	4.84	weinrot	170
			36.16	2.30	4.70		
1b	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> MoNO <sub>4</sub> (303.1)		39.62	2.99	4.62	ziegelrot	195
			39.71	3.16	4.67		
1c	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> MoNO <sub>6</sub> (389.2)		43.20	3.88	3.59	scharlach- rot	170
			43.06	3.67	3.70		
1d	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> MoNO <sub>4</sub> (411.3)		52.56	4.16	3.40	dunkelrot	160
			51.32	4.13	3.48		
1e	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> MoNO <sub>4</sub> (317.2)		41.66	3.50	4.42	rot	174
			40.78	3.64	4.35		
1f	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> MoNO <sub>5</sub> (333.2)		39.66	3.33	4.20	karminrot	168
			39.91	3.88	4.11		
1g	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (332.2)		39.78	3.64	8.83	hellrot	167
			39.31	4.04	8.54		
1h	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (408.3)		50.01	3.95	6.86	weinrot	162
			47.79	3.84	6.94		
1i	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> MoNO <sub>4</sub> (331.2)		43.52	3.96	4.23	kirschrot	166
			43.19	3.76	3.99		
1k	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> MoNO <sub>4</sub> (393.3)		51.92	3.84	3.56	karminrot	156
			50.68	3.81	3.54		
1l	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> MoNO <sub>4</sub> (421.3)		54.17	4.55	3.33	karminrot	136
			53.67	4.91	3.87		
1m	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> MoNO <sub>4</sub> (407.3)		53.08	4.21	3.44	weinrot	183
			51.60	4.42	3.23		
1n	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> MoNO <sub>6</sub> (417.3)		46.06	4.59	3.36	hellrot	150
			45.02	4.39	3.12		
1o	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> MoNO <sub>4</sub> (435.3)		55.18	4.86	3.22	karminrot	78
			53.54	5.19	4.49		

*H/D-Austausch an 1n:* Zu einer Lösung von 29.5 mg (0.07 mmol) **1n** in 0.6 ml CDCl<sub>3</sub> werden 0.04 ml CD<sub>3</sub>ONa/CD<sub>3</sub>OD-Lösung (50.6 mg Natrium in 1.2 ml CD<sub>3</sub>OD) zugegeben. Sofort nach Zugabe verschwindet im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1n** das Singulett bei δ 4.93, während die übrigen Signale keine Verschiebung oder Änderung erfahren. Zugabe von 2 µl (0.05 mmol) Methanol zu 0.3 ml der Probenlösung läßt das Signal bei δ 4.93 nicht wieder erscheinen. Ebenso bewirkt die Zugabe von 1 µl (0.02 mmol) Methyljodid zu 0.3 ml der Probenlösung auch nach zwei d keine Änderung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums.

*Umsetzung von Tricarbonylchloro(π-cyclopentadienyl)molybdän mit dem Natriumsalz von Brenztraubensäure und Pyridoxamin:* Zu einer Lösung von 1 g (3.6 mmol) Tricarbonylchloro(π-cyclopentadienyl)molybdän und 0.4 g (3.6 mmol) Natriumpyruvat in 50 ml Methanol werden 0.9 g Pyridoxamin-dihydrochlorid in 6 ml H<sub>2</sub>O/NEt<sub>3</sub> (5:1) getropft. Dabei ist ein lebhaftes Gasen zu beobachten. Die Reaktionslösung wird 12 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend filtriert man vom Ungelösten ab und engt bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid ausgewaschen und in heißem Aceton aufgenommen. Nach Filtrieren engt man die rote Lösung bis zur ersten Trübung ein und fügt etwas Pentan hinzu, wobei ein hellroter Niederschlag entsteht. Der auf diesem Weg erhaltene Alaninatokomplex (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>MoNH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(H)COO stimmt nach den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit der direkt aus Alaninat und (π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>Cl dargestellten Verbindung überein.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>MoNO<sub>4</sub> (305.1) Ber. C 39.38 H 3.61 N 4.59 Gef. C 38.41 H 3.38 N 4.83

- <sup>1)</sup> XXVIII. Mitteilung von *W. Beck* und Mitarb. über Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden; XXVII. Mitteil.: *G. Thiel* und *W. Beck*, *Z. Naturforsch.*, Teil B, 1081 (1983).
- <sup>2)</sup> Vgl. z. B. *P. Krumholz*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2163 (1953); *E. O. Fischer* und *L. Knauss*, *Chem. Ber.* **103**, 1262 (1970); *H. tom Dieck* und *I. W. Renk*, ebenda **104**, 110 (1971); *R. B. King* und *W. M. Douglas*, *Inorg. Chem.* **13**, 1339 (1974); *F. W. S. Benfield* und *M. L. H. Green*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1244; *W. A. Herrmann*, *Chem. Ber.* **107**, 2899 (1974); *D. Sellmann* und *E. Thallmair*, *Angew. Chem.* **87**, 772 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 753 (1975).
- <sup>3)</sup> *A. Nakahara*, *H. Yamamoto* und *H. Matsumoto*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 1137 (1964); *Y. Nakao*, *K. Sakurai* und *A. Nakahara*, ebenda **39**, 1471 (1966).
- <sup>4)</sup> *H. Yoneda*, *Y. Morimoto*, *Y. Nakao* und *A. Nakahara*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 255 (1968).
- <sup>5)</sup> *P. Krumholz*, *Inorg. Chim. Acta* **1**, 27 (1967).
- <sup>6)</sup> *J. M. Harrowfield* und *A. M. Sargeson*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1514 (1979); *P. J. Lawson*, *M. G. McCarthy* und *A. M. Sargeson*, ebenda **104**, 6710 (1982).
- <sup>7)</sup> *R. H. Holm* in *Inorganic Biochemistry*, Vol. 2, S. 1137, *G. L. Eichhorn* Ed., Elsevier, Amsterdam 1973; *D. L. Leussing* in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 5, S. 1, *H. Siegel* Ed., Marcel Dekker, New York.
- <sup>8)</sup> Vgl. z. B. *H. Pracejus*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **8**, 493 (1967).
- <sup>9)</sup> *J. Y. Chenard*, *D. Commereuc* und *Y. Chauvin*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 750.
- <sup>10)</sup> Kurzmitteilung: *W. Beck* und *W. Petri*, *J. Organomet. Chem.* **127**, C40 (1977).
- <sup>11)</sup> *H. Brunner* und *D. K. Rastogi*, *Inorg. Chem.* **19**, 891 (1980); *D. K. Rastogi* und *S. Rastogi*, *Polyhedron* **1**, 233 (1982).
- <sup>12)</sup> *H. Brunner*, *Top. Curr. Chem.* **56**, 67 (1975); *Acc. Chem. Res.* **12**, 250 (1979).
- <sup>13)</sup> *W. Petri*, *J. Meder*, *M. Girnth-Weller*, *K. Bartel*, *V. Bejenke*, *G. Huttner* und *W. Beck*, *Chem. Ber.* **115**, 846 (1982).
- <sup>14)</sup> *Y. N. Kukushkin*, *A. I. Stetsenko*, *S. G. Strelin* und *V. G. Duibanova*, *Russ. J. Inorg. Chem.* **17**, 561 (1972); *H. Onoue*, *K. Minami* und *K. Nakagawa*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 3480 (1970).
- <sup>15)</sup> *H. Brunner*, *J. Lukassek* und *G. Agrifoglio*, *J. Organomet. Chem.* **195**, 63 (1980), und dort zit. Lit.
- <sup>16)</sup> *R. B. King* und *F. G. A. Stone*, *Inorg. Synth.* **7**, 107 (1963).

[159/83]