

# Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer Nebengruppenmetallverbindungen XI \*. Synthese und Charakterisierung von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_2$ und seine Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{I}$ und einem $\text{C}_{22}$ -Steroidiodid

Ralf Wyrwa, Hans-Otto Fröhlich \*, Reinald Fischer

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Str. 2, 07743 Jena Deutschland*

Eingegangen den 4. Mai 1994

## Abstract

$[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$  reacts with 2 mol of  $\text{CO}_2$  to form a seven-membered cyclic nickel compound of the type I. No ring contraction has been observed in this complex. Acidolysis of the product of the cross-coupling reaction of I with  $\text{CH}_3\text{I}$  gives caproic acid. The reaction of I with the  $\text{C}_{22}$ -steroid iodid V can be used for the formation of the  $\text{C}_{27}$ -steroid carboxylic acid VI.

## Zusammenfassung

$[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$  reagiert mit zwei mol  $\text{CO}_2$  unter Bildung einer siebengliedrigen nickelacyclischen Verbindung des Typs I. Dieser Komplex neigt nicht, wie in Gl. (5) gezeigt, zur Ringkontraktion. Die Acidolyse des Reaktionsproduktes der Kreuzkupplungsreaktion von I mit  $\text{CH}_3\text{I}$  ergibt *n*-Capronsäure. Die Umsetzung von I mit dem  $\text{C}_{22}$ -Steroidiodid V kann zur Darstellung der  $\text{C}_{27}$ -Steroidcarbonsäure VI genutzt werden.

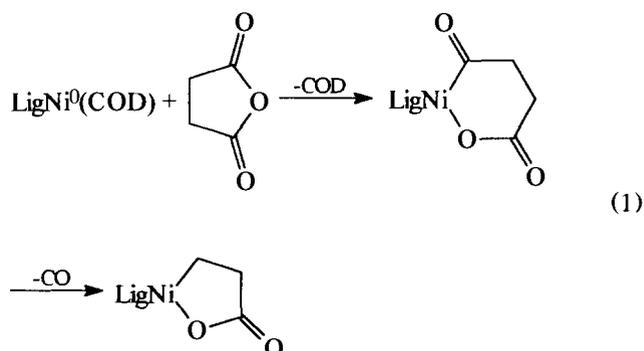
**Keywords:** Nickelaoxacycloheptanones; C–C-bond formation; Carboxylic acid synthesis

## 1. Einleitung

Metallacycloalkane sind wichtige Schlüsselverbindungen bei zahlreichen durch Metalle katalysierten Reaktionen [2–5]. Auch in die organische Synthese haben sie bereits Eingang gefunden [6–9]. Über interessante Anwendungen funktionalisierter Derivate dieser Verbindungsklasse, vor allem von Neutralkomplexen mit einem Oxametallacycloalkanonring, wurde in jüngster Zeit ebenfalls berichtet [10–14].

Zur Darstellung solcher funktionalisierter Derivate wurden bisher vor allem folgende Wege beschriften:

(a) oxidative Addition cyclischer Dicarbonsäureanhydride an d-Metall(0)-Komplexe (Gl. 1) [15,16].



\* X. Mitteilung, vgl. Lit. [1].

\* Corresponding author.

(Lig = 2,2'-Dipyridin (Dipy); N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin (TMEDA); COD = 1,5-Cyclooctadien)

(b) Cycloaddition von Olefinen und Kohlendioxid bzw. Isocyanaten an d-Metall(0)-Komplexe (GL. 2) [10].  
 $(\text{CDT})\text{Ni}^0 + \text{RHC}=\text{CHR} + \text{CO}_2 + \text{Lig}' \longrightarrow$



(CDT = all *trans*-1,5,9-Cyclododecatrien; Lig' = Dipy, 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (DCPE))

(c) Einwirkung von Acrylsäure bzw. Acrylsäureamiden auf d-Metall(0)-Komplexe in Gegenwart von Phosphan-Liganden (Gl. 3) [17,18].



(R = H, CH<sub>3</sub>; X = NH, NCH<sub>3</sub>, NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. X = O; R' = Cyclohexyl, tert-Butyl, Ethyl).

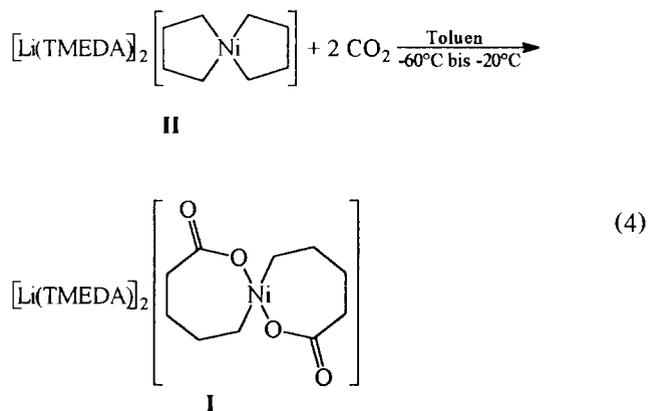
Verwendet man gemäß (1) anstelle von Bernstein säureanhydrid Glutarsäureanhydrid, so bilden sich die entsprechenden Oxanickelacyclohexanon-Komplexe des Typs  $\text{LigNi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})$  [12,19], d.h. nach dieser Methode sind auch sechsgliedrige Oxametallacycloalkanone darstellbar. Höhergliedrige Metallacyclen dieses Typs konnten unseres Wissens nach obigem Verfahren nicht erhalten werden. In geringer Zahl bekannt sind nur ungesättigte siebengliedrige Oxametallacyclen, die konjugierte Doppelbindungen [10] oder eine [20] bzw. zwei Phenylengruppen [16] im Ring enthalten.

In dieser Publikation wird über die erstmalige Darstellung eines zwei Oxametallacycloheptanon-Ringe aufweisenden Nickel(II)-Komplexes und dessen Umsetzung mit Methyljodid und einem C<sub>22</sub>-Steroidjodid berichtet.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

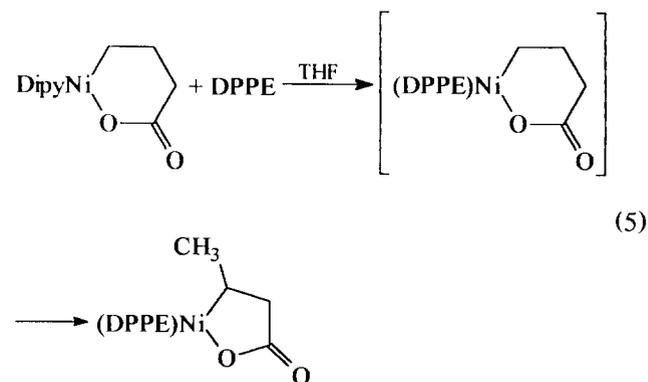
### 2.1. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})_2$ (I) aus $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (II) und CO<sub>2</sub>

Die Synthese von I gelingt durch stöchiometrische Umsetzung von II mit Kohlendioxid in Toluol im Molverhältnis 1:2 (Gl. 4) in guter Ausbeute.



Die elementaranalytisch charakterisierte, feinkristalline, schwach paramagnetische, graubraune Substanz ist luft- und hydrolyseempfindlich und weist eine im Erwartungsbereich für Carboxylatgruppen liegende IR-Bande,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$ , relativ niedriger Wellenzahl auf. Bei Neutralkomplexen des Nickel(II) mit einem Oxametallacyclohexanon- bzw. -hexanon-Ring findet man die  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  im Bereich von etwa 1615–1660  $\text{cm}^{-1}$  [12,15]. Wird aber zur THF-Lösung von z.B.  $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}) \text{MnI}_2$  hinzugefügt, so findet man die vor der Mangansalzzugabe bei 1662  $\text{cm}^{-1}$  liegende  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung dann bei 1564  $\text{cm}^{-1}$ , was auf eine koordinative Wechselwirkung des Mn(II)-Ions mit der Carboxylatgruppe zurückzuführen ist [12]. Die in I bathochrom verschobene IR-Bande der Carboxylatgruppe mit  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$  ist somit ein Indiz dafür, daß auch die Lithium-Kationen mit den Carboxylatgruppen in koordinativer Beziehung stehen. An dieser Stelle sei angemerkt, daß die Umsetzung von II mit CO<sub>2</sub> im Überschuß in Diethylether bei tiefen Temperaturen ein Reaktionsprodukt ergibt, dessen Acidolyse zu einem Carbonsäuregemisch führt, in dem als Hauptkomponenten Adipinsäure und Valeriansäure nachweisbar sind [21].

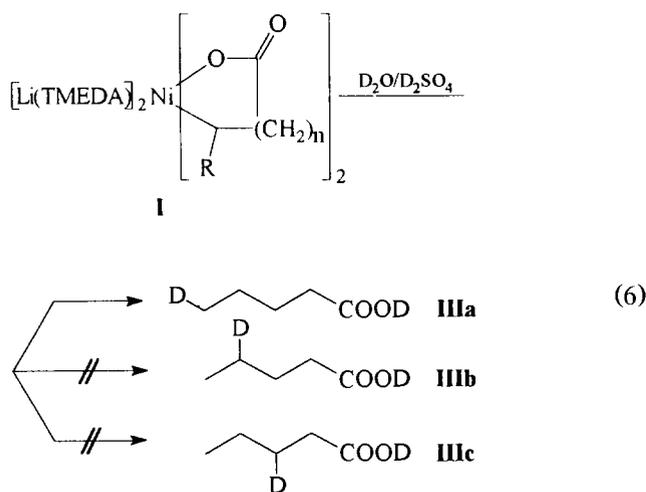
Wie Yamamoto et al. fanden, neigen Oxanickelacyclohexanon-Komplexe in Abhängigkeit von der Natur des Liganden zur Ringverengung (Gl. 5) [22].



(DPPE = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)

Im Ausgangskomplex mit Dipy als Liganden findet aber interessanterweise diese Ringkontraktion nicht statt.

In diesem Zusammenhang interessierte uns, ob auch **I** einer solchen Isomerisierungsreaktion unterliegt. Je nach Ausmaß und Art der Isomerisierung waren nach Deuterolyse dieses Komplexes mit einem  $D_2SO_4/D_2O$ -Gemisch in unterschiedlicher Menge prinzipiell drei isomere Deuterovaleriansäuren zu erwarten (Gl. 6).



(R = H, n = 3; R = CH<sub>3</sub>, n = 2; R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, n = 1)

Mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie konnte im Deuterolysat von **I** nur **IIIa** nachgewiesen werden, d.h., nur das bei 13,3 ppm liegende Signal, das dem C(5)-Atom der *n*-Valeriansäure zuzuordnen ist, spaltet zu einem Triplett auf. Die entsprechende Kopplungskonstante beträgt 19.2 Hz und liegt damit im Bereich der <sup>13</sup>C-D-Kopplungskonstanten monodeuterierter Methylgruppen.

Im organischen Protolyseprodukt von **I** konnten nach Veresterung mit Diazomethan gaschromatographisch über 90% Valeriansäure- und etwa 5% Pent-4-ensäuremethylester nachgewiesen werden. In geringen Mengen waren auch der Methylester der Adipinsäure sowie der Dimethylester der Decandisäure nachweisbar.

## 2.2. Umsetzung von $[Li(TMEDA)]_2Ni(CH_2CH_2CH_2-CH_2C(O)O)_2$ mit $CH_3I$ (**IV**) und einem $C_{22}$ -Steroidiodid (**V**)

Die Deuterolyseexperimente zeigten, daß **I** überwiegend unverzweigte Valeriansäurebausteine enthält. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob **I** im Sinne einer Kreuzkupplung mit Organylhalogeniden reagiert, wie dies zuvor an Verbindungen des Typs  $LigNi[(CH_2)_mC(O)O]$  ( $m = 2, 3$ ) gezeigt worden war

[11–14]. Als erstes Elektrophil wurde Methyljodid mit **I** in Toluol zwischen  $-20^\circ C$  und  $0^\circ C$  umgesetzt. Nach ca. zwei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand unter schonenden Bedingungen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das nach Extraktion mit Ether und Entfernung des Extraktionsmittels verbleibende Produkt enthielt über 60% Capronsäure und ca. 40% C<sub>5</sub>-Säuren, überwiegend Valeriansäure sowie etwas Pent-4-ensäure. Dies zeigt, daß zumindest mit Methyljodid unter milden Bedingungen und kurzen Reaktionszeiten eine recht gute Ausbeute am entsprechenden Kreuzkupplungsprodukt Capronsäure erzielt werden kann.

Ob die in **I** vorliegenden Ni–C–σ-Bindungen geeignet sind, auch mit komplizierter gebauten, sterisch aufwendigeren, zusätzliche funktionelle Gruppen enthaltenden Organyljodiden in gewünschter Weise zu reagieren, sollten vororientierende Untersuchungen unter Einsatz von (20S)-3β-tert-Butyldimethylsilyloxy-20-iodomethyl-1,5-pregnadien **V** zeigen. Hierzu wurde in Toluol aus **II** und CO<sub>2</sub> in situ **I** dargestellt und im gleichen Kohlenwasserstoff gelöstes **V** bei  $-20^\circ C$  zugegeben. Nach Erwärmung auf  $0^\circ C$  und fünfständiger Reaktion wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, die organischen Produkte mit Ether extrahiert und mit Diazomethan behandelt, um entstandene Carbonsäuren zu verestern. Die anschließende Trennung der Komponenten des Produktgemisches erfolgte säulenchromatographisch. Dabei konnten drei Substanzen isoliert werden. Ihre Charakterisierung erfolgte mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektroskopie. Eine der drei Verbindungen konnte als Methylester der C<sub>27</sub>-Steroidcarbonsäure identifiziert werden (Abb. 1).

Die beiden anderen Substanzen erwiesen sich als das Δ<sup>20,22</sup>-Olefin **VII** und dessen Hydrierungsprodukt **VIII** (Abb. 2).

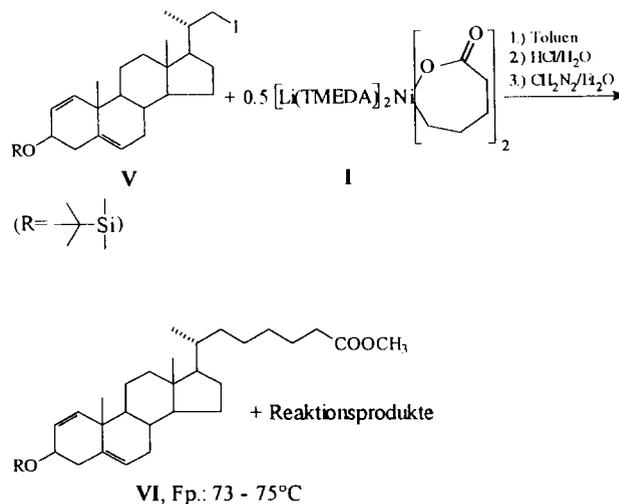


Abb. 1. Kreuzkupplung von **I** mit **V** zu (20S)-3β-tert-Butyldimethylsilyloxychole-1,5-dien-26-methylcarboxylat.

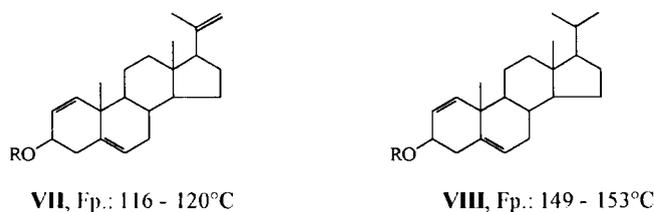


Abb. 2. Nebenprodukte der Kreuzkupplungsreaktion von I mit V.

Der gegenüber der Ausgangsverbindung V um eine unverzweigte C<sub>5</sub>-Kette verlängerte Steroidcarbonsäuremethylester VI (Ausb.: 20%) ist von Interesse als Zwischenprodukt beim Aufbau von synthetischen Vitamin-D<sub>3</sub>-Metaboliten, für die sich in den letzten Jahren neue therapeutische Anwendungsgebiete eröffneten [23,24]. Unter den angewandten sehr milden, nicht optimierten Reaktionsbedingungen werden offenbar Alkylsilylethergruppierungen und allylische Doppelbindungen toleriert. Ob unter veränderten Reaktionsbedingungen die Bildung von VII und VIII, die in einer Ausbeute von 16% bzw. 20% anfielen, zugunsten von VI verringert werden kann, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

### 3. Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Typ AC 200 F (<sup>1</sup>H: 200 MHz; <sup>13</sup>C: 50 MHz). Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurden ein Gaschromatograph der Firma Chromatron Berlin des Typs GC-HF 18.3 sowie ein Gerät der Firma Chrompack des Typs CP 9000 verwendet. Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten unter Einsatz einer 80 cm langen Säule, die einen Durchmesser von 2.5 cm aufwies und mit Florisil der Firma Merck-Schuchardt gefüllt war. Die IR-Spektren wurden mit einem Spekord M 80 des ehemaligen VEB Carl Zeiss Jena in Nujol-Suspension aufgenommen. Die Startverbindung wurde gemäß Ref. [25] hergestellt.

#### 3.1. Umsetzung von [Li(TMEDA)]<sub>2</sub>Ni(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (II) mit CO<sub>2</sub> im Molverhältnis 1 : 2

Zu 1.2 g (2.88 mmol) II in 50 ml Toluol werden unter Schütteln bei -60°C 138 ml (5.74 mmol) CO<sub>2</sub> gegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch langsam auf -20°C erwärmt. Der entstandene Niederschlag wird auf einer Fritte gesammelt und im Vakuum getrocknet. Die feinkristalline, graubraune, schwach paramagnetische Substanz, [Li(TMEDA)]<sub>2</sub>Ni(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O)<sub>2</sub>, ist hydrolyse- und luftempfind-

lich und löst sich nur gering in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ether.

Ausbeute: 1.31 g (= 90% d.Th.) Anal. gef.: Ni 11,2; Valeriansäure 38 (GC); TMEDA 43 (GC). C<sub>22</sub>H<sub>48</sub>Li<sub>2</sub>NiN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (505.09 g mol<sup>-1</sup>) ber.: Ni 11.62; Valeriansäure 40.44; TMEDA 45.99%; χ<sub>g</sub> = 1.30 · 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> (29°C); T<sub>Z</sub> = 150°C.

#### 3.2. Deuterolyse von [Li(TMEDA)]<sub>2</sub>Ni(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>C(O)O)<sub>2</sub> (I)

Etwa 1 g I wird bei 0°C mit 5 ml D<sub>2</sub>O versetzt. Anschließend werden 2 ml 15%ige D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in D<sub>2</sub>O zugegeben und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die entstehende grüne Lösung wird mehrmals mit Ether extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man ca. 0.3 g eines C<sub>5</sub>-Carbonsäuregemisches. Die Säuren werden in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht. Als Standard dient Hexamethyldisiloxan (HMDS).

<sup>13</sup>C-NMR (DCCI): X<sup>δ</sup>CH<sub>2</sub>-<sup>γ</sup>CH<sub>2</sub>-<sup>β</sup>CH<sub>2</sub>-<sup>α</sup>CH<sub>2</sub>-COOX

X	<sup>α</sup> CH <sub>2</sub>	<sup>β</sup> CH <sub>2</sub>	<sup>γ</sup> CH <sub>2</sub>	<sup>δ</sup> CH <sub>2</sub> X	COOX
H	33,8	26,7	22,2	13,6	180,4
D	33,7	26,7	22,1	13,3 (t, <sup>1</sup> J( <sup>13</sup> C- <sup>2</sup> D)) = 19,2 Hz	179,9

#### 3.3. Umsetzung von [Li(TMEDA)]<sub>2</sub>Ni(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>C(O)O)<sub>2</sub> (I) mit CH<sub>3</sub>I

Zu einer Suspension von 1.31 g I (2.59 mmol) in 50 ml Toluol werden bei -20°C unter Rühren 0.36 ml Methyljodid (5.78 mmol) gegeben. Nach 1 Std. wird das Toluol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird bei 0°C mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Die grüne Lösung wird mehrmals mit Ether extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man ca. 0.5 g eines Carbonsäuregemisches. Die gaschromatographische Untersuchung ergibt, daß es aus 60% CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH, 35% CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-COOH und ca. 5% CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH besteht.

#### 3.4. Umsetzung von [Li(TMEDA)]<sub>2</sub>Ni(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>C(O)O)<sub>2</sub> (I) mit (20S)-3β-tert-Butyldimethylsiloxy-20-iodomethyl-1,5-pregnadien (V)

Zu einer Lösung von 0.196 g (0.469 mmol) II in 50 ml Toluol werden bei -30°C unter Rühren 21 ml CO<sub>2</sub>-Gas (0,937 mmol) eingeleitet. Nach einer Stunde fügt man bei -20°C langsam 0.52 g (0.938 mmol) des Steroidiodids V in 20 ml Toluol zu. Nach drei Stunden wird auf 0°C erwärmt und weitere 5 Std. gerührt. Nach Zugabe von 2 ml H<sub>2</sub>O wird bis zur Trockne eingengt, zum Rückstand verdünnte HCl gegeben und mit Chloroform viermal extrahiert. Nach Entfernung des

Extraktionsmittels wird das organische Produkt in 20 ml Methanol aufgenommen, und die Carbonsäuren werden mittels Diazomethan in Ether verestert. Nach Einengen der Lösung bis zur Trockne löst man den Rückstand in *n*-Hexan und trennt die Komponenten säulenchromatographisch mit Hilfe einer Florisilsäule. Mit *n*-Hexan erhält man zwei Fraktionen, die die Substanzen VII und VIII enthalten. Substanz VI wird nachfolgend mit Toluol eluiert. Alle drei Substanzen werden aus einem Gemisch von CH<sub>3</sub>OH/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert.

Substanz VI: weiße Kristalle, *F*<sub>p</sub> = 73–75°C (0.102 g = 20% d.Th.); C<sub>34</sub>H<sub>58</sub>SiO<sub>3</sub>; M = 542.86 g mol<sup>-1</sup>; MS: M<sup>+</sup> = 542 (Basispeak 485) <sup>1</sup>H-NMR(DCCl<sub>3</sub>): 0.08 (6H, s, Si-CH<sub>3</sub>); 0.68 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>); 0.89 (9H, s, tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 1.08 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>); 3.62 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); 4.18 (1H, m, 3α-CH); 5.35 (1H, m, 6-CH); 5.58 (2H, Allylsystem, 1-CH=, 2-CH=).

Substanz VII: weiße Kristalle, *F*<sub>p</sub> = 116–120°C (0.064 g = 16% d.Th.); C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>SiO; M = 426.74 g mol<sup>-1</sup>; (MS: M<sup>+</sup> = 426, (Basispeak 369) <sup>1</sup>H-NMR (DCCl<sub>3</sub>): 0.08 (6H, s, Si-CH<sub>3</sub>); 0.58 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>); 0.88 (9H, s, tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 1.07 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>); 1.73 (3H, s, 21-CH<sub>3</sub>); 4.20 (1H, m, 3α-CH); 4.75 (2H, d, 22-H<sub>2</sub>C=); 5.37 (1H, m, 6-CH); 5.58 (2H, Allylsystem, 1-CH=, 2-CH=).

Substanz VIII: weiße Kristalle, *F*<sub>p</sub> = 149–153°C (0.080 g = 20% d.Th.); C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>SiO; M = 428.75 g mol<sup>-1</sup>; MS: M<sup>+</sup> = 428, (Basispeak 371) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0.08 (6H, s, Si-CH<sub>3</sub>); 0.68 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>); 0.82 (3H, d, *J* = 7 Hz, 21-CH<sub>3</sub>); 0.89 (9H, s, tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 0.92 (3H, d, *J* = 7 Hz, 22-CH<sub>3</sub>); 1.07 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>); 4.20 (1H, m, 3α-CH); 5.37 (1H, m, 6-CH); 5.58 (2H, Allylsystem, 1-CH=, 2-CH=).

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Buna AG für die finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. B. Schönecker danken wir für die Überlassung des Steroidausgangsmaterials, Herrn Dr. B. Undeutsch für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. W. Poppitz für die massenspektroskopischen und gaschromatographischen Untersuchungen.

## Literatur

- [1] H.-O. Fröhlich, B. Kosan, B. Undeutsch und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 1.
- [2] R.J. Puddephatt, *Comments Inorg. Chem.*, 2 (1982) 69.
- [3] A. Stockis und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2952.
- [4] Y. Inoue, Y. Sasaki und H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51 (1978) 2375.
- [5] R.H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 1.
- [6] H.-O. Fröhlich und A. Göbel, *Z. anorg. allg. Chem.*, 577 (1989) 115.
- [7] H. Schreer, A. Göbel, H.-O. Fröhlich, E. Anton und V. Griehl, *DD-Pat. 289760 A5*, (einger. 04.12.1989).
- [8] H. Schreer, A. Göbel, H.-O. Fröhlich, V. Griehl und E. Anton, *DD-Pat. 289761 A5*, (einger. 04.12.1989).
- [9] U. Böbneck, A. Göbel, H.-O. Fröhlich, V. Griehl und E. Anton, *DD Pat. 289759 A5*, (einger. 04.12.1989).
- [10] H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203.
- [11] B. Schönecker, D. Walther, R. Fischer, B. Nestler, G. Bräunlich, H. Eibisch und P. Droscher, *Tetrah. Lett.*, 31 (1990) 1257.
- [12] R. Fischer, D. Walther, G. Bräunlich, B. Undeutsch, W. Ludwig und H. Bandmann, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 395.
- [13] R. Fischer, D. Walther, R. Kempe, J. Sieler und B. Schönecker, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 131.
- [14] R. Fischer, B. Schönecker und D. Walther, *Synthesis* (1993) 1267.
- [15] E. Uhlig, G. Fehske und B. Nestler, *Z. anorg. allg. Chem.*, 465 (1980) 141.
- [16] M. Döring, D. Kosemund, W. Uhlig und H. Görls, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 615 (1993) 1512.
- [17] T. Yamamoto, K. Igarashi, J. Ishizu und A. Yamamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1979) 554.
- [18] T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya und A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7448.
- [19] K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1983) 115.
- [20] E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, J.M. Marin, A. Monge, M. Paneque, M.L. Poveda und C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2883.
- [21] G. Richter, *Diplomarbeit*, Jena, 1988.
- [22] T. Yamamoto, K. Sano und A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1092.
- [23] N. Ikewa, *Medicinal Res. Rev.*, 7 (1987) 333.
- [24] M.J. Calverley, L. Binderup und E.T. Binderup, *WO 89/10351* (02.11.1989).
- [25] H.-O. Fröhlich, B. Hipler und B. Hofmann, *J. Organomet. Chem.*, 430 (1992) 133.