

ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE

CXXXVIII *. NEUE ÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN VON CARBENLIGANDEN ZUR DARSTELLUNG VON GOLD-CARBEN- KOMPLEXEN **

ERNST OTTO FISCHER* und MANFRED BÖCK

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Dezember 1984)

Summary

Chloroauric acid reacts with pentacarbonyl[(dimethylamino)ethoxycarbene]chromium(0) (I) to give trichloro[(dimethylamino)ethoxycarbene]gold(III) (IV), and with pentacarbonyl{(dimethylamino)[methoxy(phenyl)methyleneamino]carbene} complexes of molybdenum(0) (II) and tungsten(0) (III) to give chloro{(dimethylamino)[methoxy(phenyl)methyleneamino]carbene}gold(I) (VII) and trichloro{(dimethylamino)[methoxy(phenyl)methyleneamino]carbene}gold(III) (VIII). IV and VIII react with boron tribromide to give tribromo[(dimethylamino)ethoxycarbene]gold(III) (V) and tribromo{(dimethylamino)[methoxy(phenyl)methyleneamino]carbene}gold(III) (IX), which react with boron triiodide to yield the triiodo-gold complexes [(dimethylamino)ethoxycarbene]triiodogold(III) (VI) and {dimethylamino[methoxy(phenyl)methyleneamino]carbene}triiodogold(III) (X).

Zusammenfassung

Tetrachlorogoldsäure reagiert mit Pentacarbonyl[(dimethylamino)ethoxy-carben]chrom(0) (I) zu Trichloro[(dimethylamino)ethoxycarben]gold(III) (IV), mit Pentacarbonyl{(dimethylamino)[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}molybdän(0) (II) und -wolfram(0) (III) zu Chloro{(dimethylamino)[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}gold(I) (VII) und Trichloro{(dimethylamino)[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}gold(III) (VIII). IV und VIII lassen sich mit Bortribromid zu Tribromo[(dimethylamino)ethoxycarben]gold(III) (V) und Tribromo{(dimethylamino)[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}gold(III) (IX), diese mit Bortriiodid zu den Triiodo-Gold-Komplexen [(Dimethylamino)ethoxycarben]triiodogold(III)

* CXXXVII. Mitteilung s. Ref. 1.

** Herrn Prof. Dr. h.c. Helmut Behrens zu seinem 70. Geburtstag am 30. Mai 1985 gewidmet.

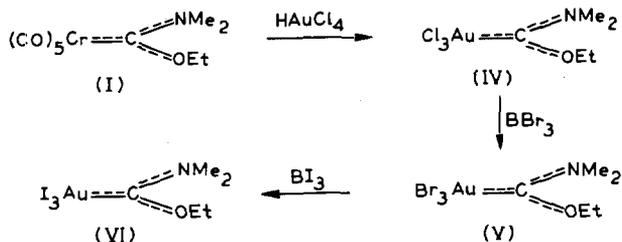
(VI) und {Dimethylamino[methoxy(phenyl)methylenamino]carben}triiodogold(III) (X) umsetzen.

Ein- und zweikernige Amino(phenyl)carben-Komplexe des Goldes lassen sich elegant durch Übertragung der Carbenliganden von anderen Metallen wie Chrom, Molybdän oder Wolfram auf Gold darstellen [1–3].

In diesem Zusammenhang versuchten wir nun, mit (Dimethylamino)ethoxycarben und (Dimethylamino)[methoxy(phenyl)methylenamino]carben weitere Carbenliganden auf Gold zu übertragen. Besonders interessierte uns die Frage, ob die gebildeten Gold–Carben-Komplexe mit Bortrihalogeniden bisher unbekannte Gold–Carbin-Komplexe bilden und damit gleiches Reaktionsverhalten zeigen würden wie andere Carben-Komplexe des Fischer-Typs mit diesen Carbenliganden, oder ob, wie bereits bei Gold–Amino(phenyl)carben-Komplexen beobachtet [3], ausschliesslich eine Substitution der Halogenliganden stattfindet.

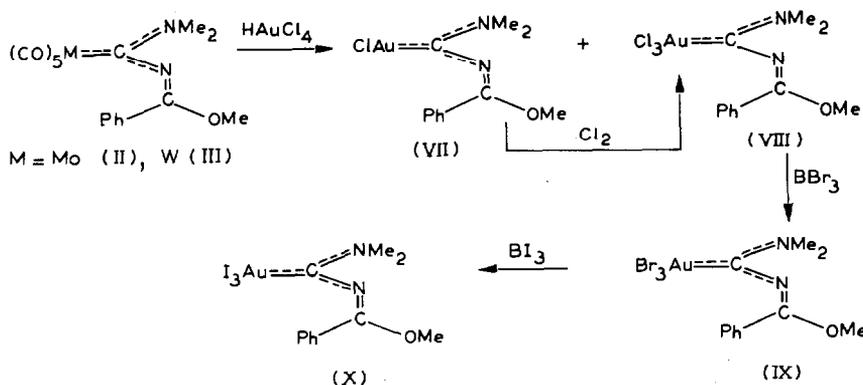
Präparative Ergebnisse

Lässt man in Ether bei -20°C ein äquimolares Gemisch von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OEt}$ (I) und HAuCl_4 mehrere Stunden rühren, kann das langsame Ausfallen eines grauen Niederschlages beobachtet werden. Nach Reinigung durch mehrfaches Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan erhält man $\text{Cl}_3\text{AuC}(\text{NMe}_2)\text{OEt}$ (IV) in Form blassgelber Kristalle. Setzt man IV in CH_2Cl_2 bei -20°C mit einem Überschuss an BBr_3 um, verfärbt sich die Lösung rot und man erhält nach Aufarbeitung $\text{Br}_3\text{AuC}(\text{NMe}_2)\text{OEt}$ (V) als intensiv gelbe Nadeln. In gleicher Weise reagiert V mit BI_3 unter Bildung von dunkelbraunem $\text{I}_3\text{AuC}(\text{NMe}_2)\text{OEt}$ (VI).



Setzt man in Ether bei -20°C äquimolare Mengen von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$ (III) und HAuCl_4 um, fällt aus der Reaktionslösung ein Niederschlag aus, der spektroskopisch nachweisbar die Gold(I)- und Gold(III)-Carben-Komplexe $\text{ClAuC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$ (VII) und $\text{Cl}_3\text{AuC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$ (VIII) im Verhältnis 57/43 enthält. Die analoge Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{MoC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$ (II) mit HAuCl_4 ergibt VII und VIII im Verhältnis 39/61. Da eine vollständige Trennung von VII und VIII nicht gelang, wurde auf eine Isolierung von VII verzichtet und durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Gemisches in CH_2Cl_2 bei -40°C VII zu VIII oxidiert. Man erhält nach Entfernung des Lösungsmittels und von überschüssigem Chlor im Hochvakuum und nach Reinigung durch Umfällen aus CH_2Cl_2 /Pentan VIII als blassgelbes Kristallpulver. VIII lässt sich wie oben beschrieben mit BBr_3 zum gelben $\text{Br}_3\text{AuC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$ (IX) und dieser Komplex mit BI_3 zum dunkelbraunen $\text{I}_3\text{AuC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$ (X) umsetzen (Schema 1).

SCHEMA 1



Bei allen Reaktionen von IV–X mit Bortrihalogeniden konnte in keinem Fall die Bildung eines Gold–Carbin-Komplexes beobachtet werden. Die diamagnetischen Komplexe IV–X sind thermisch stabil und nur wenig luftempfindlich. Sie sind gut löslich in stärker polaren Lösungsmitteln wie Aceton, CH_2Cl_2 oder CH_3CN , unlöslich in weniger polaren oder unpolaren Solventien wie Ether oder Pentan.

Spektroskopische Ergebnisse

Die Infrarotspektren (Tab. 1) der Komplexe IV–VII zeigen im $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bereich Banden zwischen 1600 und 1620 cm^{-1} , im $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bereich zwischen 1300 und 1310 cm^{-1} , die Stärke beider Bindungen nimmt mit abnehmender Elektronegativität der Halogenliganden ab. Die Komplexe VIII–X ergeben $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden zwischen 1590 und 1595 cm^{-1} und breite, intensive $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden zwischen 1655 und 1665 cm^{-1} . Gold–Halogen-Schwingungen wurden nur bei den Trichlorokomplexen IV und VIII gemessen, wobei entsprechend einer quadratisch-planaren Anordnung der Liganden drei Banden für die antisymmetrischen und symmetrischen Cl–Au–Cl-Streckschwingungen sowie die *trans*-Au–Cl-Schwingungen auftreten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) von IV–X weisen für die infolge gehinderter Rotation um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung nichtäquivalenten NCH_3 -Gruppen zwei Singuletts auf. Bei den Komplexen IV–VI verschieben sich mit abnehmender

TABELLE 1

IR-SPEKTREN DER KOMPLEXE IV–X IM $\nu(\text{C}=\text{N})$ -, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -, $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - UND $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$ -BEREICH IN KBr (in cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{Au}-\text{Cl})$
IV		1620vs	1310vs	325s 345w 370s
V		1615vs	1305vs	
VI		1600vs	1300vs	
VIII	1665vs	1595s		305m 343w 370s
IX	1655vs	1595s		
X	1665vs	1590s		

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE IV–X IN ACETON-*d*₆; δ-Werte (rel. CD₃COCD₂H = 2.1 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern

Komplex	NCH ₃ _{E,Z}		OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅
IV	3.55(3,s)	3.76(3,s)	5.06(2,q)	1.63(3,t)		
V	3.56(3,s)	3.66(3,s)	5.00(2,q)	1.63(3,t)		
VI	3.56(6,s)		4.90(2,q)	1.60(3,t)		
VII	3.30(3,s)	3.83(3,s)			4.10(3,s)	7.60–7.76(5,m)
VIII	3.63(3,s)	3.85(3,s)			4.26(3,s)	7.53–8.02(5,m)
IX	3.63(3,s)	3.78(3,s)			4.27(3,s)	7.52–8.03(5,m)
X	3.63(3,s)	3.86(3,s)			4.23(3,s)	7.56–8.00(5,m)

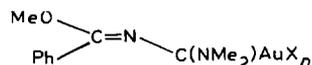
TABELLE 3

¹³C-NMR-DATEN VON V IN ACETON-*d*₆; δ-Werte (rel. CD₃COCD₃ = 29.75 ppm)

C _{Carben}	OCH ₂ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	NCH ₃ _{E,Z}
177.2	76.3	14.2	40.6
			43.5

Elektronegativität der Halogenliganden die Signale der *Z*-ständigen NCH₃-Gruppen zu höherem Feld, bei VI überlagern sich beide Signale zu einem einzigen Singulett. IV–VI zeigen weiterhin jeweils ein Quartett und ein Triplet für die Ethoxygruppen, VII–X Singulett für die Methoxygruppen und breite Multipletts für die Phenylgruppen.

Prinzipiell müsste bei den Komplexen VII–X auch *E,Z*-Isomerie bezüglich der C=N-Doppelbindung in Betracht gezogen werden, jedoch scheint, wie auch Untersuchungen an den Ausgangskomplexen [4] und eine Röntgenstrukturanalyse von (CO)₅CrC(NMe₂)NC(OMe)Ph [5] zeigen, nur das stabilere Isomere mit der Methoxygruppe in *E*-Position zum Carbenkohlenstoff vorzuliegen.



Das protonenentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von V (Tab. 3) zeigt die Aufspaltung der nichtäquivalenten NCH₃-Kohlenstoffsignale und die beiden Signale der Ethoxygruppe. Das Carbenkohlenstoffsignal bei 177.2 ppm ist gegenüber Signalen vergleichbarer Chrom- und Wolfram-Carben-Komplexe [6,7] sehr stark diamagnetisch verschoben. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der ¹H-NMR- und IR-Spektren und zeigt, dass durch starke *p*_π-*p*_π-Wechselwirkung zwischen dem Carbenkohlenstoff und den Heteroatomen dieser elektronisch abgeschirmt wird. Bei Gold(I)-Carben-Komplexen ist dieser Effekt weniger ausgeprägt, die Resonanzfrequenzen der Carbenkohlenstoffatome liegen dort z.B. zwischen 220 und 270 ppm [2] und damit in durchaus üblichen Bereichen.

Diskussion

Die Umsetzung von (CO)₅CrC(NMe₂)OEt mit HAuCl₄ ergibt den Gold(III)-Carben-Komplex IV, bei den Umsetzungen von (CO)₅MC(NMe₂)NC(OMe)Ph

(M = Mo, W) mit HAuCl_4 kann die Bildung sowohl des Gold(I)-Carben-Komplexes VII als auch des Gold(III)-Carben-Komplexes VIII nachgewiesen werden.

Bei allen Reaktionen der Gold-Carben-Komplexe IV-X mit BBr_3 bzw. BI_3 wurde stets nur ein Austausch der Halogenliganden beobachtet. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die X Au - bzw. X_3Au -Fragmente mit einem Elektronendefizit am Gold (14- bzw. 16-Elektronensysteme) nur sehr schwache π -Donoren sind und dass der Elektronenmangel am Carbenkohlenstoff im wesentlichen durch $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung mit den an ihm gebundenen Heteroatomen ausgeglichen wird. Röntgenstrukturuntersuchungen an zwei anderen Gold-Carben-Komplexen stehen damit im Einklang, aus den $\text{Au-C}_{\text{Carben}}$ -Abständen kann auch dort auf einen nur geringen π -Anteil der Bindung zwischen diesen Atomen geschlossen werden [8,9].

Die dadurch herabgesetzte Nucleophilie der Heteroatome, die erhöhte Bindungsstärke zwischen Carbenkohlenstoff und Heteroatomen sowie das Vorhandensein von Halogenliganden als weiteren nucleophilen Zentren dürften eine Umsetzung zu Gold-Carbin-Komplexen, wie sie auf diese Weise für Carben-Komplexe anderer Metalle bekannt ist [4,10,11], verhindern.

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na , P_4O_{10} , CaH_2 , CaCl_2) und mit N_2 gesättigt.

Trichloro[(dimethylamino)ethoxycarben]gold(III) (IV)

Eine Lösung von 1.22 g (3.10 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Ether wird unter Rühren bei -20°C mit einer Lösung von 0.91 g (3.10 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NMe}_2)\text{OEt}$ [12,13] in 25 ml Ether versetzt, wobei sich langsam ein flockiger Niederschlag abscheidet. Um weitgehend eine Zersetzung von gebildetem Produkt in der Reaktionslösung zu vermeiden, wird mehrmals die überstehende Lösung dekantiert und getrennt weitergerührt, während die Niederschläge jeweils durch Waschen mit Ether von den Ausgangsverbindungen befreit werden. Nach beendeter Ausfällung werden die gesammelten Niederschläge in CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung filtriert, IV mit Ether gefällt und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Blassgelbe Kristalle, Fp. 120°C (Zers.), Ausbeute: 0.42 g (33%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NMe}_2)\text{OEt}$). Gef.: C, 14.78; H, 2.72; Au, 48.60; Cl, 27.00; N, 3.01; O, 4.18. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AuCl}_3\text{NO}$ (407.47) ber.: C, 14.85; H, 2.74; Au, 48.70; Cl, 26.30; N, 3.46; O, 3.96%.

Tribromof[(dimethylamino)ethoxycarben]gold(III) (V)

Eine Lösung von 0.60 g (1.48 mmol) IV in 50 ml CH_2Cl_2 wird bei -20°C unter Rühren mit 0.43 ml (4.53 mmol) BBr_3 versetzt. Nach 2 h wird die rot verfärbte Lösung eingeengt und V mit Pentan gefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit je 50 ml Ether/Pentan (1/1) gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Fp. 124°C (Zers.), Ausbeute: 0.72 g (92%, bez. auf IV). Gef.: C, 11.37; H, 2.05; Au, 36.40; Br, 44.13; N, 2.34; O, 3.15. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AuBr}_3\text{NO}$ (537.84) ber.: C, 11.17; H, 2.06; Au, 36.62; Br, 44.57; N, 2.60; O, 2.97%.

[(Dimethylamino)ethoxycarben]triiodogold(III) (VI)

Eine Lösung von 0.70 g (1.30 mmol) V in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei -30°C unter Rühren mit einer Lösung von 1.53 g (3.90 mmol) BI_3 in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 1 h wird die nun dunkelbraune Lösung eingeengt und VI mit Pentan gefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit Ether/Pentan (1/1) gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Braunviolette Kristalle, Fp. 118–119°C (Zers.), Ausbeute: 0.83 g (94%, bez. auf V). Gef.: C, 9.15; H, 1.66; Au, 28.90; I, 53.58; N, 1.96; O, 2.34. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AuI}_3\text{NO}$ (678.83) ber.: C, 8.85; H, 1.63; Au, 29.02; I, 56.08; N, 2.06; O, 2.36%.

Trichloro{ (dimethylamino)[methoxy(phenyl)methylenamino]carben} gold(III) (VIII)

(a) Eine Lösung von 0.49 g (1.24 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Ether wird unter Rühren bei -20°C mit einer Lösung von 0.64 g (1.24 mmol) $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$ [5,14] in 30 ml Ether versetzt. Aus der Lösung scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab. Nach beendeter Ausfällung wird die überstehende Lösung dekantiert und der Rückstand zur Entfernung der Ausgangsverbindungen so oft mit Ether gewaschen, bis die Waschlösung farblos bleibt. Der Niederschlag, der sowohl VII als auch VIII enthält, wird in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung filtriert. Anschliessend wird in diese Lösung bei -40°C ca. 10 Min ein trockener Cl_2 -Strom eingeleitet. Danach wird noch 1 h gerührt, das Lösungsmittel und überschüssiges Cl_2 im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Blassgelbe Kristalle, Fp. 180–182°C, Ausbeute: 0.47 g (76%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$). Gef.: C, 26.62; H, 2.88; Au, 38.80; Cl, 22.36; N, 5.06; O, 3.34. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{AuCl}_3\text{N}_2\text{O}$ (493.57) ber.: C, 26.77; H, 2.86; Au, 39.91; Cl, 21.55; N, 5.68; O, 3.24%.

(b) 0.72 g (1.83 mmol) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 0.78 g (1.83 mmol) $(\text{CO})_5\text{MoC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$ [4] werden wie unter (a) umgesetzt. Ausbeute: 0.58 g (64%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{MoC}(\text{NMe}_2)\text{NC}(\text{OMe})\text{Ph}$).

Tribromo{ (dimethylamino)[methoxy(phenyl)methylenamino]carben} gold(III) (IX)

Eine Lösung von 0.51 g (1.03 mmol) VIII in 50 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren bei -20°C mit 0.30 ml (3.16 mmol) BBr_3 versetzt. Nach 1 h wird die nun orange Lösung eingeengt und IX mit Pentan gefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit wenig Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Fp. 164–165°C, Ausbeute: 0.50 g (77%, bez. auf VIII). Gef.: C, 21.18; H, 2.30; Au, 30.30; Br, 38.11; N, 4.03; O, 2.58. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{AuBr}_3\text{N}_2\text{O}$ (626.94) ber.: C, 21.07; H, 2.25; Au, 31.42; Br, 38.24; N, 4.47; O, 2.55%.

{ Dimethylamino[methoxy(phenyl)methylenamino]carben} triiodogold(III) (X)

Eine Lösung von 0.23 g (0.37 mmol) IX in 60 ml CH_2Cl_2 wird bei -20°C unter Rühren mit einer Lösung von 0.43 g (1.10 mmol) BI_3 in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 2 h wird die nun dunkelbraune Lösung eingeengt und X mit Pentan gefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Dunkelbraunes Kristallpulver, Fp. 124–126°C, Ausbeute: 0.21 g (74%, bez. auf IX). Gef.: C, 17.28; H, 1.80; Au, 24.30; I, 50.23; N, 3.25; O, 2.57. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{AuI}_3\text{N}_2\text{O}$ (797.93) ber.: C, 17.20; H, 1.84; Au, 25.65; I, 49.58; N, 3.65; O, 2.08%.

Dank

Wir danken Herrn Priv. Doz. Dr. Dr. habil. H.G. Alt (Universität Bayreuth) für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums sowie Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. G. Schuller für die elementaranalytischen Bestimmungen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und M. Böck, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 1159.
- 2 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1853.
- 3 E.O. Fischer, M. Böck und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3618.
- 4 R. Märkl, Dissertation, TU München, 1983.
- 5 H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412.
- 6 C.G. Kreiter und V. Formaček, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 141.
- 7 J.A. Connor, E.M. Jones, E.W. Randall und E. Rosenberg; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2419.
- 8 U. Schubert, K. Ackermann und R. Aumann, *Cryst. Struct. Comm.*, 11 (1982) 591.
- 9 L. Manojlović-Muir, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1975) C45.
- 10 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 11 F.R. Kreissl, *Metal Complexes from Carbene Complexes: Selected Reactions*, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 12 A. Motsch, Dissertation, TU München, 1980.
- 13 E.O. Fischer, E. Winkler, C.G. Kreiter, G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 922.
- 14 H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461.