

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, LI¹⁾

Reaktionen von α -Aminosäuren mit Hexachloropalladat(IV). Stabilisierung von 1-Pyrrolin an Palladium(II)

Barbara Wagner, Ute Taubald und Wolfgang Beck*

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

Eingegangen am 5. Dezember 1988

Key Words: Hexachloropalladate(IV) / α -Amino acids / 1-Pyrroline and 1-pyrroline-2-carboxylate as ligands

Hexachloropalladat(IV) setzt sich mit α -Aminosäuren im Überschuß unter Reduktion des Metalls zu Palladium(II)-Chelatkomplexen PdL₂ (1) um (L = Anion von L-Val, L-Leu, L-Phe, L-Glu, L-Gln, DL-Indolin-2-carbonsäure). Chloro-verbrückte Palladium(II)-Komplexe LPd(μ -Cl)₂PdL (2) bilden sich bei der Umsetzung von [PdCl₆]²⁻ mit L-Asp, L-Asn und L-Thioprolin. Auch mit L-Met, L-Cys, L-LeuOMe und L-PheOMe werden Palladium(II)-Komplexe (3–5) isoliert. L-Pro wird durch [PdCl₆]²⁻ dehydriert bzw. decarboxyliert, wobei der Palladium(II)-Komplex 6 mit 1-Pyrrolin-2-carboxylat und dem in freiem Zustand instabilen 1-Pyrrolin als Liganden erhalten wird. L-Cys-Cys und L-Ala bilden Palladium(IV)-Komplexe (8, 9).

In Fortführung unserer Arbeiten über Komplexe von Palladium und Platin mit α -Aminosäuren und deren Derivaten²⁾ berichten wir im folgenden über Reaktionen verschiedener α -Aminosäuren mit Hexachloropalladat(IV). Von Platin(IV) sind verschiedene α -Aminosäure-Komplexe bekannt³⁾.

1. Reduktion von Pd(IV)- zu Pd(II)-Chelat-Komplexen

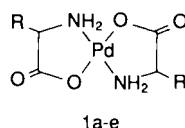
Mit Hexachloropalladat(IV) bildet die Mehrzahl der eingesetzten α -Aminosäuren Pd(II)-Chelat-Komplexe verschiedenen Typs 1–5. Chelat-Komplexe des Typs 1 sind mit verschiedenen α -Aminosäuren bekannt⁴⁾. Ein Vertreter des Typs 2 mit Chloro-Brücken wurde mit Prolinat beschrieben⁵⁾.

Als erstes Oxidationsprodukt der α -Aminosäuren kommen 2-Iminocarbonsäuren in Betracht. Sie konnten mit Ausnahme des Prolins (siehe unten) nicht an Palladium(II) gefaßt werden. Mit anderen Metall-Ionen wurden verschiedene Komplexe mit 2-Iminocarboxylat-Liganden durch Oxidation der α -Aminosäure-Anionen am Metall erhalten⁶⁾. Die reduzierende Wirkung von α -Aminosäuren gegenüber Gold(III) wurde schon früher beobachtet⁷⁾. Bei den hier beschriebenen Reaktionen ist auch zu berücksichtigen, daß Hexachloropalladat(IV) allein in wäßriger Lösung allmählich Chlor abspaltet.

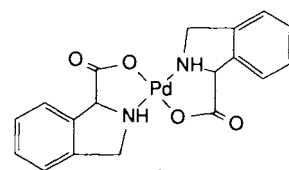
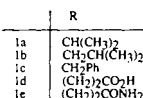
Das Produkt der Umsetzung von [PdCl₆]²⁻ mit L-Thioprolin enthält nicht mehr den 4-Thiazolidincarboxylat-Liganden. Unter Hydrolyse des Thioprolins entsteht Formaldehyd und der Chloro-verbrückte, dimere Cysteinato-Komplex 2c. Verbindung 2c wurde auch aus Thioprolin

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, LI¹⁾. – Reactions of α -Amino Acids with Hexachloropalladate(IV). Stabilization of 1-Pyrroline at Palladium(II)

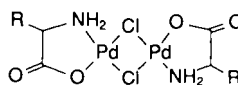
Hexachloropalladate(IV) reacts with an excess of α -amino acids under reduction of the metal to give palladium(II) chelate complexes PdL₂ (1) (L = anion of L-Val, L-Leu, L-Phe, L-Glu, L-Gln, DL-indoline-2-carboxylic acid). Chloro-bridged complexes LPd(μ -Cl)₂PdL (2) are obtained from [PdCl₆]²⁻ and L-Asp, L-Asn, and L-thioprolin, respectively. With L-Met, L-Cys, L-LeuOMe, and L-PheOMe Pd(II) complexes 3–5 are also isolated. L-Pro is dehydrogenated and decarboxylated by [PdCl₆]²⁻ to yield the Pd(II) complex 6 with 1-pyrroline-2-carboxylate and 1-pyrroline as ligands. L-Cys-Cys and L-Ala yield Pd(IV) complexes 8, 9.



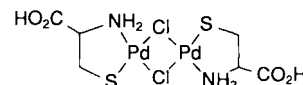
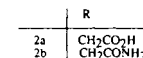
1a-e



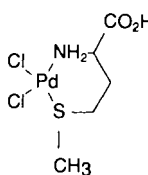
1f



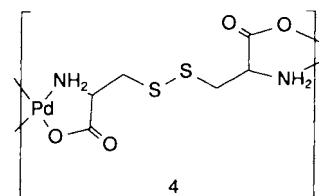
2a,b



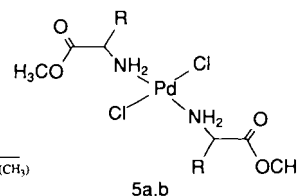
2c



3



4



5a,b

und $[PdCl_4]^{2-}$ erhalten. Einige Komplexe mit intaktem Thioprolin sind bekannt⁸⁾. Das Redoxsystem Cystein/Cystin wurde häufig in Zusammenhang mit Kupfer(II) diskutiert⁹⁾. L-Cystein wird durch Palladium(IV) zu L-Cystin oxidiert, das einen leuchtend orangefarbenen, vermutlich polymeren Komplex **4** liefert. Mit Palladium(II) und L-Cystin bildet sich dagegen $Cl_2Pd(Cystin)^{10)}$, was wir bestätigen konnten.

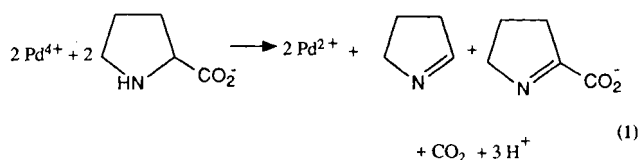
2. Dehydrierung und Decarboxylierung von Prolin zu Pyrrolin-2-carboxylat- und Pyrrolin-Liganden durch Palladium(IV)

Ein interessantes Ergebnis erbrachte die Umsetzung von $[PdCl_6]^{2-}$ mit L-Prolin. Analytisch und insbesondere durch die mit DEPT-Technik aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren läßt sich eindeutig nachweisen, daß der Palladium-Komplex **6** 1-Pyrrolin-2-carboxylat und 1-Pyrrolin als Liganden enthält. Im DEPT- ^{13}C -NMR-Spektrum werden Signale für alle C-Atome dieser Liganden beobachtet (vgl. Abb. 1). Es erscheinen sechs Signale für die sechs CH_2 -Gruppen und ein Signal für die CH-Gruppe. Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-

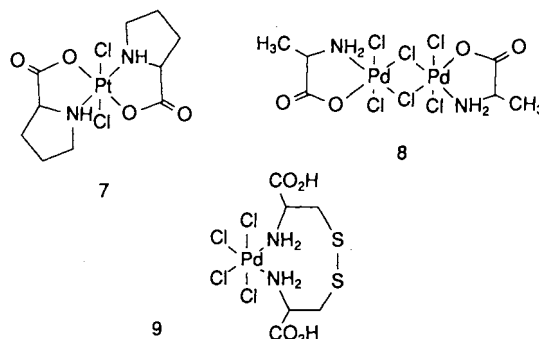
Spektrum werden zusätzlich die beiden Signale für die C-Atome der CO_2 - und $C=N$ -Gruppen beobachtet. Im 1H -NMR-Spektrum von **6** werden die erwarteten Signale gefunden (vgl. Exp. Teil). Charakteristisch ist ferner die $\nu C=N$ -Bande bei 1663 cm^{-1} im IR-Spektrum von **6** (vgl. Exp. Teil).

1-Pyrrolin läßt sich auf verschiedene Weise erzeugen¹¹⁻¹³⁾. Es ist in freiem Zustand instabil und trimerisiert unter Normalbedingungen zu Tripyrrolin. 1-Pyrrolin wird in **6** durch Komplexbildung stabilisiert. Ein stabiles Addukt von 1-Pyrrolin mit $HgCl_2$ wurde früher beschrieben¹²⁾. Die 1H -NMR- und PE-Spektren von 1-Pyrrolin wurden vor kurzem bei tiefen Temperaturen bzw. in der Gasphase untersucht¹³⁾.

Für die Bildung von einem Äquivalent **6** werden gemäß Gleichung (1) zwei Äquivalente $[PdCl_6]^{2-}$ benötigt.



Möglicherweise erfolgt die Redoxreaktion über einen Prolin-verbückten Dipalladium-Komplex. Die Dehydrierung von Hydroxy-L-prolinat an einem Cobalt(III)-Komplex mit Thionylchlorid zum Pyrrolin-2-carboxylat und zum Pyrrol-2-carboxylat wurde erst kürzlich beobachtet¹⁴⁾. Der Ligand Pyrrolin-2-carboxylat entsteht auch am Cobalt(III)-Ion aus 5-Amino-2-oxopentansäure¹⁵⁾. Hexachloroplatinat(IV) liefert den Komplex **7** mit unverändertem Prolinat.



Stabile Palladium(IV)-Komplexe konnten nur mit L-Alanin **8** und L-Cystin **9** gewonnen werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Knoll AG*, Ludwigshafen, gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn *P. Rahm* und Herrn *Dr. K. Karaghiosoff* danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Mel-Temp-Apparatur der Firma Laboratory Devices. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer 325. – 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FX 90, Jeol GSX-270. Die Ausgangsverbindungen wurden im Handel bezogen.

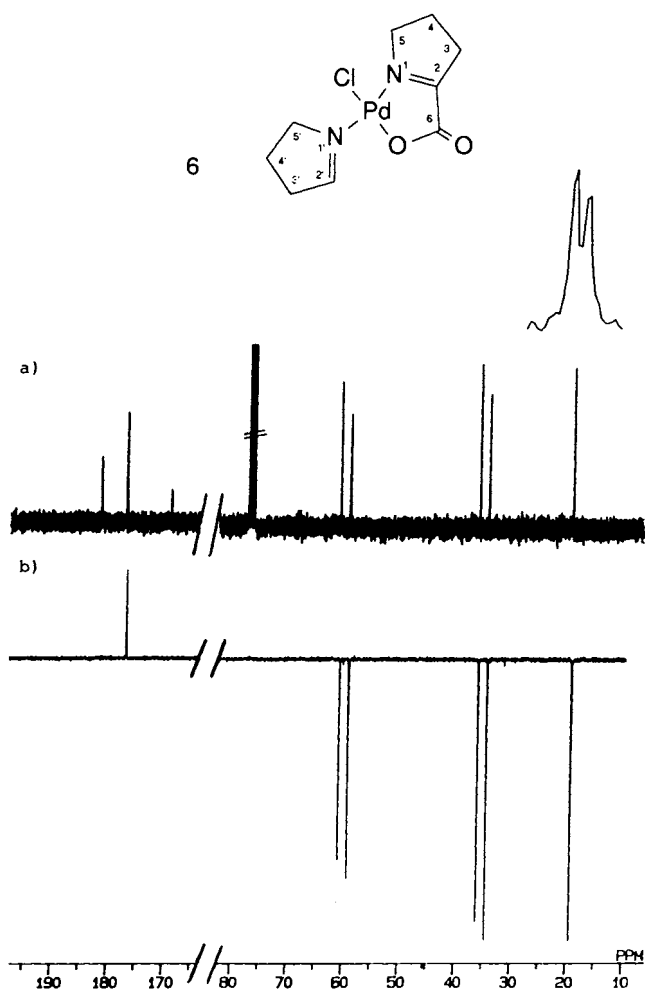


Abb. 1. a) ^{13}C -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von **6** bei 67.80 MHz (Jeol GSX 270) ($T = 27^\circ C$, $PW = 3.0\ \mu s$ (45° -Puls) mit $PD = 3.4\ s$); b) DEPT- ^{13}C -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von **6** [$PW = 63.0\ \mu s$ (135° -Puls) mit $PD = 1.8\ s$], CH_2 -Signale negativ, CH -Signale positiv

1. Darstellung der Komplexe 1–9

Beispiel: *Bis(valinato)palladium(II)* (**1a**): Eine Lösung von 0.397 g (1.0 mmol) K_2PdCl_6 und 1.172 g (10.0 mmol) L-Valin in 2 ml Wasser wird gerührt. Man tropft nun innerhalb von 20 min 10 ml (10.0 mmol) 1 N NaOH zu. Nach etwa 2 h beobachtet man eine Farbveränderung von rot nach gelb. Man rührt weitere 16 h, frittet ab und wäscht mit 2 ml Wasser, anschließend mit je 3 ml Ethanol und Ether. Der gelbe Niederschlag wird im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 getrocknet.

Analog werden **1b–9** durch Umsetzung des Metallsalzes (K_2PdCl_6 bzw. K_2PtCl_6) mit der entsprechenden α -Aminosäure bzw. deren Ester erhalten. Die Reaktion von K_2PdCl_6 mit L-Prolin zu **6** erfolgt unter starker Schaumbildung (Entwicklung von CO_2 , das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde).

2. Daten zu den einzelnen Verbindungen

trans-Pd(L-ValO)₂ (**1a**): Ausb. 21%, Schmp. 253–265°C, Farbe hellgelb. – IR (KBr): 3225, 3120 cm^{-1} m (NH); 1630 s, br (C=O).

$C_{10}H_{20}N_2O_4Pd$ (338.7) Ber. C 35.47 H 5.95 N 8.27
Gef. C 34.54 H 6.10 N 8.00

trans-Pd(L-LeuO)₂ (**1b**): Ausb. 26%, Schmp. 220–231°C. Farbe hellgelb. – IR (KBr): 3280–3118 cm^{-1} m (NH); 1630 s, br (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.37–3.98 (m, 4H, NH₂), 3.23–3.00 [m, 2H, CHCO₂⁻], 1.93–1.49 [m, 6H, CH₂CH(CH₃)₂], 0.87 [m, 12H, CH(CH₃)₂].

$C_{12}H_{24}N_2O_4Pd$ (366.7) Ber. C 39.30 H 6.60 N 7.64
Gef. C 39.45 H 7.01 N 7.59

trans-Pd(L-PheO)₂ (**1c**): Ausb. 36%, Schmp. 224–226°C. Farbe ocker. – IR (KBr): 3260–3130 cm^{-1} s (NH); 1635 s, br (C=O).

$C_{18}H_{20}N_2O_4Pd$ (434.8) Ber. C 49.73 H 4.64 N 6.44
Gef. C 50.59 H 4.94 N 6.40

trans-Pd(L-GluO)₂ (**1d**): Ausb. 27%, Schmp. 226–232°C. Farbe hellgelb. – IR (KBr): 3430 cm^{-1} m, br (OH); 3220, 3121 s (NH); 1726 sh, 1694 s (C=O, CO₂H); 1639 s (C=O, CO₂⁻). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.38–4.17 (m, 4H, NH₂), 3.26 (m, 2H, CHCO₂⁻), 2.39 (t, 4H, CH₂CH), 1.89 (m, 4H, CH₂CO₂H).

$C_{10}H_{16}N_2O_8Pd$ (398.6) Ber. C 30.13 H 4.05 N 7.03
Gef. C 29.90 H 4.12 N 6.91

trans-Pd(L-GlnO)₂ (**1e**): Ausb. 99%, Schmp. 223–226°C. Farbe hellgelb. – IR (KBr): 3409 cm^{-1} s (NH, Amid); 3218, 3128 s (NH); 1658 s (C=O, Amid I); 1639 s (C=O); 1596 m (NH₂ Amid II).

$C_{10}H_{18}N_4O_6Pd$ (396.7) Ber. C 30.28 H 4.57 N 14.13
Gef. C 30.67 H 4.75 N 14.01

trans-Pd(Indolin-2-carboxylat)₂ (**1f**): Ausb. 34%, Schmp. 202 bis 205°C, farbe hellbraun. – IR (KBr): 3220–3160 cm^{-1} m (NH); 1635 s, br (C=O).

$C_{18}H_{16}N_2O_4Pd$ (430.7) Ber. C 50.19 H 3.74 N 6.50
Gef. C 49.50 H 4.27 N 6.43

(AspO)Pd(μ -Cl)₂Pd(AspO) (**2a**): Ausb. 62%, Schmp. 255 bis 266°C, Farbe gelb. – IR (KBr): 3420 cm^{-1} m, br (OH); 3273, 3219 s (NH), 1710 s (C=O, CO₂H); 1605 s (C=O, CO₂⁻); 354–318 m (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.27–4.38 (m, 4H, NH₂), 3.73 (m, 2H, CHCO₂⁻), 2.75–2.41 (m, 4H, CH₂CO₂H).

$C_8H_{12}Cl_2N_2O_8Pd_2 \cdot H_2O$ (565.9) Ber. C 16.98 H 2.49 N 4.95
Gef. C 16.11 H 2.30 N 4.65

(AsnO)Pd(μ -Cl)₂Pd(AsnO) (**2b**): Ausb. 41%, Schmp. 203 bis 210°C, Farbe gelb. – IR (KBr): 3450, 3422 cm^{-1} m (NH, Amid), 3320–3080 m (NH); 1685 sh (C=O, Amid I); 1650 s, br (C=O), darunter Amid II; 343–300 w (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]-

DMSO): δ = 7.49, 6.99 (m, 4H, CONH₂), 5.34–4.42 (m, 4H, NH₂), 3.50 (m, 2H, CHCO₂⁻), 2.50 (m, 4H, CH₂).

$C_8H_{14}Cl_2N_4O_6Pd_2 \cdot H_2O$ (563.9) Ber. C 17.04 H 2.86 N 9.94
Gef. C 17.56 H 3.01 N 9.53

(Cys-N,S)Pd(μ -Cl)₂Pd(Cys-N,S) (**2c**): Ausb. 20%, Schmp. 216–220°C, Farbe orange. – IR (KBr): 3440 cm^{-1} m (OH); 3260–3100 m, br (NH); 1720 s, br (C=O, CO₂H); 340–320 w (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.41–4.75 (m, 4H, NH₂), 3.96 (m, 2H, CH–CO₂H), 2.83 (m, 4H, CH₂S).

$C_6H_{12}Cl_2N_2O_4Pd_2S_2$ (524.1) Ber. C 13.75 H 2.31 N 5.35 S 12.24
Gef. C 14.05 H 2.65 N 5.17 S 11.50

Cl₂Pd(Met-N,S) (**3**): Ausb. 28%, Schmp. 183–188°C, Farbe gelb. – IR (KBr): 3420 cm^{-1} m, br (OH); 3200, 3100 s, br (NH); 1710 m, br (C=O); 387 w (Pd–S); 360, 320, 300 w (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.42–4.62 (m, 2H, NH₂), 2.56–2.44 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.05 (m, 3H, CH₃).

$C_5H_{11}Cl_2NO_2PdS$ (326.5) Ber. C 18.39 H 3.40 N 4.29 S 9.82
Gef. C 18.58 H 3.59 N 4.24 S 9.17

[Pd-Cys-Cys]_n (**4**): Ausb. 35%, Schmp. 155–162°C, Farbe leuchtend orange. – IR (KBr): 3050 cm^{-1} s, br (NH); 1620 (C=O).

$C_6H_{10}N_2O_4PdS_2$ (344.7) Ber. C 20.91 H 2.92 N 8.13 S 18.61
Gef. C 20.63 H 4.27 N 8.22 S 18.45

trans-Cl₂Pd(LeuOMe)₂ (**5a**): Ausb. 14%, Schmp. 118–120°C, Farbe gelb. – IR (KBr): 3298 cm^{-1} , 3260, 3239, 3190, 3110 m (NH); 1738 s (C=O); 332, 278 w (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.43–3.37 (m, 4H, NH₂), 3.66 (s, 6H, OCH₃), 3.29 (s, 2H, CH–CO₂CH₃), 2.08–1.44 [m, 6H, CH₂CH(CH₃)₂], 0.90 [d, 12H, CH(CH₃)₂, ³J = 4.88 Hz].

$C_{14}H_{30}Cl_2N_2O_4Pd$ (467.7) Ber. C 35.95 H 6.47 N 5.99
Gef. C 37.90 H 6.71 N 6.06

trans-Cl₂Pd(PheOMe)₂ (**5b**): Ausb. 21%, Schmp. 110–114°C, Farbe gelb. – IR (KBr): 3300 cm^{-1} , 3270, 3200, 3180, 3115 m (NH); 1743 s (C=O); 360, 330 m (Pd–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.25 (m, 10H, C₆H₅), 4.38–3.77 (m, 4H, NH₂), 3.54 (s, 6H, OCH₃), 3.31 (s, 2H, CHCH₂Ph), 3.57–2.88 (m, 4H, CH₂Ph).

$C_{20}H_{26}Cl_2N_2O_4Pd$ (535.7) Ber. C 44.84 H 4.89 N 5.23
Gef. C 44.14 H 4.73 N 5.22

ClPd(1-Pyrrolin)(1-Pyrrolin-2-carboxylat) (**6**): Ausb. 24%, Schmp. 210–213°C, Farbe hellgelb. – IR (KBr): 1663 cm^{-1} s (C=N); 1638 m (C=O); 340 w (Pd–Cl). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.02 (s, 1H, 2'-CH), 4.08–3.91 (m, 4H, 5,5'-CH₂), 2.95–2.73 (m, 4H, 3,3'-CH₂), 2.23–1.94 (m, 4H, 4,4'-CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 181.52 (C-2); 176.98 (C-2'); 168.97 (C-6); 61.03, 59.30 (C-5,5'); 36.17, 34.52 (C-3,3'); 19.49, 19.48 (C-4,4'). – DEPT-¹³C-NMR: δ = 177.03 (C-2'), 61.00, 59.33 (C-5,5'); 36.15, 34.53 (C-3,3'); 19.49, 19.44 (C-4,4').

$C_9H_{13}ClN_2O_2Pd$ (323.1)

Ber. C 33.46 H 4.06 Cl 10.97 N 8.67 O 9.90 Pd 32.93
Gef. C 33.28 H 4.23 Cl 11.30 N 8.62 O 9.94 Pd 32.00

trans-Cl₂Pt(ProO)₂ (**7**): Ausb. 12%, Zers. ab 250°C, Farbe sand. – IR (KBr): 3140 cm^{-1} s, br (NH), 1630 s, br (C=O); 320 m (Pt–Cl). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.29 (m, 2H, NH), 3.70 (m, 2H, CH–NH), 3.34–3.08 (m, 4H, CH₂NH), 1.87 (m, 8H, CH₂CH₂).

$C_{10}H_{16}Cl_2N_2O_4Pt \cdot H_2O$ (512.3) Ber. C 23.45 H 3.54 N 5.47
Gef. C 22.64 H 3.62 N 5.06

(AlaO)Cl₂Pd(μ -Cl)₂PdCl₂(AlaO) (**8**): Ausb. 82%, Schmp. 244–254°C, Farbe ocker. – IR (KBr): 3265 cm^{-1} , 3198, 3118 s

(NH); 1637 s (C=O); 388, 353, 340, 318, 298 m (Pd-Cl). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.18–4.28 (m, 4H, NH₂), 1.28–1.09 (m, 8H, CHCH₃).

C₆H₁₂Cl₆N₂O₄Pd₂ (601.7) Ber. C 11.98 H 2.01 N 4.66
Gef. C 12.09 H 2.09 N 4.67

Cl₄Pd(Cys-Cys) (9): Ausb. 39%, Schmp. 240–260°C, Farbe orange. — IR (KBr): 3260 cm⁻¹, 3180, 3100 s (NH); 1730 s (C=O); 370, 345, 330 w (Pd-Cl). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.41–4.86 (m, 4H, NH₂), 3.99 (m, 2H, CH-NH₂), 2.84 (m, 4H, CH₂S).

C₆H₁₂Cl₄N₂O₄PdS₂·2H₂O (524.5)
Ber. C 13.74 H 3.07 N 5.34 S 12.22
Gef. C 13.62 H 2.98 N 5.08 S 10.42

CAS-Registry-Nummern

1a: 119363-25-6 / 1b: 90025-69-7 / 1c: 119363-26-7 / 1d: 72123-88-7 / 1e: 119363-27-8 / 1f: 119272-57-0 / 2a: 119272-58-1 / 2b: 119272-60-5 / 2c: 62792-52-3 / 3: 65981-83-1 / 4: 119272-52-5 / 5a: 119272-53-6 / 5b: 89973-66-0 / 6: 119272-54-7 / 7: 119272-55-8 / 8: 119272-56-9 / 9: 119272-59-2 / K₂PdCl₆: 16919-73-6 / K₂PtCl₆: 16921-30-5 / L-Prolin: 147-85-3

¹ L. Mitteilung: J. Chen, T. Pill, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.

² W. Beck, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 1357, und dort zitierte Literatur.

³ L. M. Volshtein, *Sov. J. Coord. Chem.* **1** (1975) 483; H. Bissinger, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 507.

⁴ L. D. Pettit, M. Bezer, *Coord. Chem. Rev.* **61** (1985) 97; P. A. Chaloner, *ibid.* **72** (1986) 61.

⁵ G. Pneumatikakis, *Polyhedron* **3** (1) (1984) 9.

⁶ J. MacB. Harrowfield, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2634; **101** (1979) 1514; M. Yamaguchi, M. Saburi, S. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 8293; J. Meder, W. Petri, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 827; E. K. Chong, J. MacB. Harrowfield, W. G. Jackson, A. M. Sargeson, J. Springborg, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2015; K. Tatsumoto, M. Haruta, A. E. Martell, *Inorg. Chim. Acta* **138** (1987) 231; siehe auch D. St. C. Black in *Comprehensive Coordination Chemistry* (G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Hrsg.) Bd. 6, S. 155, Pergamon Press, Oxford 1987.

⁷ J. Kollmann, C. Schröter, E. Hoyer, *J. Prakt. Chem.* **317** (1975) 515; Y. Nagel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **529** (1985) 57, und dort zitierte Literatur, z. B. E. Ambach, M. M. Singh, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1129.

⁸ D. G. Craciunescu, A. Doadrio, A. Furlani, V. Scarzia, *Inorg. Chim. Acta* **67** (1982) L11; B. Radomska, T. Tatarowski, J. P. Morawiec, H. Kozlowski, *ibid.* **106** (1985) L29; M. Nagase, Y. Yukawa, Y. Inomata, T. Takeuchi, *ibid.* **152** (1988) 211, und dort zitierte Literatur.

⁹ C. A. McAuliffe, S. G. Murray, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **106** (1972) 114.

¹⁰ S. M. Paraskewas, A. Danapoulos, L. Lapatsanis, *Chem.-Ztg.* **108** (1984) 251.

¹¹ P. D. Bragg, L. Hough, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4050; D. W. Fuhlhage, C. A. VanderWerf, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 6249; U. Schmidt, H. Poisel, *Angew. Chem.* **89** (1977) 824; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 777; K. Ogawa, Y. Nomura, Y. Takeuchi, S. Tomoda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 3031.

¹² K. Langheld, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42** (1909) 2360; F. Bossert, H. Krimm, *Dissertationen*, Techn. Hochschule Darmstadt, 1948, 1950; L. Skursky, *Z. Naturforsch., Teil B*, **14** (1959) 473.

¹³ H. Bock, R. Dammel, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1971, und dort zitierte Literatur.

¹⁴ A. Hammershoi, R. M. Hartshorn, A. M. Sargeson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **18** (1988) 1226, 1267.

¹⁵ P. J. Lawson, M. G. McCarthy, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6710; E. F. Birse, P. A. Williams, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **148** (1988) 57; E. F. Birse, P. A. Williams, F. S. Stephens, R. S. Vagg, *ibid.* **148** (1988) 63.

[338/88]