

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden

LXXI *. Carbonyl-cyclopentadienyl-Eisen-, Ruthenium- und Wolfram-Komplexe von 1-Thioglucose

Yuanlin Zhou und Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Dezember 1993)

Abstract

The complexes $\text{Cp}(\text{OC})(\text{L})\text{FeSR}$ [$\text{L} = \text{CO}, \text{P}(\text{OPh})_3$], $\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}$, $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{L})\text{RuSR}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}$), $\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{RuSR}$, $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{WSR}$ ($\text{R} = 2,3,4,6\text{-tetra-O-acetyl-1-thio-}\beta\text{-D-glucopyranosate-S}$) have been obtained from the sodium salt of acetate-protected thioglucose and the cationic Lewis acids $[\text{Cp}(\text{L})_2\text{M}]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) and $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}]^+$, respectively, and were characterized by spectroscopic methods (IR, NMR).

Zusammenfassung

Die Komplexe $\text{Cp}(\text{OC})(\text{L})\text{FeSR}$ [$\text{L} = \text{CO}, \text{P}(\text{OPh})_3$], $\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}$, $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{L})\text{RuSR}$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}$), $\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{RuSR}$, $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{WSR}$ ($\text{R} = 2,3,4,6\text{-tetra-O-acetyl-1-thio-}\beta\text{-D-glucopyranosate-S}$) wurden durch Umsetzung des Natrium-Salzes der Acetat-geschützten Thioglucose mit den kationischen Lewis-Säuren $[\text{Cp}(\text{L})_2\text{M}]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) bzw. $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}]^+$ erhalten und spektroskopisch (IR, NMR) charakterisiert.

Key words: Tungsten; Iron; Ruthenium; Thioglucose; Carbonyl; Cyclopentadienyl

1. Einleitung

Komplexe von Thiomonosacchariden finden wegen ihrer antiinflammatorischen Wirkung Interesse [2]. In Fortsetzung unserer Arbeiten über Komplexe mit dem Anion von Tetraacetylthioglucose [3] und der entsprechenden 1-Selenoglucose [4*] berichten wir im folgenden über einige metallorganische Verbindungen mit Thioglucose. Eisen-, Ruthenium- und Wolfram-Komplexe des Typs CpL_2FeSR [5], CpL_2RuSR und CpL_3WSR [6,7] mit Thiolato-Liganden wurden eingehend untersucht.

1.1. Synthese der Komplexe 1–8

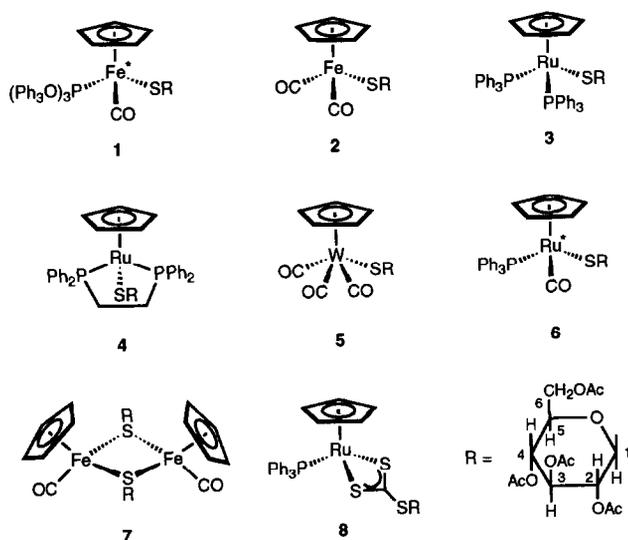
Die Thiolato-Komplexe 1–5 wurden durch Umsetzung des Natriumsalzes von 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-thio- β -D-glucopyranose mit $[\text{CpL}(\text{OC})\text{Fe}(\text{THF})]^+$ [8], CpL_2RuCl ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $2\text{L} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) und AgBF_4 bzw. $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{WBF}_3$ [9] erhalten (Schema 1).

Die Reaktion von 3 mit CO (1 bar) in THF liefert den Komplex 6 mit "asymmetrischem" Ruthenium-Atom (vergl. 6d). Der thiolatoverbrückte Komplex 7 entsteht durch Erhitzen von 2 in Benzol. In die Ru-S-Bindung von 3 läßt sich CS_2 unter Bildung von 8 inserieren, wie auch mit anderen Thiolato-Komplexen beobachtet wurde [6e].

In den IR-Spektren von 1, 2, 5 und 6 sind die νCO -Banden (vgl. Experimentellen Teil) charakteristisch. Das IR-Spektrum von 7 weist wie entsprechende

Correspondence to: Prof. Dr. W. Beck.

* LXX. Mitteilung siehe Lit. 1.



Schema 1.

Komplexe des Typs $[\text{Cp}(\text{OC})\text{Fe}(\mu\text{-SR})_2]$ [10] zwei CO Absorptionen auf. Bei Komplexen des Typs $[\text{C}_p(\text{L})\text{MSR}]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) [10] sind verschiedene Isomere möglich (cis und trans, sowie syn und anti Stellung von R). In THF-Lösung von **7** fehlt die νCO -Bande bei 1938 cm^{-1} . Auch in den NMR-Spektren erscheint nur ein Signal für den Cp-Liganden; *d.h.* in Lösung von **7** tritt nur ein Isomer auf.

Wie erwartet wird in den NMR-Spektren der Komplexe **1** und **6** mit asymmetrischen Metallatomen ein doppelter Signalsatz gefunden, da hier Diastereomere auftreten. (**1**: d.r. = 3:2; **6**: d.r. = 3:1). Das Signal des 1-H-Atoms der Pyranose ist bei den Komplexen **3**, **5** und **7** stark zu hohem Feld verschoben.

2. Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ [11], $\text{CpFe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{I}$ [12], $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ [9], $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ [13], $\text{CpRu}(\text{dppe})\text{Cl}$ [14], 1-Thio-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose [15] wurden, wie in der Literatur beschrieben, dargestellt. Die Reaktionen wurden in Schlenkrohren unter Schutzgas (N_2 oder Ar) ausgeführt.

1: 0.293 g (0.50 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3]\text{I}$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und 0.117 g (0.60 mmol) AgBF_4 zugegeben. Nach 10 min Rühren wird der ungelöste Rückstand abzentrifugiert. Die rote Lösung wird mit 0.378 g (1.00 mmol) Natrium-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-thioglucopyranosid versetzt. Nach 1 h Reaktionszeit wird der ungelöste Rückstand abzentrifugiert und die klare, orangerote Lösung im Vakuum auf 1.5 ml eingengt und durch Säulenchromatographie an Al_2O_3

(neutral) mit THF als Eluens gereinigt. Entfernen des THF liefert **1** als orangerotes Pulver.

Ausbeute: 370 mg (90%). (Gef.: C, 55.52; H, 5.02; S, 3.39. $\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{FeO}_{13}\text{PS}$ ber.: C, 55.48; H, 4.76; S, 3.90%. Molmasse 822.6).

IR (Nujol, cm^{-1}): 1963s (CO), 1752s (COCH_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.64–5.16 (m, 7H, H-1, 2, 3, 4, 5, 6, 6') 4.16, 4.26 (s, 5H, $2 \times \text{Cp}$), 1.96, 2.00, 2.01, 2.03, 2.05, 2.06, 2.10, 2.14 (s, $2 \times 12\text{H}$, OAc). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 20.97, 20.95, 20.81, 20.70, 20.61, 20.54, 20.51 (COCH_3), 62.95–76.10 (Zucker), 83.02 d, 82.79 d, (Cp , $J_{\text{PC}} = 1.8\text{ Hz}$), 170.68, 170.63, 170.47, 170.38, 169.63, 169.51, 169.44, 169.33 (COCH_3).

2: Zu einer Lösung von 0.310 g (1.00 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ in 10 ml CH_2Cl_2 werden 0.234 g (1.20 mmol) AgBF_4 zugegeben. Nach 10 min Rühren wird AgI abzentrifugiert. Zu der roten Lösung werden 0.756 g (2.00 mmol) Natrium-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-thioglucopyranosid gegeben. Nach 1 h Reaktionszeit wird der ungelöste Rückstand abzentrifugiert und die Lösung auf eine Chromatographiesäule (Al_2O_3 , neutral, Ether) aufgebracht. Mit Ether eluiert man einen rotbraunen Vorlauf, der verworfen wird. Nun wäscht man mit THF die rosarote Hauptfraktion von der Säule. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man **2** als rosafarbenes Pulver.

Ausbeute: 486 mg (90%). (Gef.: C, 46.55; H, 4.57; S 5.65. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{FeO}_{11}\text{S}$ ber.: C, 46.68; H, 4.48; S, 5.93%. Molmasse 540.3).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2021s, 1978s (CO), 1755s (COCH_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 4.06 (d, $J_{1,2} = 9.7\text{ Hz}$; 1 H, H-1), 4.91 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 9.7\text{ Hz}$, 1 H, H-2), 5.14 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 9.7\text{ Hz}$, 1 H, H-3), 5.02 (m, 1 H, H-4), 3.64 (m, 1 H, H-5), 4.15 (m, 2 H, H-6, 6'), 5.01 (s, 5 H, Cp), 1.99 (s, 3 H, OAc), 2.02 (s, 3 H, OAc), 2.06 (s, 3 H, OAc), 2.08 (s, 3 H, OAc).

3 und **4**: Beispiel: Zu einer Suspension von 0.363 g (0.50 mmol) $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ in THF werden 0.117 g (0.60 mmol) AgBF_4 gegeben und anschließend wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. AgCl wird abzentrifugiert und man erhält eine klare, orangerote Lösung, zu der 0.378 g (1.00 mmol) Natrium-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-thioglucopyranosid gegeben werden. Nach 2 h Reaktionszeit wird der ungelöste Rückstand abzentrifugiert und die Lösung auf 1.5 ml eingengt und durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral) mit THF gereinigt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man **3** als orangegelbes Pulver.

3: Ausbeute: 474 mg (90%). (Gef.: C, 62.22; H, 5.41; S, 2.46. $\text{C}_{55}\text{H}_{54}\text{O}_9\text{P}_2\text{RuS}$ ber.: C, 62.68; H, 5.16; S, 3.04%. Molmasse 1054.1).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.96 (d, $J_{1,2} = 9.5\text{ Hz}$, 1 H, H-1), 5.48 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 9.5\text{ Hz}$, 1 H, H-3), 5.34 (dd, $J_{4,3} = J_{4,5} = 9.5\text{ Hz}$, 1 H, H-4), 5.19 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 9.5$

Hz, 1 H, H-2), 4.29, 4.40 (m, 2 H, H-6, 6'), 3.52 (m, 1 H, H-5), 1.69, 1.73, 1.75, 1.79 (4s, 12 H, OAc), 4.43 (s, 5 H, Cp), 6.91–7.58 (m, C₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 75.46, 75.15, 75.10, 70.37, 64.18, 65.85 (Zucker), 170.15, 170.12, 169.26, 168.73 (COCH₃), 20.87, 20.70, 20.52, 20.48 (COCH₃), 83.37 (d, $J_{(P-C)} = 1.9$ Hz, Cp)

4: Gelbes Pulver, Ausbeute: 431 mg (93%). (Gef.: C, 57.69; H, 5.27; S, 3.78. C₄₅H₄₈O₉P₂RuS ber.: C, 58.24; H, 5.21; S, 3.46%. Molmasse 928.0).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 4.56 (d, $J_{1,2} = 9.5$ Hz, 1 H, H-1), 4.97 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 9.5$ Hz, 1 H, H-2), 5.19 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 9.5$ Hz, 1 H, H-3), 5.10 (dd, $J_{4,3} = J_{4,5} = 9.5$ Hz, 1 H, H-4), 4.26 (dd, $J_{6,5} = 4.9$ Hz, $J_{6,6'} = 12.5$ Hz, 1 H, H-6), 4.12 (dd, $J_{6',5} = 2.2$ Hz, $J_{6,6'} = 12.5$ Hz, 1 H, H-6'), 3.72 (dddd, $J_{5,4} = 9.5$ Hz, $J_{5,6'} = 2.2$ Hz, $J_{5,6} = 4.9$ Hz, 1 H, H-5), 2.09, 2.08, 2.04, 2.02, 2.01 (s, 12 H, OAc), 4.53 (s, 5H, Cp), 7.24–7.90 (m, C₆H₅), 2.38, 2.63 (m, PCH₂CH₂P).

5: 0.334 g (1.00 mmol) CpW(CO)₃H werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst auf –40°C abgekühlt und mit 0.33 g (1.00 mmol) Ph₃CBF₄ versetzt. Nach 10 min Rühren werden 0.756 g (2.00 mmol) Natrium-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-thioglucopyranosid zugegeben. Die purpurrote Lösung wird sofort rot. Man erwärmt langsam innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur, zentrifugiert den Rückstand ab und entfernt dann das Lösungsmittel *im Vakuum*. Der Rückstand wird auf eine Chromatographiesäule (Al₂O₃, neutral, CH₂Cl₂/Hexan (1:1)) aufgebracht. Mit CH₂Cl₂/Hexan (1:1) eluiert man einen roten Vorlauf, der verworfen wird. Nun wäscht man mit THF die orangegelbe Hauptfraktion von der Säule. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 5 als orangegelbes Pulver.

Ausbeute: 660 mg (95%). (Gef.: C, 37.93; H, 3.68; S, 4.93. C₂₂H₂₄O₁₂SW ber.: C, 37.94; H, 3.47; S, 4.60%. Molmasse 696.4).

IR (Nujol, cm⁻¹): 2030s, 1943s (CO); 1753s (COCH₃). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 4.27 (d, $J_{1,2} = 9.8$ Hz, 1 H, H-1), 4.96 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 9.8$ Hz, 1 H, H-2), 5.17 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 9.8$ Hz, 1 H, H-3), 5.03 (dd, $J_{4,3} = J_{4,5} = 9.8$ Hz, 1 H, H-4), 3.67 (dddd, $J_{5,4} = 9.8$ Hz, $J_{5,6} = 1.9$ Hz, $J_{5,6'} = 5.8$ Hz, 1 H, H-5), 4.10 (dd, $J_{6',5} = 1.9$ Hz, $J_{6,6'} = 12.1$ Hz, 1 H, H-6'), 4.32 (dd, $J_{6,5} = 5.8$ Hz, $J_{6,6'} = 12.1$ Hz, 1 H, H-6), 1.99 (s, 3 H, OAc), 2.04 (s, 3 H, OAc), 2.06 (s, 3 H, OAc), 2.11 (s, 3 H, OAc), 5.70 (s, 5 H, C₅H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 76.60, 75.74, 74.04, 73.89, 68.93, 62.69 (Zucker), 170.47, 170.27, 169.68, 169.56 (COCH₃), 20.92, 20.88, 20.66, 20.64 (COCH₃), 224.79, 213.83, 213.33 (C=O), 93.75 (Cp).

6: 0.316 g (0.30 mmol) der Verbindung 3 werden in 20 ml THF gelöst und 2 h unter CO-Atmosphäre (1 bar) bei Raumtemperatur gerührt. Die entstehende hellgelbe Lösung wird auf 1.5 ml eingengt und auf eine Chromatographiesäure (Al₂O₃, neutral, CH₂Cl₂/

Hexan (1:1)) aufgebracht. Mit CH₂Cl₂/Hexan (1:1) eluiert man PPh₃. Nun wäscht man mit THF die hellgelbe Hauptfraktion von der Säule. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 6 als hellgelbes Pulver.

Ausbeute: 229 mg (93%). (Gef.: C, 54.71; H, 5.08; S, 4.31. C₃₈H₃₉O₁₀PRuS ber.: C, 55.67; H, 4.80; S, 3.91%. Molmasse 819.8).

IR (Nujol, cm⁻¹): 1965s (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.61–5.14 (m, 7 H, H-1, 2, 3, 4, 5, 6, 6'), 1.90, 1.98, 2.01, 2.02, 2.03, 2.08, 2.11, 2.13 (12 H, OAc), 4.96, 4.99 (s, 5 H, 2 × Cp), 7.28–7.45 (m, C₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 87.37 (d, $J_{(P-C)} = 1.9$ Hz, Cp), 87.26 (d, $J_{(P-C)} = 1.9$ Hz, Cp), 204.91 (d, $J_{(P-C)} = 20.9$ Hz, CO), 204.55 (d, $J_{(P-C)} = 20.9$ Hz, CO). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ 50.7, 52.0.

7: 0.270 g (0.50 mmol) von 2 werden in 10 ml Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die braune Lösung wird auf 1.5 ml eingengt. Der Rückstand wird auf eine Chromatographiesäule (Al₂O₃, neutral) aufgebracht und mit THF eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird mit Ether mehrmals gewaschen und man erhält 7 als braunes Pulver.

Ausbeute: 218 mg (85%). (Gef.: C, 46.82; H, 4.90; S, 5.87. C₄₀H₄₈Fe₂O₂₀S₂ ber.: C, 46.89; H, 4.72; S, 6.26%. Molmasse 1024.6).

IR (Nujol, cm⁻¹): 1954s (CO), 1938s (CO), 1752s (COCH₃). IR (THF, cm⁻¹): 1957s (CO), 1758s (COCH₃). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.29 (d, $J_{1,2} = 9.7$ Hz; 1 H, H-1), 3.78 (dd, $J_{2,1} = J_{2,3} = 9.7$ Hz, 1 H, H-2), 5.12 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 9.7$ Hz, 1 H, H-3), 5.02 (dd, $J_{4,3} = J_{4,5} = 9.7$ Hz, 1 H, H-4), 3.42 (m, 1 H, H-5), 4.47 (m, 1 H, H-6), 4.26 (m, 1 H, H-6'), 4.33 (s, 5 H, Cp) 1.91 (s, 3H, OAc), 1.98 (s, 3 H, OAc), 2.02 (s, 3 H, OAc), 2.09 (s, 3 H, OAc). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 75.98, 74.24, 72.33, 68.25, 65.76, 61.54 (Zucker), 170.80, 170.12, 169.46, 169.25 (COCH₃), 21.01, 20.70, 20.62, 20.56 (COCH₃), 224.21 (C≡O), 80.36 (Cp).

8: Zu einer Lösung von 0.316 g (0.30 mmol) von 3 in 45 ml Toluol werden 20 ml CS₂ gegeben und es wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrote Lösung wird *im Vakuum* abgezogen und der Rückstand auf eine Chromatographiesäule (Al₂O₃, neutral, CH₂Cl₂/Hexan (1:1)) aufgebracht. Mit CH₂Cl₂/Hexan (1:1) eluiert man PPh₃. Nun wäscht man mit THF die dunkelrote Hauptfraktion von der Säule. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 8 als dunkelrotes Pulver.

Ausbeute: 227 mg (87%). (Gef.: C, 51.17; H, 4.67; S, 11.61. C₃₈H₃₉O₉PRuS₃ ber.: C, 52.58; H, 4.53; S, 11.81%. Molmasse 868.0).

IR (Nujol, cm⁻¹): 953m (CS₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 5.00–5.28 (m, 4 H, H-1, 2, 3, 4), 3.71 (m, 1 H, H-5), 3.97 (dd, $J = 1.9$ Hz, $J = 12.2$ Hz, 1 H, H-6'), 4.18 (dd, $J = 4.9$ Hz, $J = 12.2$ Hz, 1 H, H-6), 1.93, 1.99, 2.03,

2.01, 2.00, 2.04 (12 H, OAc), 4.45 (s, 5 H, Cp), 7.28–7.45 (m, C₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 75.69–61.68 (Zucker), 170.54, 170.00, 169.53, 169.27 (COCH₃), 20.57, 20.53, 20.49, 20.43 (COCH₃), 83.12 (Cp), 220.81 (d, J_(P-C) = 8.5 Hz, –S₂CS).

Dank

Y.Z. dankt der Regierung der Volksrepublik China für ein Stipendium. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Dr. Wolfgang Weigand, München, danken wir für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 K. Severin, K. Sünkel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 615.
- 2 K.C. Dash und H. Schmidbaur, In H. Sigel, (Ed.), *Metal Ions in Biological Systems* Bd. 14, S. 179, Marcel Dekker, New York 1982; S.J. Lippard (Ed.), *Platinum, Gold and Other Metal Chemotherapeutic Agents: Chemistry and Biochemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 1983 (ACS Symp. Ser. 209).
- 3 Y. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, 40 (1985) 1181.
- 4 * Th. Pill, W. Breu, H. Wagner und W. Beck, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 713. In dieser Veröffentlichung ist uns entgangen, daß (Et₃P)Au-Komplexe (Nr. 3) von Selenoglucose bereits früher in Patenten beschrieben wurde: R.F. Stockel und P.E. Dumas, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 58192893, US 82-347708; CA 100 (1984) 210345; US 87-4680286.
- 5 S.D. Killops und S.A.R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1260; G.R. Knox und A. Pryde, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 105; M.T. Ashby, J.H. Enemark und D.L. Lichtenberger, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 191.
- 6 (a) J. Amarasekera und T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3875; (b) P.M. Treichel, M.S. Schmidt und R.A. Crane, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 379; (c) W. Weigand, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 1333; (d) W.A. Schenk und T. Stur, *Z. Naturforsch.*, 45b (1990) 1495, und dort zit. Literatur; (e) A. Shaver, P.Y. Plouffe, P. Bird und E. Livingstone, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1826; (f) M. Schindehutte, P.H. van Rooyen und S. Lotz, *Organometallics*, 9 (1990) 293.
- 7 D.D. Watkins und T.A. George, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 71; D.J. Weinmann und H.B. Abrahamson, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2133; A. Shaver, B.S. Lum, P. Bird und K. Arnold, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1900; A. Shaver, B.S. Lump, P. Bird, E. Livingstone und M. Schweitzer, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1832, und dort zit. Literatur.
- 8 D.L. Reger und C.J. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 153 (1977); D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. McElligott, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 73.
- 9 W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 1214; W. Beck, K. Schloter, K. Sünkel und G. Urban, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 97.
- 10 G.R. Knox und A. Pryde, *J. Organomet. Chem.*, 18 (1969) 169; M. Ahmad, R. Bruce und G.R. Knox, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 1; M. Dekker, G.R. Knox und C.G. Robertson, *J. Organomet. Chem.*, 18 (1969) 161; M. Clare, H.A.O. Hill, C.E. Johnson und R. Richards, *Chem. Commun.*, (1970) 1376; J.A. de Beer, R.J. Haines und K. Greatrex, *Chem. Commun.*, (1972) 1094; R.E. Dessy, R. Kornmann, C. Smith und R. Haytor, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2001; R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 469; J. Cooke, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, 170 (1968); R.J. Haines, J.A. de Beer und R. Greatrex, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) 89; S.D. Killops und S.A.R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1260; A. Hörnig, C. Rietmann, U. Englert, T. Wagner und U. Kölle, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 2609.
- 11 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 38.
- 12 D.A. Brown, H.J. Lyons, A.R. Manning und J.M. Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 346.
- 13 U.I. Bruce und N.J. Windsor, *Aust. J. Chem.*, 30 (1977) 1601.
- 14 P.M. Treichel und D.A. Komar, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 14 (1984) 383.
- 15 D. Horton in *Methods in Carbohydr. Chem.*, Vol. II (1963) 433.