

JOM 23164

# Metallacyclische Acyl-carboxylate des Nickels: Reaktivität der Acylgruppe und Synthesepotential bei Kreuzkopplungsreaktionen mit Alkylhalogeniden

Reinald Fischer und Dirk Walther

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, O-6900 Jena (Deutschland)*

Rhett Kempe und Joachim Sieler

*Fachbereich Chemie der Universität Leipzig, O-7000 Leipzig (Deutschland)*

Bruno Schönecker

*Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, O-6900 Jena (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Juni 1992)

## Abstract

2-Cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid-anhydride reacts with electron-rich nickel(0) centres to form nickel(0) complexes, whereas the isomeric 4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid-anhydride reacts with ring opening of the anhydride to yield thermally stable acyl-carboxylato-nickel(II) compounds. The structure of a typical compound with (TMED)Ni<sup>0</sup> as a complex fragment was determined by single crystal X-ray structural analysis, the crystal also containing the product of CO-elimination, the nickelalactone.

The cross-coupling reaction of metallacyclic acyl-carboxylato complexes of Ni with R-X can be used for the formation of side chains of steroids containing  $\gamma$ -ketocarboxylic acids. These compounds are interesting precursors for the preparation of analogues of vitamin D<sub>3</sub> metabolites.

## Zusammenfassung

Während 2-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid mit elektronenreichen Nickel(0)-Zentren unter Bildung von Nickel(0)-Komplexen reagiert, setzt sich das isomere 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid unter Bildung stabiler Acyl-carboxylato-Nickel(II)-Komplexe um. Die Struktur einer typischen Verbindung mit (TMED)Ni<sup>0</sup> als Komplexfragment wurde durch Röntgenstrukturanalyse in einem Einkristall bestimmt, der auch das Produkt der CO-Eliminierung, das Nickelalacton, enthält.

Die Kreuzkopplungsreaktion von metallacyclischen Acyl-carboxylato-Komplexen des Nickels mit R-X kann für den Aufbau von Seitenketten von Steroiden genutzt werden, die  $\gamma$ -Ketocarbonsäuregruppen in den Seitenketten enthalten. Diese Verbindungen sind interessante Vorläufer für die Synthese von Analogen von Vitamin D<sub>3</sub> Metaboliten.

## 1. Einleitung

Im Unterschied zu den thermisch stabilen phosphin-stabilisierten Nickel-acetylhalogeniden [1]

können metallacyclische Acyl-carboxylate des Nickels im allgemeinen nur als instabile Verbindungen bei Ringöffnungsreaktionen cyclischer Anhydride an Nickel(0)-Komplexen [2], durch Umsetzungen dieser Anhydride mit Diorgano-nickel(II)-Verbindungen [3] oder bei Insertionsreaktionen von CO in Nickelalactone [4] beobachtet werden. Es gelang lediglich in

Correspondence to: Prof. D. Walther.

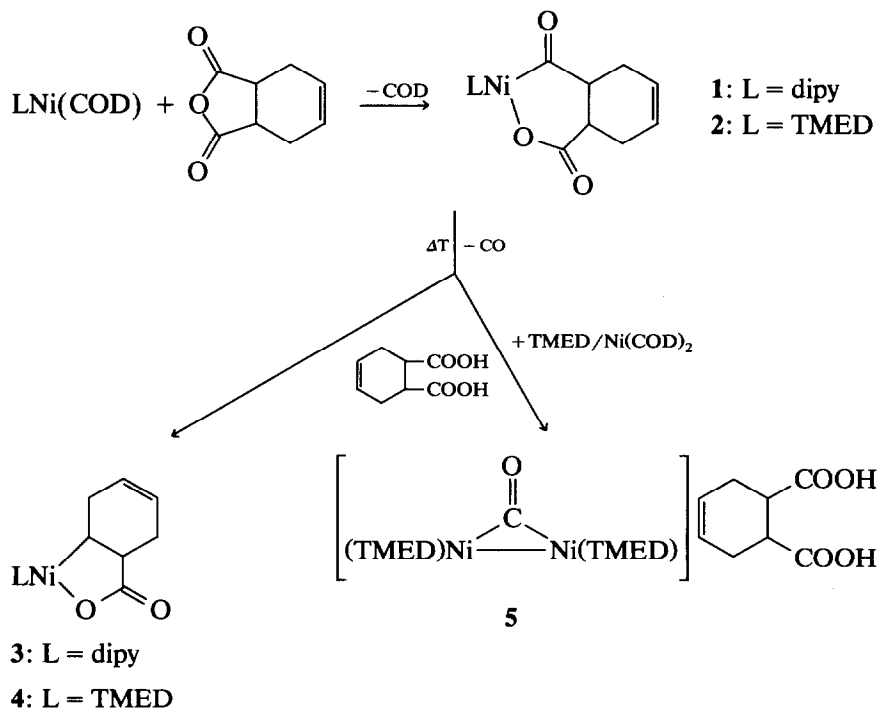


Abb. 1. Ringöffnungsreaktion von *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid an elektronenreichen Nickel(0)-Komplexen.

einem Fall – durch Reaktion von (bipy)NiCOD mit Phthalsäureanhydrid – eine beständige Acylverbindung zu isolieren [2].

Ursache für die thermische Instabilität der meisten metallacyclischen Acyl-carboxylato-nickel(II)-Kom-

plexe ist die hohe Reaktivität der Acyl-Ni-Bindung, die entweder CO eliminiert oder durch reduktive Eliminierung von cyclischen Anhydriden zu Nickel(0)-Komplexen abreagiert. Dabei scheint die Natur des metallacyclischen Chelattrings die Art der Reaktion

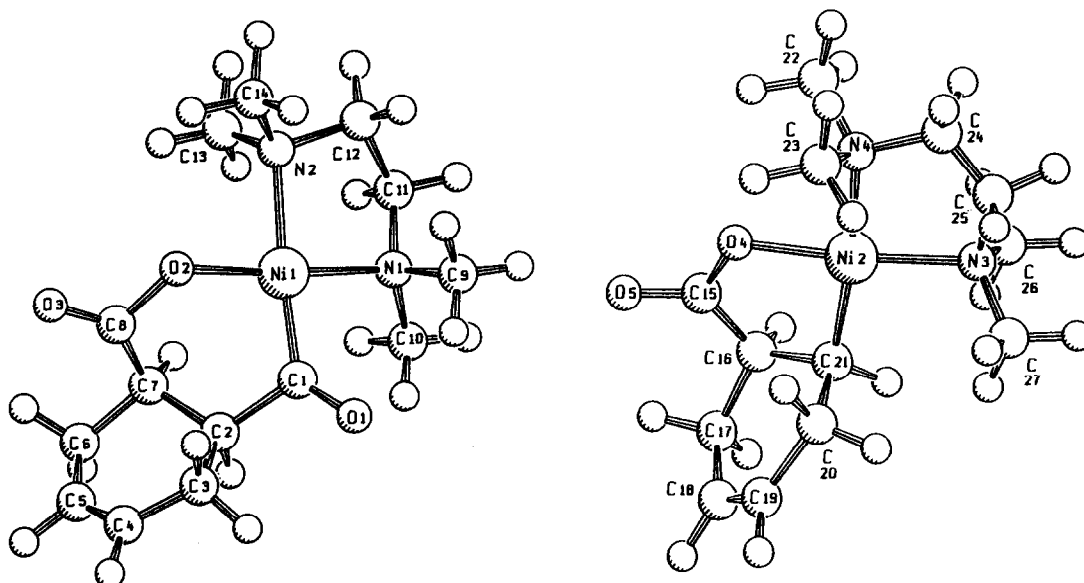


Abb. 2. Strukturen des Acyl-Nickelkomplexes 2 und des Nickelalactons 4.

stärker zu bestimmen als die am Zentralatom gebundenen Chelatliganden, die die thermische Stabilität der Verbindungen lediglich quantitativ beeinflussen.

Gelänge es, Acyl-carboxylate des Nickels herzustellen, in denen beide thermische Reaktionen kinetisch gehemmt sind, ohne daß die Ni-C-Reaktivität gegenüber Elektrophilen beeinträchtigt wird, könnten z.B. Kreuzkopplungsreaktionen mit R-X zur Synthese von  $\gamma$ -Ketocarbonsäuren genutzt werden.

## 2. Synthese und Eigenschaften der metallacyclischen Acyl-carboxylate 1 und 2

Thermisch stabile Acyl-carboxylate des Nickels lassen sich dann herstellen, wenn am metallacyclischen Ring ein zweiter, sterisch anspruchsvoller organischer Ring ankondensiert ist. Abb. 1 zeigt, daß die Ringöffnungsreaktion von *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid an elektronenreichen Nickel(0)-Komplexen glatt durchgeführt werden kann, und die durch 2,2'-Dipyridyl oder Tetramethyl-ethylendiamin stabilisierten Acylcarboxylate des Nickel(II) (Verbindungen 1 und 2) in guten Ausbeuten als bei Raumtemperatur beständige Verbindungen gewonnen werden können. Bei etwas erhöhten Temperaturen wird aus 2 in Lösung CO eliminiert, und es entsteht das Nickelalacton 4.

IR-Untersuchungen belegen die Anwesenheit der Ni-Acyl-Bindung ( $\nu(\text{CO})$ : 1645 und 1655 für 1 (bzw. 1652  $\text{cm}^{-1}$  für 2) neben der Carboxylatogruppe ( $\nu(\text{CO})$ : 1622 bzw. 1616  $\text{cm}^{-1}$ ).

Führt man die Reaktion von  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ /Tetramethylethylendiamin in THF mit *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Wasser durch, gelingt es, aus der Reaktionsmischung die Verbindungen 2 und 4 in ein und demselben Einkristall zu isolieren, außerdem kann das aus 2 eliminierte CO durch überschüssiges Nickel(0) abgefangen werden. Es entsteht Verbindung 5, die den neuen zweikernigen Carbonylkomplex des Nickel(0)  $(\text{TMED})\text{Ni}-\mu\text{-CO-Ni}(\text{TMED})$  enthält, welcher zusammen mit einem Mol *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure auskristallisiert (Abb. 1).

Abb. 2 zeigt die Strukturen des Acylkomplexes 2 und des zugehörigen CO-Eliminierungsproduktes 4. Beide Verbindungen enthalten erwartungsgemäß planar-quadratisches Nickel(II). Die CO-Eliminierung ist ohne Retention der Konfiguration am C-Atom 2 erfolgt. Wegen der unzureichenden Kristallqualität ( $R_w$ -Wert nur 9,3%) können aber Bindungslängen und -winkel nicht diskutiert werden.

Verbindung 5 (Beschreibung der Strukturanalyse und theoretische Behandlung siehe [5]) enthält eine Ni-Ni-Bindung (Abstand: 243,9 pm), die über ein CO

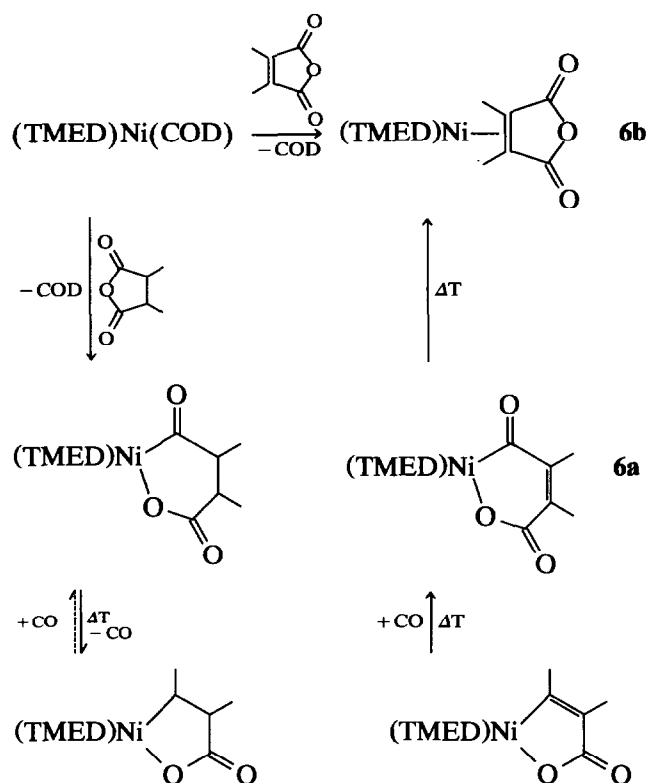


Abb. 3. Vergleich der Reaktionen von gesättigten und ungesättigten cyclischen Anhydriden an Nickel(0)-Zentren.

verbrückt ist. Sie repräsentiert damit einen der einfachsten Nickelcarbonylkomplexe und kann als eine Modellverbindung für eine elektronenreiche Nickeloberfläche betrachtet werden, an der ein CO zwischen zwei Nickelatomen fixiert ist.

Wie stark der metallacyclische Chelatring die Reaktivität der Acylgruppe beeinflusst, zeigt Abb. 3, in der die Reaktionen metallacyclischer Acylcarboxylate miteinander verglichen werden, die sich nur durch eine Doppelbindung im metallacyclischen Ring unterscheiden.

Während Verbindung 1 CO eliminiert und das Nickelalacton bildet, entstehen Acylverbindungen des Typs 6a, die eine Doppelbindung im Chelatring enthalten, aus dem zugehörigen Nickelalacton durch CO-Einschub (vergl. Lit. 4) und stabilisieren sich unter reduktiver Eliminierung und Bildung cyclischer ungesättigter Anhydride zu Nickel(0)-Komplexen 6b. Die Abfolge der Reaktionen kehrt sich also genau um, wie Abb. 3 zeigt.

Folgerichtig reagieren z.B. das isomere 2-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid und andere substituierte Maleinsäureanhydride mit dem Komplexfragment  $(\text{TMED})\text{Ni}^0$  daher nicht unter Ringöffnung, sondern unter Bildung von Komplexen des Typs 6b  $(\text{TMED})\text{Ni}(\text{cyclisches Anhydrid})$  (Abb. 3).

### 3. Kreuzkopplungsreaktionen mit Alkylhalogeniden

Versuche zur Kreuzkopplung der Acylverbindungen **11** (durch Ringöffnung von Bernsteinsäureanhydrid am (bipy)Ni<sup>0</sup>-Fragment hergestellt, Abb. 3) mit CyI zeigen, daß diese Reaktion durch MnJ<sub>2</sub> gefördert wird. Ursache dafür dürfte, genau wie bei Kreuzkopplungsreaktionen von Nickelalactonen, die Komplexbildung des Mangan am Carboxylatsauerstoff des Chelatrings sein, so daß das Alkyljodid in der Koordinationssphäre des Komplexes aktiviert wird [4c].

Während allerdings bei der Umsetzung des Cyclohexyljodids mit **11** sowohl die  $\gamma$ -Keto-carbonsäure als auch das CO-Eliminierungsprodukt (im Verhältnis 3 : 5) gebildet werden, können bei Reaktionen zum Seitenkettenaufbau von Steroiden aus Steroid-jodiden R-X und Verbindung **1**  $\gamma$ -Ketocarbonsäuren als Hauptprodukt isoliert werden. Abb. 4 zeigt das an einem Beispiel.

Verbindung **8** (Abb. 4) ist das Kreuzkopplungsprodukt von R-X mit dem Acyl-carboxylato-Komplex **1**. Das Steroid **9** entsteht durch Umsetzung von R-X mit dem durch CO-Eliminierung entstandenen Nickelalacton, während die in geringer Menge gebildete Verbindung **10** eindeutig auf folgende Reaktionssequenz zurückgeführt werden kann: CO-Eliminierung von **1** liefert das Nickelalacton **3**, dessen reduktive Entkopplung neben CO<sub>2</sub> einen Nickel(0)-Komplex mit komplex gebundenem Cyclohexa-1,4-dien liefert. Dieser Komplex setzt sich leicht mit dem Steroidjodid R-X, das als Substrat dient, unter oxidativer Addition zur Verbindung (bipy)Ni(R)I um, die unter Bildung von R-R (Verbindung **10** in Abb. 4) abreagiert.

Die nach dieser Methode herstellbaren Steroide des Typs **8** mit  $\gamma$ -Ketocarbonsäuregruppen in der Seitenkette sind als Ausgangsstoffe für die Synthese von potentiell pharmakologisch wirksamen Analoga von Vitamin D<sub>3</sub>-metaboliten von Interesse.

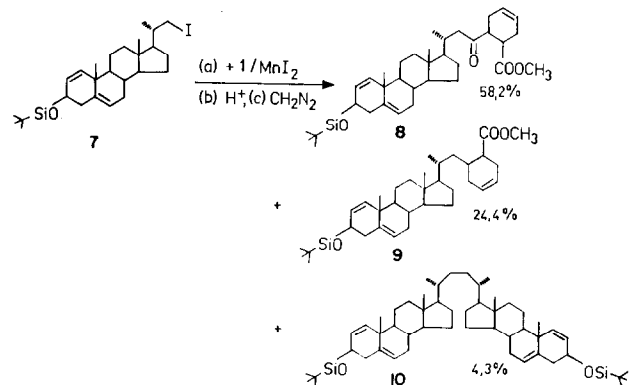


Abb. 4. Seitenkettenaufbau von  $\beta$ -Ketosäuren am Steroid durch Umsatz des Steroidjodids **7** mit dem Acylkomplex **1**.

### 4. Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden mittels Schlenk-Technik unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Wasser in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die IR-Messungen erfolgten am Spekdord M80 (Carl Zeiss Jena), NMR-Messungen wurden an einem 200 MHz-Gerät der Fa Bruker aufgenommen.

#### 4.1. Synthese von Verbindung **1**

6,45 g (20 mmol) (bipy)Ni(COD) werden in 70 ml THF gelöst, und bei 0°C wird eine Lösung von 3,05 g (20 mmol) *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid in 30 ml THF langsam zugetropft. Nach kurzer Zeit fallen weinrote Kristalle von **1** aus, die nach der Filtration mit THF gewaschen und i.V. getrocknet werden. Ausbeute: 6,6 g (90%). Die Verbindung kristallisiert mit 1,5 mol THF aus. IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 1655$  u.  $1645$ ,  $\nu(\text{CO}) = 1622 \text{ cm}^{-1}$ . DTA/TG: 95–170°C (exotherm, -CO), 175–230°C (endotherm, -CO<sub>2</sub>). Gef.: Ni, 12,29; N, 6,33. C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4,5</sub> (Mol. Gew. 475,18) ber.: Ni, 12,36; N, 6,33%.

#### 4.2. Synthese von **2**

2,75 g (10 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub> und 1,52 g (10 mmol) *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid werden in einer Mischung von 25 ml THF und 25 ml TMED bei Raumtemperatur 30 min geschüttelt. Die entstandene rotbraune Lösung wird bei -25°C gekühlt. Die gebildeten ockerfarbenen Kristalle von **2** werden filtriert, mit THF gewaschen und i.V. getrocknet. Aus der Filtrationslösung kristallisieren nach mehrtägigem Stehen bei -25°C rote Kristalle der Verbindung **5** aus. Anschließend fällt ein Gemisch der Acylverbindung **2** und dem CO-Eliminierungsprodukt **4** aus. Beide Verbindungen kristallisieren zusammen und bilden Einkristalle. Ausbeute an **2**: 1,5 g (46%). IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 1652$ ,  $\nu(\text{COO}) = 1616 \text{ cm}^{-1}$ . Gef.: Ni, 17,73. Ber. (Mol. Gew. 327,06): Ni, 17,95%. DTA/TG: 60–100°C (exotherm, -CO), 100–160°C (exotherm, -CO<sub>2</sub>).

#### 4.3. Synthese von Verbindung **5**

1,65 g (6 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub> und 0,61 g (4 mmol) *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid werden in einer Mischung aus 15 ml THF und 15 ml TMED suspendiert, nach Zugabe von 2 mmol Wasser wird 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, und die gebildete rotbraune Lösung bei -25°C gekühlt. Es fallen 0,22 g (20%) rote Kristalle der Verbindung **5** aus. IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 1726$ ,  $\nu(\text{COO}) = 1564$ ,  $\nu(\text{OH}) = 3430 \text{ cm}^{-1}$ . Gef.: Ni, 21,03. Ber. (Mol. Gew. 547,99): Ni, 21,43%.

#### 4.4. Synthese der Einkristalle aus Verbindung 2 und 4

2,75 g (10 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub> und 1,52 g (10 mmol) *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid werden in einer Mischung aus 15 ml THF und 15 ml TMED suspendiert und 2 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Nachdem ca. 30 min am Rückfluß gekocht wurde, wobei sich das zunächst gebildete Acylcarboxylat 2 unter CO-Entwicklung wieder auflöst, wird die nunmehr grüne Reaktionsmischung in der Wärme durch Filtration von etwas ausgefallenem Nickel befreit und auf -20°C gekühlt. Es kristallisieren 1,7 g (54% Ausbeute) der Verbindung 2 + 4 im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 aus. IR (Nujol)  $\nu(\text{CO}) = 1650$ ,  $\nu(\text{CO}) = 1616$  (breit)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.5. Synthese von Verbindung 6b

Die Synthese erfolgt analog zu der der Verbindung 1. Als Anhydrid wird 2-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid eingesetzt. Rotbraune Kristalle, Ausbeute 86%. IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 1690$ ,  $1750 \text{ cm}^{-1}$ . Gef.: Ni, 15,6; N, 7,41. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mol. Gew. 367,03) ber.: Ni, 16,0; N, 7,63%.

#### 4.6. Kreuzkopplung von 1 mit Cyclohexyljodid

0,42 g (2 mmol) Cyclohexyljodid, 1 g (3,5 mmol) 11 und 0,31 g (2 mmol) wasserfreies Mangan(II)jodid werden in 10 ml DMF im Ultraschallbad 1 h behandelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wird mit etwas Natriumthiosulfat zur Entfernung des Jods geschüttelt, anschließend wird die organische Säure mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung in die wäßrige Phase überführt. Diese wird angesäuert, mit Ether extrahiert, und die etherische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von  $\beta$ -Cyclohexylpropionsäure und  $\gamma$ -Cyclohexyl- $\gamma$ -ketobuttersäure wird eine Probe mit Diazomethan verestert und durch GC analysiert (Molverhältnis 5:3).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH: MS ( $m/e$ ): 156 ( $M^+$ ). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2,27 (2H, t, CH<sub>2</sub>COO), 11,69 (1H, s, COOH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  178,6 (COOH), 48,8 (CH<sub>2</sub>COOH), 35,2 (CH) 31,0, 29,9, 27,8, 26,6, 24,3 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH: MS ( $m/e$ ): 184 ( $M^+$ ). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2,30 (4H, t, CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH), 2,62 (1H, t, CH), 11,06 (1H, s, COOH).

#### 4.7. Kreuzkopplung von 1 mit dem Steroidjodid 7

0,56 g (1,01 mmol) des Steroids 7, 0,65 g (1,77 mmol) der Verbindung 1 und 0,31 g (1 mmol) wasserfreies Mangan(II)jodid werden in 20 ml DMF und 20 ml Toluol geschüttelt. Die Reaktion, deren Verlauf auf

Kieselgelplatten im DC (Laufmittel: Cyclohexan/Toluol = 10:1) kontrolliert wird, ist nach 3 Tagen beendet. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Reaktion mit Cyclohexyljodid beschrieben. Zum Schluß wird mit Diazomethan verestert und auf einer Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Laufmittel Cyclohexan: Abtrennung von 20 mg (4,3%) Disteroid 10.

2. Laufmittel Cyclohexan/Toluol (1:1): Abtrennung von 0,14 g (24,4%) Steroidester 9. Fp.: 66–68°C, weiße Kristalle. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1744  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,05 (6H, s, SiCH<sub>3</sub>), 0,70 (3H, s, 18-H), 0,90 (9H, s, <sup>t</sup>Bu), 1,05 (3H, s, 19-H), 3,65 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 4,15–4,25 (1H, m, 3d-H), 5,35 (1H, m, 6-H), 5,43–5,72 (2H, AB-System, 1- und 2-H), 5,65 (2H, m, 26- und 27-H).

3. Laufmittel Toluol: Abtrennung von 0,35 g (58,2%) des Steroid-Ketoesters 8 (Abb. 4), weiße Kristalle, Fp.: 120–121°C. Gef.: C, 74,77; H, 9,74. (C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>Si) ber.: C, 74,69; H, 9,83%. IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu(\text{CO}) = 1710$ ,  $\nu(\text{COOMe}) = 1738 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  0,05 (6H, s, SiCH<sub>3</sub>), 0,70 (3H, s, 18-H), 0,90 (9H, s, <sup>t</sup>Bu), 0,90 (3H, d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 21-H), 1,05 (3H, s, 19-H), 2,83–3,0 (2H, m, CH<sub>2</sub>-CO-), 3,65 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 4,15–4,25 (1H, m, 3d-H), 5,35–5,72 (2H, AB-System, 1- und 2-H); 5,65 (2H, 26- und 27-H).

#### 4.8. Kristallstrukturanalyse von 2 und 4

Monokline Raumgruppe C<sub>2/c</sub> grüne Farbe,  $a = 30,812(4)$ ,  $b = 11,589(2)$ ,  $c = 19,353(3)$ ,  $\alpha = 90,00(1)$ ,  $\beta = 108,90(1)$ ,  $\gamma = 90,00(12)^\circ$  aus 200 Reflexen,  $Z = 8$ , Dichte (berechnet) = 1,321  $\text{g cm}^{-3}$ , Stoe STADI4, Mo K $\alpha$ -Strahlung, Bereich 3–40°, Reflexe 6701 gemessen, 3049 unabhängig, 1899 beobachtet ( $F > 3\sigma(F)$ ), linearer Absorptionskoeffizient: 1.20  $\text{mm}^{-1}$ , Absorptionskorrektur: PSI-Scan mit 5 Reflexen.

Daten/Parameter-Verhältnis: 11,0,  $R(R_w) = 15,2$  (9,3%).  $w = 1/\sigma^2 F$ , Extinktionskorrektur isotrop, Restelektronendichte: +1,09–0,90  $\text{eA}^{-3}$ , Strukturlösung: direkte Methoden, Strukturverfeinerung: Ni-Atome anisotrop, Nichtwasserstoffatome: isotrop, H-Atome starre Gruppen.

Die kristallographischen Parameter erlauben aufgrund der nicht zufriedenstellenden Qualität der Einkristalle nicht, Einzelheiten von Bindungslängen und -winkeln anzugeben. Das Strukturprinzip beider Moleküle und die *cis*-Verknüpfung der bicyclischen Ringe in 2 und 4 wurden eindeutig nachgewiesen.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein Leopoldshafen 2, Deutschland, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56843, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Dank**

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung ganz herzlich. Außerdem danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

**Literatur**

- 1 H. F. Klein und H. H. Karsch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2524.
- 2 E. Uhlig, G. Fehske und B. Nestler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 465 (1980) 141.
- 3 B. Schönecker, D. Walther, R. Fischer, B. Nestler, G. Bräunlich, H. Eibisch und P. Dröschner, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 1257.
- 4 (a) H. Hoberg, D. Schaefer und G. Burkhart, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C21; (b) H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krueger und M. J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203; (c) G. Bräunlich, D. Walther, R. Kempe und J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* 427 (1992) 395.
- 5 R. Kempe, J. Sieler, R. Fischer und D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.