

Eine einfache Synthese von 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven-Derivaten

A Convenient Synthesis of 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene Derivatives

Michael J. Bayer und Walter Siebert

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Siebert. Fax: + 49 (0) 6221-545609.

E-mail: ci5@ix.urz.uni-heidelberg.de

Professor Wolfgang Beck zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **57 b**, 1125–1128 (2002); eingegangen am 21. Mai 2002

1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenes, *nido*-2,3,4,5-Tetracarbahexaborane,
nido-2,3,5-Tricarbahexaboranes

Reaction of 3,3-dimethyl-1-butyryllithium with boron trichloride followed by hydroboration with HBCl_2 leads to 1,1-bis(dichloroboryl)-3,3-dimethylbutene (**4a**). Halogen exchange with boron triiodide yields the corresponding tetraiodide **4b**, which undergoes a redox reaction with 3-hexyne to give the 1,3-dihydro-1,3-diborapentafulvene **3b**. Its 1,3-dimethyl derivative **3c** is less stable and rearranges to *nido*- C_4B_2 carboranes as well as to polymeric products. Hydroboration of **3c** with HBEt_3 results in the formation of the *nido*- C_3B_3 carborane **6c**. The reaction of **3c** with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ yields the 1,3-diborapentafulvene complex **7c**.

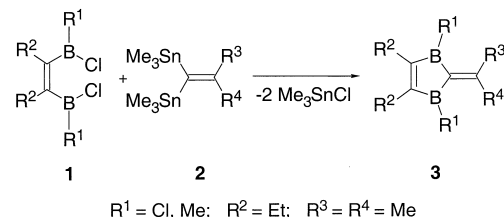
Einleitung

Durch Umsetzung von (*Z*)-Bis(dichloroboryl)-alkenen **1** [1] mit 1,1-Bis(trimethylstannyl)-2-methyl-1-propen (**2**) konnten wir verschiedene Derivate des 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvens **3** erhalten und ihre Eigenschaften untersuchen [2]. Nachteilig bei dieser Synthese ist jedoch die aufwendige Herstellung von **1** mit B_2Cl_4 und der Einsatz der toxischen Zinnorganylverbindung **2** [3]. Wir berichten hier über einen einfachen Zugang über das 1,1-Bis(dichloroboryl)ethen-Derivat **4a** zu unsymmetrischen 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen (**3**).

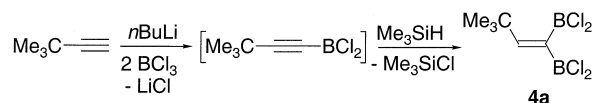
Ergebnisse und Diskussion

(a) *Synthese der 1,1-Diboryl-3,3-dimethyl-1-butene 4a,b und Ringschluß zum 1,3-Diid-1,3-dihydro-1,3-diborapentafulven 3b*

Zur Synthese von **4a** wird 3,3-Dimethyl-1-buten mit $n\text{BuLi}$ metalliert, danach erfolgt ein Metall/Bor-Austausch mit BCl_3 und anschließend die Hydroborierung mit *in situ* hergestelltem HBCl_2 [4]. Die Reaktionsfolge ergibt farbloses **4a** in 38-proz. Ausbeute, dessen ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale zeigt. Durch Vergleich mit den δ -Werten der Verbindungen *cis*-1,2-Bis(dichloroboryl)ethen ($\delta^{11}\text{B} = 54.0$ [5]) und 2,2,5,5-Tetramethyl-*cis*-3,4-bis(dichloroboryl)-

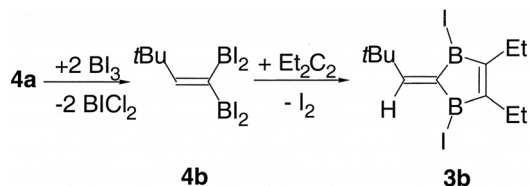


Schema 1.



Schema 2.

3-hexen ($\delta^{11}\text{B} = 56.8$ [6]) gelingt die Zuordnung des Signals bei $\delta = 59.7$ zu dem Boratom, das *cis*-ständig zur *tert*-Butylgruppe steht, das andere Boratom tritt bei $\delta = 52.3$ in Resonanz. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei $\delta = 1.17$ für die Methylenprotonen der *tert*-Butylgruppe und ein weiteres bei $\delta = 7.21$ für das olefinische Proton. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Signale für die *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 29.4$ (CCH_3) und 37.7 (CCH_3). Das Signal bei $\delta = 177.8$ wird dem olefinischen CH-Atom und das breite Signal bei 138 ppm dem B_2C -Atom zugeord-



Schema 3.

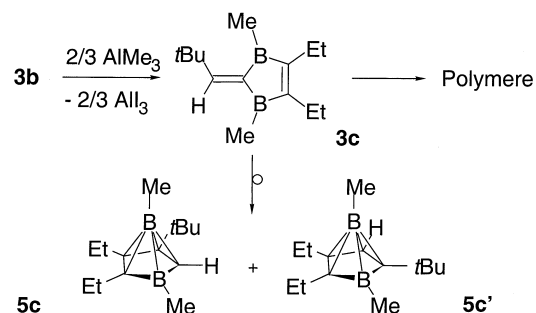
net. Im EI-Massenspektrum tritt der Molekülpeak bei $m/z = 244$ auf.

Ausgehend von **4a** verläuft die weitere Syntheseroute analog der 1,3-Diborolsynthese [7]. Chlor/Iod-Austausch mit BI_3 führt in 85-proz. Ausbeute zu schwach gelbem **4b**, das sich beim Aufbewahren durch Iodbildung langsam rötlich färbt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt wie für **4a** zwei Signale bei $\delta = 44.7$ und 37.1 . Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei $\delta = 1.25$ für die *tert*-Butylgruppe und bei $\delta = 7.06$ für das olefinische Proton. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden Signale für die *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 29.9$ und 38.3 beobachtet, das olefinische CH-Atom tritt bei $\delta = 176.6$ und das B_2C -Atom bei $\delta = 160$ in Resonanz. Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 612$ mit erwartetem Isotopenmuster.

Die Umsetzung von **4b** mit 3-Hexin liefert das unsymmetrische 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven **3b** in 73-proz. Ausbeute als gelbe Flüssigkeit, die sich unter Abspaltung von Iod dunkel färbt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei $\delta = 61.8$, im ^1H -NMR-Spektrum treten zwei Triplettts bei $\delta = 1.06, 1.07$ und zwei Quartetts bei $\delta = 2.49, 2.60$ für die Ethylgruppen auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ebenfalls ein doppelter Satz an Signalen für die Ethylgruppen bei $\delta = 13.6, 13.8$ und $24.0, 24.2$ zu sehen. Das B_2C -Atom ergibt ein breites Signal bei $\delta = 150$ und das olefinische HC-Atom ein Signal bei $\delta = 172.1$. Die BC-Kohlenstoffatome C4 und C5 zeigen jeweils ein breites Signal bei $\delta = 173$ und 184 .

(b) Darstellung und Eigenschaften von **3c**. Hydroborierung zum C_3B_3 -Carboran **6c** und Komplexbildung zu **7c**

Die Methylierung von **3b** führt infolge von Umlagerungen zu einem Produktgemisch. Aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum ist ersichtlich, dass neben **3c** ($\delta = 68.4$) auch nicht identifizierte Produkte ($\delta = 80$, breit) vorliegen und Umlagerungen in die C_4B_2 -Carborane **5c** und **5c'** ($\delta = 19.6, -43.8, -45.5$;

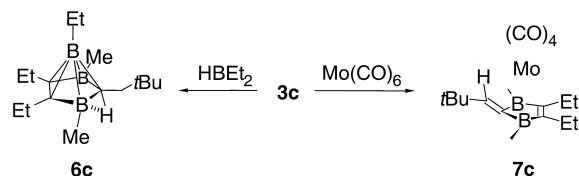


Schema 4.

Verhältnis der Signale 2:1:1) stattgefunden haben. Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen von C_4B_2 -Carboranen liefert das ^1H -NMR-Spektrum mit dem charakteristischen Hochfeldsignal bei $\delta = -0.53$ für die Methylgruppe des apicalen Boratoms. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist komplex und nicht interpretierbar. Im EI-Massenspektrum wird der Molekülpeak bei $m/z = 216$ für **3c** mit einer Intensität von 23% detektiert. Im Vergleich zu den bekannten 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen [2] findet neben einer Zersetzung die Umlagerung zu C_4B_2 -Carboranen schon bei Raumtemperatur statt. Während bei den symmetrischen, in 6,6'-Stellung methylsubstituierten 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvenen die C- CH_3 -Bindung gespalten werden muß, kann bei **3c** das olefinische Wasserstoffatom wesentlich leichter wandern. Selbst eine Lagerung bei -80°C bewirkt nach wenigen Stunden eine Zersetzung bzw. Umlagerung von **3c**, so dass eine Folgechemie mit dem Dimethyl-Derivat **3c** nur schwierig durchführbar ist.

Da symmetrische Dihydro-diborapentafulvene [2] für die Darstellung von *nido*- C_3B_3 -Carboranen geeignet sind [8], wurde **3c** mit $(\text{Et}_2\text{BH})_2$ umgesetzt. Das erhaltene Produktgemisch ließ sich weder kristallisieren noch destillieren, so dass keine NMR-Spektren von gereinigten Verbindungen erhalten werden konnten. Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein für $(\text{RC})_3(\text{BR})_3\text{H}$ -Carborane charakteristisches Signal einer 3z,2e CHB-Bindung bei $\delta = -1.13$ zu sehen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt neben einem breiten Signal bei $\delta = 80$ (Verunreinigung) zwei weitere Signale bei $\delta = 21.2$ und -37.3 , die den beiden basalen Boratomen und dem apicalen Boratom in **6c** zugeordnet werden. Im EI-Massenspektrum tritt der Molekülpeak $[\text{M}^+ - \text{H}]$ als Basispeak bei $m/z = 257$ auf.

Als Lewis-acider Ligand sollte **3c** gute Donor- und Akzeptoreigenschaften zur Bildung von Metall-



Schema 5.

komplexen besitzen. Zur Stabilisierung und strukturanalytischen Charakterisierung wurde **3c** mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ umgesetzt, wobei nach der säulenchromatischen Trennung ein gelbes Öl anfiel, das bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zum Teil auskristallisierte. Leider waren die Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von **7c** zeigt neben Verunreinigungen (s.o.) ein Signal bei $\delta = 36$, was mit literaturbekannten Verbindungen im Einklang steht [2]. Im EI-Massenspektrum tritt der Molekülpeak bei $m/z = 426$ auf.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen wurden ausgeheizt, die Lösungsmittel nach gängigen Methoden getrocknet und mit Inertgas gesättigt. – ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR: Bruker DRX 200 Spektrometer, $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ als externer Standard für die ^{11}B -NMR-Spektren. Als interner Standard diente bei den ^1H -NMR-Spektren das Signal des nicht vollständig deuterierten Anteils der verwendeten Lösungsmittel, bei den ^{13}C -NMR-Spektren das Signal der deuterierten Lösungsmittel, die auf die entsprechenden Literaturwerte kalibriert wurden. – MS: ZAB-2F VH Micromass CTD (EI) und Jeol MS Station JMS 700 (HR-EI).

1,1-Bis(dichlorboryl)-3,3-dimethyl-1-buten (**4a**)

Zu einer auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.2 mol $n\text{BuLi}$ in 230 ml Pentan werden 16.4 g (0.2 mol) 3,3-Dimethyl-1-buten gegeben. Man läßt auftauen und 2 h bei R. T. rühren. Anschließend wird die Suspension mit Hilfe einer Transferkanüle binnen 0.5 h zur Lösung von 47.3 g (0.4 mol) Bortrichlorid in 50 ml Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ getropft, wobei eine Gelbbraunfärbung auftritt. Es wird 1 h gerührt und dann innerhalb 40 min eine auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung von 14.8 g (0.2 mol) Trimethylsilan in 20 ml Pentan zugetropft. Nach langsamem Auftauen und 10 h Rühren bei R. T. wird entstandenes LiCl mit einer G4-Umkehrfritte abgetrennt und die flüchtigen Anteile werden im Vakuum entfernt. Die Destillation des ockerfarbenen Rückstands ergibt 18.5 g (37.7%) **4a** als farblose

Flüssigkeit. Sdp. $55\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ mbar}$ – ^1H -NMR (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.21 (s, 1 H, CH). – ^{11}B -NMR (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 59.7$ (s, 1 B), 52.3 (s, 1 B). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.4$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 138 ($\text{C}(\text{BCl}_2)_2$), 177.8 (CH). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 244 (2) [M^+], 229 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 208 (7) [$\text{M}^+ - \text{HCl}$], 193 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{HCl}$], 163 (6) [$\text{M}^+ - \text{BCl}_2$], 128 (46) [$\text{M}^+ - \text{BCl}_2 - \text{Cl}$], 113 (100) [$\text{M}^+ - \text{BCl}_2 - \text{Cl} - \text{CH}_3$], 92 (27) [$\text{M}^+ - \text{BCl}_2 - \text{Cl} - \text{HCl}$], 85 (28) [$\text{M}^+ - \text{BCl}_2 - \text{Cl} - \text{C}_3\text{H}_7$], 81 (21) [BCl_2^+], 57 (47) [C_4H_9^+], 43 (71) [C_3H_7^+], 36 (65) [HCl^+], 29 (25) [C_2H_5^+]. – HR-MS (EI): $m/z = 243.9763$ [M^+]; ber. für $^{12}\text{C}_6\text{ }^1\text{H}_{10}\text{ }^{11}\text{B}_2\text{ }^{35}\text{Cl}_4$: 243.9803 ($\Delta = 4.0\text{ mmu}$).

1,1-Bis(diiodoboryl)-3,3-dimethyl-1-buten (**4b**)

9.1 g (37 mmol) **4a** und 32.7 g (83.4 mmol) Bortriiodid werden ohne LM 1 h bei R. T. gerührt und anschließend wird langsam Vakuum angelegt. Nach 3 h Rühren im HV wird der rotviolette Rückstand einer Säbelkolbendestillation unterworfen. Bei $90\text{ }^\circ\text{C}/0.02\text{ mbar}$ erhält man 19.1 g (84.5%) **4b** als gelbe Flüssigkeit, die sich durch Lichteinwirkung langsam rotviolett färbt. – ^1H -NMR (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.06 (s, 1 H, CH). – ^{11}B -NMR (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 44.7$ (s, 1B), 37.1 (s, 1B). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.9$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 160 ($\text{C}(\text{BCl}_2)_2$), 176.6 (CH). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 612 (1) [M^+], 485 (91) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 484 (48) [$\text{M}^+ - \text{HI}$], 357 (72) [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{HI}$], 347 (4) [$\text{M}^+ - \text{BI}_2$], 301 (10) [$\text{M}^+ - 2\text{I} - \text{C}_4\text{H}_9$], 265 (44) [BI_2^+], 229 (18) [$\text{M}^+ - 2\text{HI} - \text{I}$], 205 (47) [$\text{M}^+ - \text{BI}_2 - \text{I} - \text{CH}_3$], 163 (28) [$\text{M}^+ - \text{BI}_2 - \text{I} - \text{C}_4\text{H}_9$], 128 (19) [HI^+], 127 (19) [I^+], 93 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{B}^+$], 57 (34) [C_4H_9^+]. – HR-MS (EI): $m/z = 611.7134$ [M^+]; ber. für $^{12}\text{C}_6\text{ }^1\text{H}_{10}\text{ }^{11}\text{B}_2\text{ }^{127}\text{I}_4$: 611.7121 ($\Delta = 1.3\text{ mmu}$).

1,3-Diiod-6-[2-methylprop-2-yl]-4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3-diborapentafulven (**3b**)

Zu einer auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 11.4 g (18 mmol) **4b** in 15 ml Hexan werden langsam 1.48 g (18 mmol) 3-Hexin getropft. Man läßt auftauen und 12 h bei R. T. rühren, wobei sich das Produktgemisch dunkel färbt (Iod-Abspaltung). Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in einen Säbelkolben destilliert: 6.0 g (73.3%) gelbes **3b**, Sdp. $75\text{ }^\circ\text{C}/0.018\text{ mbar}$. – ^1H -NMR (200.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06$ (t, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, 3 H, CH_2CH_3), 1.07 (t, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, 3 H, CH_2CH_3), 1.34 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.49 (q, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_3), 2.60 (q, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_3), 7.10 (s, 1 H, CH) – ^{11}B -NMR (64.21 MHz, CDCl_3): $\delta = 61.8$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.6$, 13.8 (CH_2CH_3), 24.0, 24.2 (CH_2CH_3), 31.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 150 (br., C2), 172.1 (CH), 173, 184 (br., C4,

C5). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 440 (7) [M^+], 313 (100) [$M^+ - I$], 312 (48) [$M^+ - HI$], 221 (17) [$M^+ - I - C_6H_9B$], 128 (33) [HI^+], 127 (15) [I^+], 57 (23) [$C_4H_9^+$]. – HR-MS (EI): m/z = 439.9862 [M^+]; ber. für $^{12}C_{12}^{1}H_{20}^{11}B_2^{127}I_2$ 439.9883 (Δ = 2.1 mmu).

3-Dimethyl-6-[2-methylprop-2-yl]-4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3-diborapentafulven (3c) und nido-2,3,4,5-Tetracarbahexaborane 5c, 5c'

5.45 g (12.4 mmol) **1b** werden in 20 ml Pentan auf -15 °C gekühlt und innerhalb von 20 min werden 0.8 ml (8.27 mmol) $AlMe_3$ in 20 ml Pentan zugetropft. Dabei entfärbt sich die rote Lösung und ein gelblicher Niederschlag entsteht. Nach Auftauen und 12 h Rühren bei R. T. wird der entstandene Niederschlag (AlI_3) über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das LM des Filtrats im Vakuum entfernt, wobei ein gelbes, zähflüssiges Öl aus **3c**, **5c**, **5c'** und polymeren Zersetzungsprodukten anfällt. – 1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): **3c**: δ = 2.36 (q, 3J = 7.7 Hz, 2 H, CH_2CH_3), 6.48 (s, 1 H, CH), **5c**, **5c'**: δ = -0.53 (br., $B_{ap}CH_3$). – ^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): δ = 80 (br.), 68.4, 19.6, -43.8 , -45.5 . – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 216 (23) [M^+], 201 (16) [$M^+ - CH_3$], 187 (8) [$M^+ - C_2H_5$], 173 (14) [$M^+ - C_3H_7$], 159 (9) [$M^+ - C_4H_9$], 57 (47) [$C_4H_9^+$], 41 (100) [$C_3H_5^+$]. – HR-MS (EI): m/z = 216.2219 [M^+]; ber. für $^{12}C_{14}^{1}H_{26}^{11}B_2$: 216.2221 (Δ = 0.2 mmu).

nido-1,2,3-Triethyl-4,6-dimethyl-5-[2,2-dimethylpropyl]-2,3,5-tricarbahexaboran (6c)

Zunächst werden 1.7 g (12 mmol) Diethylboran mit 3.53 g (36 mmol) Triethylboran versetzt und 1 h gerührt. Dieses Gemisch wird zu 0.54 g (2.5 mmol) **3c** (s. o.) in 20 ml Pentan bei 0 °C gegeben, 12 h gerührt, und dann

werden alle leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der gelbliche, zähflüssige Rückstand enthält **6c**. – 1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$): δ = -1.13 (br., C-H-B). – ^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): δ = 80 (br.), 21.2 (s, 2 B), -37.3 (s, 1 B). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 257 (100) [$M^+ - H$], 243 (6) [$M^+ - CH_3$], 217 (10) [$M^+ - H - BC_2H_5$], 203 (11) [$M^+ - CH_3 - BC_2H_5$], 161 (9) [$M^+ - BC_2H_5 - C_4H_9$], 57 (10) [$C_4H_9^+$], 41 (35) [$C_3H_5^+$]. – HR-MS (EI): m/z = 257.2773 [$M^+ - H$]; ber. für $^{12}C_{16}^{1}H_{32}^{11}B_3$ 257.2763 (Δ = 1.0 mmu).

Tetracarbonyl-(1,3-dimethyl-6-[2-methylprop-2-yl]-4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3-diborapentafulven)molybdän (7c)

Eine Suspension von 184 mg (0.7 mmol) Molybdänhexacarbonyl in 30 ml Toluol wird bei 20 °C mit 145 mg (0.70 mmol) verunreinigtem (s. o.) **3c** versetzt und 4 h zum Rückfluß erhitzt. Dabei tritt eine intensive Gelbfärbung des Reaktionsgemisches auf. Nach Entfernen des LMs im Vakuum wird der Rückstand über eine Al_2O_3 -Säule (5% H_2O) chromatographiert, wobei verunreinigtes **7c** als intensiv gelbes Öl erhalten wird. – ^{11}B -NMR (64.21 MHz, $CDCl_3$): δ = 36. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 426 (1) [M^+], 398 (13) [$M^+ - CO$], 370 (6) [$M^+ - 2CO$], 342 (7) [$M^+ - 3CO$], 28 (100) [CO^+]. – HR-MS (EI): m/z = 426.1062 [M^+]; ber. für $^{12}C_{18}^{1}H_{26}^{11}B_2^{98}Mo_1^{16}O_4$ 426.1071 (Δ = 0.9 mmu), m/z = 398.1112 [$M^+ - CO$]; ber. für $^{12}C_{17}^{1}H_{26}^{11}B_2^{98}Mo_1^{16}O_3$ 398.1122 (Δ = 1.0 mmu).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247 und Schwerpunktprogramm Polyeder) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

[1] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96**, 371 (1984).
 [2] V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **100**, 272 (1988); *Chem. Ber.* **122**, 401 (1989).
 [3] T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* **5**, 1991 (1986).
 [4] R. Soundararajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **55**, 2274 (1990).

[5] a) W. Haubold, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 171 (1974); b) M. Hildenbrand, Dissertation, Universität Heidelberg, 1986.
 [6] W. Siebert, M. Hildenbrand, P. Hornbach, G. Karger, *Z. Naturforsch.* **44b**, 1179 (1989).
 [7] W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 236 (1985).
 [8] A. Feßenbecker, A. Hergel, R. Hettrich, V. Schäfer, W. Siebert, *Chem. Ber.* **106**, 2205 (1993).