

Preliminary communication
Ein einfacher Zugang zu Carbosiloxan-Dendrimern

Karin Brüning, Heinrich Lang*

Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Lehrstuhl Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Eingegangen am 4 Mai 1998; eingegangen in revidierter Form am 10 September 1998

Abstract

The divergent synthesis of the second generation carbosiloxane dendrimer $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$ (**5**) is described. Hydrosilylation of $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (**1**) with HSiMeCl_2 in the presence of catalytic amounts of H_2PtCl_6 produces $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_4$ (**2**) in high yield. Treatment of **2** with $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ and NEt_3 affords $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$ (**3**). The sequential reaction of the latter molecule with $\text{HSiMeCl}_2/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ and $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2/\text{NEt}_3$ affords the dendrimer **5**, which can be further functionalized with organometallic building blocks via hydrosilylation reactions.

Zusammenfassung

Die divergente Synthese des Carbosiloxan-Dendrimers $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$ (**5**) zweiter Generation wird beschrieben. Die Hydrosilylierung von $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (**1**) mit HSiMeCl_2 ergibt in Gegenwart katalytischer Mengen H_2PtCl_6 in sehr guter Ausbeute $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_4$ (**2**). Nachfolgende Umsetzung mit $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ und NEt_3 liefert das dendritische Molekül $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$ (**3**). Die sequentielle Umsetzung von **3** mit $\text{HSiMeCl}_2/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ und $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2/\text{NEt}_3$ führt zum Dendrimer **5**, dessen Oberflächenfunktionalisierung mit metallorganischen Bausteinen über Hydrosilylierungsreaktionen möglich ist. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Alcoholysis; Allyl alcohol; Carbosiloxane dendrimers; Hydrosilylation; Second generation

1. Einleitung

Das Forschungsgebiet dendritischer Makromoleküle hat sich in jüngster Zeit rapide entwickelt [1–5]. Anwendung findet diese architektonisch reizvolle Verbindungsklasse u.a. im materialwissenschaftlichen Bereich zur Herstellung binärer, ternärer wie quaternärer keramischer Materialien [6], im biochemischen und medizinischen Bereich [7–9], im flüssigkristallinen

makro-molekularen Bereich [10] sowie im Bereich der Wirt-Gast-Moleküle [11–13] und hinsichtlich dem Studium isolierter Moleküle mit nicht-linearen optischen Eigenschaften. Untersucht werden vorwiegend Dendrimere mit Elementen der 4 und 5. Hauptgruppe sowie mit Übergangsmetallen der Nebengruppe 4 und 8 bis 11 [14–22]. Zur Darstellung dendritischer Moleküle haben sich zwei Synthesekonzepte, die divergente und die konvergente Synthesestrategie, durchgesetzt [1a,b]. Die divergente Darstellung von Carbosilan-Dendrimern gelingt, wie van der Made et al. erstmals zeigen konnten, durch repetitive Alkylierungs-Hydrosilylierungs-Reaktionen [14].

* Corresponding author. Fax: +49-371-5311833; e-mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de.

Dendrimere mit einem tetrameren $(\text{MeSiO})_4$ -Siloxan- bzw. mit einem Spherosilsesquioxan-Kern (Q_8M_8) sind aus den Arbeiten von Kim [23], Frey [24] und Jutzi [25] bekannt; hyperverzweigte Polysiloxysilane konnten von Mathias et al. durch Polymerisation von $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ mit H_2PtCl_6 dargestellt werden [26].

Wir berichten hier über einen einfachen Zugang zu Carbosiloxan-Dendrimern der Art $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{SiMeOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$ (**5**), welche alternierende $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Dendronen aufweisen. Ausgehend von **5** gelingt die Einführung von Übergangsmetall-Bausteinen an die Dendrimeroberfläche.

2. Ergebnis und Diskussion

Die Synthese des Carbosiloxan-Dendrimers zweiter Generation $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{SiMeOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$ (**5**) gelingt in aufeinanderfolgenden Hydrosilylierungs-Alkoholyse-Sequenzen ausgehend von $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (**1**) (Schema 1).

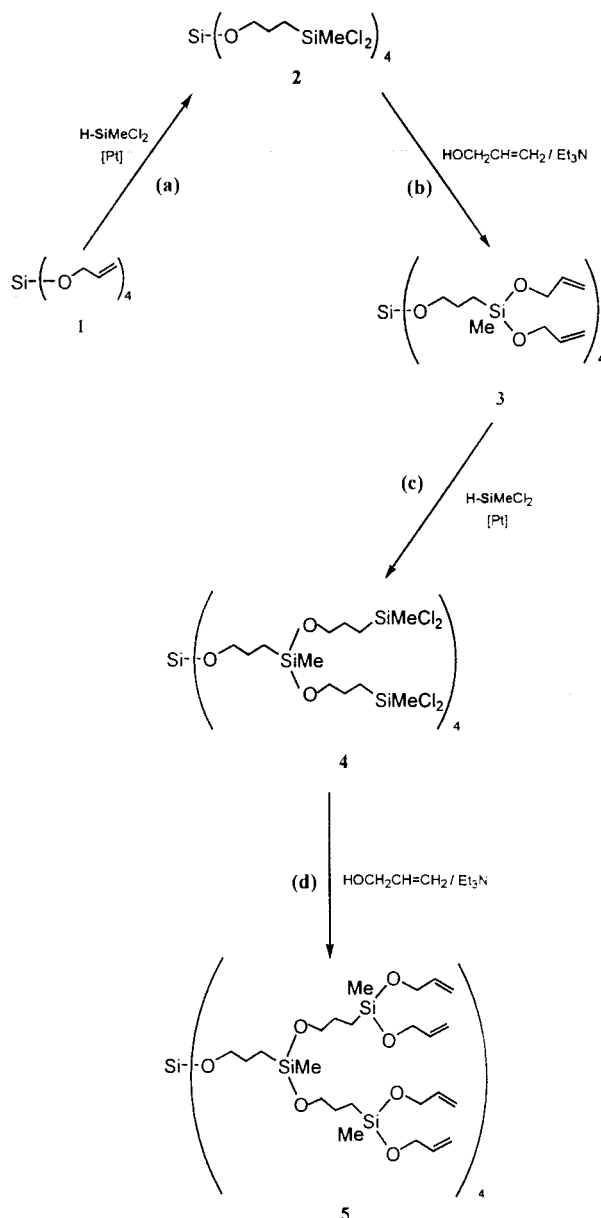
Bringt man $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (**1**) mit einem zweifachen Überschuß (bezogen auf jede $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}$ -Einheit) von HSiMeCl_2 in Gegenwart katalytischer Mengen H_2PtCl_6 in Diethylether bei 25°C zur Reaktion, so bildet sich unter Addition der HSi-Einheit an die terminale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung der Allyloxyreste in **1** das Dendrimer $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_4$ (**2**) in sehr guter Ausbeute (Reaktionsweg a, Schema 1). Nachfolgende Umsetzung von **2** mit acht Äquivalenten $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ in Gegenwart der Hilfsbase NEt_3 in Diethylether führt unter Abscheidung von NEt_3HCl zum Carbosiloxan $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$ (**3**), einem Dendrimer der ersten Generation (Reaktionsweg b, Schema 1). Schrittweise Reaktion von **3** mit $\text{HSiMeCl}_2/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ und $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2/\text{NEt}_3$ unter analogen Bedingungen ergibt $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{SiMeOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$ (**5**) (Reaktionswege c und d, Schema 1) in sehr guter Ausbeute.

Die Reinigung der mit den angegebenen Synthesewegen dargestellten Dendrimere **2–5** gelingt durch Destillation im Kugelrohr sowie durch Chromatographie an Kieselgur (Dendrimere **2** und **4**) bzw. an Kieselgel (Dendrimere **3** und **5**). Die Verbindungen **2–5** sind hellgelbe, zähflüssige Öle, dessen Viskosität mit steigender Generation zunimmt. Während die allyloxyoberflächenfunktionalisierten Dendrimere **3** und **5** an Luft beständig sind, müssen die SiMeCl_2 -haltigen Carbosiloxane **2** und **4** unter Inertgas aufbewahrt werden. Ihre Hydrolysenempfindlichkeit nimmt mit wachsender Zahl der SiCl_2 -Einheiten zu.

Die dendritischen Moleküle **3** und **5** weisen terminal gebundene olefinische Bausteine auf, und können deshalb u.a. mit Übergangsmetallfragmenten oberflächen-

modifiziert werden. Als Beispiel dafür sei die Umsetzung von **5** mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{H})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$ [27] in Gegenwart von Speiers Katalysator [28] zum Carbosiloxan-Dendrimer **6** (Abb. 1) genannt. **6** weist auf der dendritischen Oberfläche Metalloendchlorideinheiten $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$ auf, d.h. metallorganische Fragmente, die eine katalytische Wirkung auf die Polymerisation von α -Olefinen erwarten lassen.

Die Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten (IR, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR und MS) belegen die Zusammensetzung der Dendrimere **2** bis **6** eindeutig.



Schema 1. Darstellung der Dendrimere **2–5**.

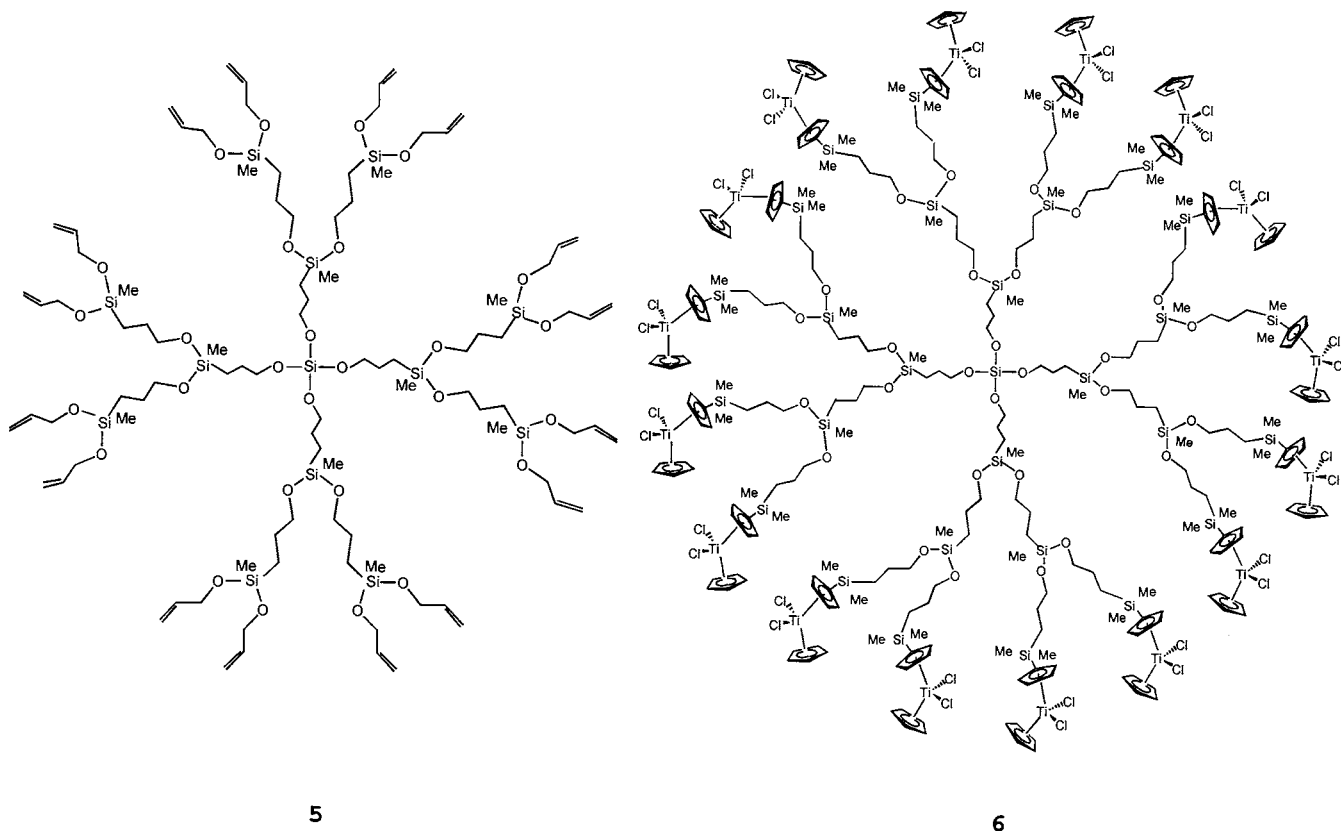


Abb. 1. Dendrimere 5 und 6.

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die den organischen Bausteinen entsprechenden Signale mit den erwarteten Kopplungsmustern und Intensitäten. Während die Sauerstoff- und Silicium-gebundenen Methylenbausteine als Triplets mit Kopplungskonstanten $J_{\text{HH}} = 6.5\text{--}8.3$ Hz im ^1H -NMR-Spektren in Erscheinung treten, findet man für die mittelständigen CH_2 -Fragmente der $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Dendronen nur wenig strukturierte Signale. Die in Schema 1 aufgeführten Reaktionswege **a–d** lassen sich ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen: Fügt man zu **1** bzw. **3** $\text{HSiMeCl}_2/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ hinzu, so beobachtet man eine Abnahme der Intensitäten der Wasserstoffsignale für die $\text{CH}=\text{CH}_2$ - sowie SiH -Einheiten. Parallel dazu erscheinen die für die neu entstehenden C_3H_6 -Einheiten charakteristischen Signale im Bereich von 1.2 bis 3.8 ppm.

Als besonders geeignet zur Verfolgung der Reaktionen **a–d** (Schema 1) erweist sich die IR-Spektroskopie: So beobachtet man für die Hydrosilylierungsreaktionen von **1** und **3** (Reaktionswege **a** und **c**, Schema 1) eine Abnahme der Intensitäten der $\nu(\text{Si-H})$ - und $\nu(\text{C=C})$ -Schwingungen. Bei der Alkoholyse von **2** und **4** (Reaktionswege **b** und **d**, Schema 1) ist die Intensitätsabnahme der OH-Streckschwingung mit gleichzeitigem Auftreten einer $\nu(\text{C=C})$ -Absorptionsbande charakteristisch. Weitere sig-

nifikante Banden im IR-Spektrum von **2** bis **5** sind $\nu(\text{Si-O})$ und $\nu(\text{Si-C})$.

Gegenstand derzeitiger Arbeiten ist es, eine breite Palette von Hauptgruppenelement- und Übergangsmetall-Komplexbausteinen unter Austausch der in **2** und **4** vorhandenen Chloratome herzustellen und deren Reaktionsverhalten zu untersuchen.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas (N_2) in frisch destillierten Lösungsmitteln (Diethylether: Natrium) durchgeführt. HSiMeCl_2 wurde über Mg, NEt_3 über KOH frisch destilliert. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgur (Erg. B.6, Fa. Riedel de Häen) bzw. Kieselgel 60 (Korngröße 40–60 μm , 230–400 mesh, ASTM; Fa. Baker) wurde bei 25°C und 10^{-2} mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer (Typ 983G) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 bei 298 K an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) aufgenommen: ^1H -NMR (200.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 7.27$ bzw. C_6D_6 $\delta = 7.16$ relativ zu SiMe_4 ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.323 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl_3 $\delta = 77.0$ bzw. C_6D_6

$\delta = 128.0$ relativ zu SiMe_4 ; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (39.76 MHz), Standard extern zu SiMe_4 $\delta = 0$. EI-Massenspektren: Finnigan MAT Typ 8400 und Varian MAT CH7. C,H,N-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Heraus.

Für die vorgestellten dendritischen Moleküle wird im folgenden die Synthese von **2** und **3** beschrieben.

3.1. Synthese von $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_4$ (**2**)

Zu 10.0 g (39.0 mmol) $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ (**1**) [29] und 35.5 g (310 mmol) HSiMeCl_2 werden bei 25°C in 300 ml Diethylether katalytische Mengen (5 mg) an H_2PtCl_6 -Pulver gegeben. Nach 15 min Rühren wird eine exotherme Reaktion beobachtet. Man läßt 12 h bei 25°C Rühren und entfernt anschließend die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Zur weiteren Reinigung von **2** wird im Kugelrohr destilliert (150°C, 1 mbar), wobei **2** als Sumpf zurückbleibt. Ausb.: 25.7 g (36.0 mmol, 93% bez. auf eingesetztes **1**). **2** stellt ein hellgelbes, luftempfindliches Öl dar.

IR (NaCl): $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1258$ vs, $\nu(\text{Si}-\text{O}) = 1078$ vs cm^{-1} . ^1H -NMR: [CDCl_3] $\delta = 0.79$ (s, 12H, CH_3), 1.17 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, CH_2SiCl_2), 1.76 (bs¹, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$), 3.80 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, SiOCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: [CDCl_3] $\delta = 5.1$ (CH_3), 17.6 (CH_2SiCl_2), 25.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$), 65.5 (SiOCH_2). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR: [CDCl_3] $\delta = 13.1$ (SiO), 37.3 (SiCl_2). EI-MS [m/z (rel. Int.)]: 717(16) M⁺, 573(22) M⁺- $\text{SiO}_4\text{C}_4\text{H}_4$, 155(84) M⁺- $4\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}_2-\text{CH}_2\text{SiC}$, 113(100) M⁺- $4\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}_2-\text{SiC}_2\text{H}_4-\text{SiC}$. Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Cl}_8\text{Si}_5$ (716.51): ber.: C, 26.83; H, 5.06; gef.: C, 27.23; H, 5.19.

3.2. Synthese von $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$ (**3**)

Das Dendrimer **2** (12.5 g, 17.4 mmol) wird bei 25°C in 200 ml Diethylether vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren 8.1 g (140.0 mmol) $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ und 14.2 g (140.0 mmol) NEt_3 . Die Reaktionsmischung wird 6 h zum Rückfluß erhitzt. Danach wird so lange mit Wasser versetzt, bis sich gebildetes $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ vollständig gelöst hat. Die beiden erhaltenen Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Diethylether-Phasen werden dreimal mit je 250 ml einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Nachfolgende Chromatographie der Kieselgel (15 × 2 cm; *n*-Pentan/Diethylether) ergibt **3**. **3** fällt als hellgelbes Öl

mit einer Ausbeute von 14.2 g (16.1 mmol, 92% bez. auf eingesetztes **2**) an.

IR (NaCl): $\nu(=\text{CH}/\text{CH}_2) = 2921$ vs, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1641$ m, $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1256$ vs, $\nu(\text{Si}-\text{O}) = 1081$ vs cm^{-1} . ^1H -NMR: [CDCl_3] $\delta = 0.75$ (s, 12H, CH_3), 0.59 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$), 1.60 (bs¹, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$), 3.66 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$), 4.16 (d, 16 H, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$), 5.02 (dd, 8H, $^2J_{\text{HH}(\text{gem})} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}(\text{cis})} = 10.3$ Hz, $=\text{CH}_\text{C}\text{H}_\text{I}$), 5.19 (dd, 8H, $^2J_{\text{HH}(\text{gem})} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}(\text{trans})} = 17.0$ Hz, $=\text{CH}_\text{C}\text{H}_\text{I}$), 5.81 (m, 8H, $\text{CH}=\text{}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: [CDCl_3] $\delta = -2.6$ (CH_3), 12.1 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$), 25.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$), 62.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$), 65.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$), 114.0 ($=\text{CH}_2$), 136.4 ($=\text{CH}$). Elementaranalyse für $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{O}_{12}\text{Si}_5$ (881.46): ber.: C, 54.01; H, 8.61; gef.: C, 54.09; H, 8.55.

Anerkennung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Den Firmen Degussa AG/ Hanau sowie Wacker GmbH/Burghausen sind wir für großzügige Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. Plänitz und Frau S. Ahrens danken wir für ihre Diskussionsbereitschaft.

Bibliographie

- [1] (a) R. Dagani, Chem. Eng. News 28 (1993). (b) G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, Dendritic Molecules—Concepts, Syntheses, Perspectives, VCH, Germany, 1996, und dort zit. Lit.
- [2] J.S. Moore, Polym. News 18 (1993) 5.
- [3] D.A. Tomalia, Aldrichim. Acta 26 (1993) 91.
- [4] D.A. Tomalia, H.D. Durst, Top. Curr. Chem. 165 (1993) 193.
- [5] H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, Chem. Unserer Zeit 2 (1996) 75.
- [6] J.B. Lambert, J.L. Pflug, J.M. Denari, Organometallics 15 (1996) 615.
- [7] V. Böhmer, M.A. McKervey, Chem. Unserer Zeit 25 (1991) 195.
- [8] K. Aoi, K. Itoh, M. Okata, Macromolecules 28 (1995) 5391.
- [9] D. Zanini, W.K.C. Park, R. Roy, Tetrahedron Lett. 36 (1995) 7383.
- [10] M. Ballauf, Chem. Unserer Zeit 22 (1988) 63.
- [11] J.F.G.A. Jansen, E.M.M. de Brabander-van-den-Berg, E.W. Meijer, Science 266 (1994) 1226.
- [12] J.F.G.A. Jansen, R.A.J. Jansen, E.M.M. de Brabander-van-den-Berg, E.W. Meijer, Adv. Mater. 7 (1995) 561.
- [13] E.J.H. Put, A. Persoons, J.F.G.A. Jansen, H.A.M. Biemans, R. Kurves, C.P.M. Luykx, E.W. Meijer, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 73 (1995) 344.
- [14] A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1400 (1992).
- [15] J. Roovers, L.-L. Zhou, Macromolecules 26 (1993) 963.
- [16] D. Seyferth, D.Y. Son, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander, Organometallics 13 (1994) 2682.
- [17] (a) J.W.J. Knäpen, A.W. van der Made, J.C. de Wilde, P.W.N.M. van Leeuwen, P. Wijkens, D.M. Grove, G. van Koten, Nature 372 (1994) 659. (b) G. van Koten, H. Frey, A.J. Canty, A.L. Spek, W.J.J. Smeets, N.J. Hovestad, K. Lorenz, J.L. Hoare, Organometallics 16 (1997) 4167.

¹ Unter den angewandten Meßbedingungen wird für die mittelständige CH_2 -Gruppe nur ein breites, wenig strukturiertes Signal erhalten.

- [18] B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2575 (1994).
- [19] M. Morán, I. Cuadrado, C. Pascual, C. Casado, J. Losada, *Organometallics* 11 (1992) 1210.
- [20] D. Seyferth, T. Kugita, A.L. Rheingold, G.P.A. Yap, *Organometallics* 14 (1995) 5362.
- [21] M. Morán, C. Casado, I. Cuadrado, J. Losada, *Organometallics* 12 (1993) 4237.
- [22] M. Morán, C. Casado, I. Cuadrado, J. Losada, B. Alonso, F. Lobete, *Organometallics* 14 (1995) 2618.
- [23] C. Kim, A. Kwon, *Synthesis* (1998) 105.
- [24] H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* 10 (1998) 4.
- [25] P. Jutzi, 2nd Int. Symp. Volkswagen Stiftung, Kloster Banz, 1998.
- [26] L.J. Mathias, T.W. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4043.
- [27] M.F. Lappert, J. Pickett, P.I. Riley, P.I.W. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1981) 805.
- [28] M.C. Mulsof, L.J. Speier, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2519.
- [29] H.-J. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 103 (1991) 1419.