

Triorganozinn- und Triorganobleiderivate von N-Benzoyl- und N-Formylglycin

Triorganotin and Triorganolead Derivatives of N-Benzoyl- and N-Formylglycine

Gerhard Roge und Friedo Huber*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Universität Dortmund,
Postfach 500 500, D-4600 Dortmund 50

Arturo Silvestri und Renato Barbieri

Gruppo di Chimica dei Composti Organometallici, Istituto di Chimica Generale,
Università di Palermo, I-90123 Palermo

Z. Naturforsch. **37b**, 1456–1460 (1982); eingegangen am 2. August 1982

Triorganotin-N-benzoylglycinates, Triorganolead-N-benzoylglycinates,
Triorganotin-N-formylglycinates, Triphenyllead-N-formylglycinates

Triorganotin and -lead derivatives of N-benzoylglycine (BzGlyH) and N-formylglycine (ForGlyH), $R_3MBzGly$ and $R_3MForGly$ ($M = Sn$; $R = Me, Ph$. $M = Pb$; $R = Ph$) have been prepared from R_3MOH and BzGlyH or ForGlyH, respectively. According to spectroscopic data the Me_3Sn groups are essentially planar; molecules of $R_3SnForGly$ are bridged by unidentate carboxylate groups and formyl-C=O groups in the solid state, while $Ph_3PbForGly$ and benzoylglycinates are bridged by bidentate carboxylate groups. NH does not coordinate to M. Pentacoordination and a polymeric nature in the solid state is also indicated by Mößbauer data of $Me_3SnForGly$ and $Me_3SnBzGly$. In solution all compounds are monomeric.

Organozinn- und Organobleiderivate biologisch wichtiger Verbindungen haben in letzter Zeit nicht zuletzt wegen toxikologischer Fragestellungen im Zusammenhang mit der praktischen Anwendung von Organozinn- und Organobleiverbindungen und wegen möglicher Antitumoraktivität von Organozinnverbindungen [1] Aufmerksamkeit erweckt. Wir untersuchen seit einiger Zeit die noch wenig erschlossenen Organozinn- und Organobleiverbindungen von Aminosäuren und Aminosäurederivaten. Sie zeichnen sich durch beträchtliche Strukturvielfalt aus, so daß es wünschenswert ist, unterschiedliche Typen derartiger Verbindungen zu untersuchen, um schließlich Struktur-Eigenschaftsbeziehungen klären zu können. Wir berichten hier über Darstellung und Charakterisierung von Triorganozinn- und Triphenylblei-N-formylglycinaten und -N-benzoylglycinaten, von denen $R_3SnBzGly$ ($R = C_2H_5, n-C_4H_9$; BzGlyH = N-Benzoylglycin) wohl dargestellt [2], aber noch nicht näher untersucht worden war.

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der in Tab. I aufgeführten neuen N-Benzoyl- und N-Formylglycinat gelang am be-

sten durch Neutralisation der entsprechenden Basen R_3MOH ($M = Sn, Pb$) mit den Säuren BzGlyH bzw. ForGlyH (ForGlyH = N-Formylglycin) bei Raumtemperatur in Alkohol. $Me_3SnBzGly$ sowie $Me_3SnForGly$ ließen sich auch durch Neutralisation in siedendem Toluol unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers darstellen. Die entsprechende Umsetzung mit Ph_3SnOH führte bei der Temperatur des siedenden Toluols zu Zersetzung. Auch Versuche, die von uns zur Darstellung anderer Carbonsäurederivate erfolgreich eingesetzte Neutralisationsmethode in $CHCl_3$ /Wasser-Emulsion [3] anzuwenden, schlugen ebenso fehl wie Austauschreaktionen. Acidolyse von Ph_4M ($M = Sn, Pb$) unter M-C-Bindungsspaltung erfolgte weder mit ForGlyH – trotz dessen niedrigen pK_a -Wertes von 3,42 (19 °C) – noch mit dem thermisch beständigeren BzGlyH ($pK_a = 3,80$ bei 20 °C) bei höherer Temperatur.

In Methanol, Ethanol und DMSO sind alle dargestellten Verbindungen, die Ph_3M -N-benzoylglycinat auch in $CHCl_3$, mehr oder weniger gut löslich. $Me_3SnBzGly$ löst sich außerdem recht gut in Wasser, Aceton und heißem Benzol; heißes $CHCl_3$ löst $Ph_3MForGly$ in gewissem Umfang. Auf Grund von Molmassebestimmungen liegen die untersuchten Verbindungen in Lösung monomer vor (vgl. Tab. I).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Friedo Huber.

Tab. I. Organozinn- und Organobleibenzoyl- und -formylglycinate.

Substanz	Schmp. [°C] ^a	Darstellungs- verfahren	Ausbeute [%]	C [%] gef. (ber.)	H [%] gef. (ber.)	N [%] gef. (ber.)	Molmasse ^b gef./L (ber.)
e ₃ SnBzGly M ₁₂ H ₁₇ NO ₃ Sn	131,5 (Z.)	I, II	85	42,50 (42,26)	4,93 (5,01)	4,15 (4,10)	385/Aceton (341,1)
Ph ₃ SnBzGly C ₂₇ H ₂₃ NO ₃ Sn	154	I	70	61,11 (61,50)	4,54 (4,40)	2,65 (2,66)	534/DMSO (527,3)
Ph ₃ PbBzGly ^c C ₂₇ H ₂₃ NO ₃ Pb	190,5 (Z.)	I	75	52,62 (52,66)	3,65 (3,76)	2,01 (2,27)	650/CHCl ₃ (615,8)
Me ₃ SnForGly C ₆ H ₁₃ NO ₃ Sn	184 (Z.)	I, II	51	27,31 (27,21)	5,01 (4,93)	5,26 (5,27)	e
Ph ₃ SnForGly C ₂₁ H ₁₉ NO ₃ Sn	174 (Z.)	I	50	56,04 (55,90)	4,44 (4,24)	3,29 (3,10)	437/THF (451,2)
Ph ₃ PbForGly ^d C ₂₁ H ₁₉ NO ₃ Pb	ab 174 (Z.)	I	56	47,02 (46,74)	3,47 (3,54)	2,61 (2,59)	e

^a Z. = Zersetzung; ^b Osmometrische Bestimmung in CHCl₃ und Aceton bei 37 °C, in THF bei 45 °C, in DMSO bei 90 °C; L = Lösungsmittel; ^c % Pb gef. (ber.): 33,32 (33,64); ^d % Pb gef. (ber.): 38,00 (38,39); e unzureichende Löslichkeit.

Für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete Einkristalle konnten wir nicht isolieren. Die folgenden Strukturvorschläge stützen sich daher auf schwingungsspektroskopische Daten, für Me₃SnBzGly und Me₃SnForGly auch auf Mößbauer-Untersuchungen.

Das Verschwinden der auf die freie Carbonsäuregruppe zurückzuführenden IR-Banden zeigte, daß die R₃M-Gruppe an die Carboxylatgruppe gebunden ist. Diese liegt außer bei Me₃Sn- und Ph₃SnForGly nicht als einzähnige, esterartige Struktureinheit vor. Der niedrige Wert von $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ (vgl. Tab. II) schließt das aus; er ist jeweils kleiner als der der Alkalisalze NaBzGly (1603 cm⁻¹) und KBzGly (1605 cm⁻¹) [4] und der des Benzoylglycinethyl-esters (1754 cm⁻¹) [5] und des Trimethylsilylbenzoylglycinats (1740 cm⁻¹) [6]. Von den verbleibenden Möglichkeiten erscheint ionischer Aufbau unwahrscheinlich; er ist bisher noch in keinem Organozinn- oder Organobleicarboxylat gefunden worden.

Die Lagen von $\nu_{\text{sy}}(\text{COO})$ und die Werte von $\Delta\nu$ (vgl. Tab. II: $\Delta\nu \leq 165 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu \text{ NaBzGly/KBzGly} = 201/210 \text{ cm}^{-1}$) sprechen vielmehr für eine carboxylatverbrückte Struktur im festen Zustand, weniger für chelatartige Bindung der Carboxylatgruppe [7].

In festem R₃SnForGly (R = Me, Ph) sind hingegen esterartige Carboxylatgruppen anzunehmen. Die Lagen von $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ und $\nu_{\text{sy}}(\text{COO})$ entsprechen nämlich denen der entsprechenden Acetylglycinate, in denen auf Grund schwingungs- und Mößbauerspektroskopischer Daten die Carboxylatgruppen einzähnig gebunden sind [8].

Die Lagen von $\nu(\text{CO}_{\text{Amid}})$ in den Benzoylglycinaten sowie in Ph₃PbForGly entsprechen denen in Benzoylglycinethyl- und -trimethylsilylester (1642 [5] bzw. 1661 cm⁻¹ [6]), die beide keine koordinierenden Amid-C=O-Gruppen enthalten. In den genannten Verbindungen kann folglich ebenfalls Koordination der Amid-C=O-Gruppen zum Zentralatom ausgeschlossen werden.

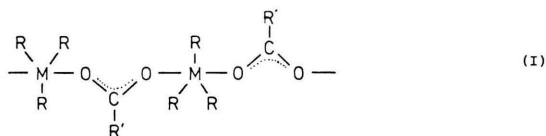
Tab. II. IR-Banden der dargestellten Triorganozinn- und Triorganobleibenzoyl- und -formylglycinate (cm⁻¹)^a.

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{Amid}})$	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sy}}(\text{COO})$	$\Delta\nu(\text{COO})$
Me ₃ SnBzGly	3322 m	1648 vs	1543 vs, b ^b	1587 vs	1427 s	161
Ph ₃ SnBzGly	3441 m	1659 vs	1512 m ^b	1557 vs	1411 s	146
Ph ₃ PbBzGly	3435 m	1654 vs	1503 s ^b	1558 vs, b	1397 s, b	161
Me ₃ SnForGly	3310 m	1653 s	1518 s	1628 vs	1394 vs	234
Ph ₃ SnForGly	3365 m	1655 vs	1507 s	1633 vs	1390 vs	234
Ph ₃ PbForGly	3277 m, b	1660 vs	1582 s	1552 vs	1387 vs	165

^a vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, b = breit; ^b durch Deuterierung identifiziert.

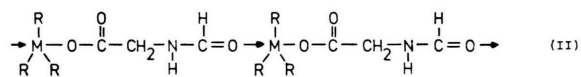
$\nu(\text{NH})$ liegt in den Spektren von Ph_3MBzGly ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) und $\text{Ph}_3\text{SnForGly}$ bei höheren Wellenzahlen als in denen der freien Säure (3390 cm^{-1} in BzGlyH [9], 3315 cm^{-1} in ForGlyH). In den Spektren von $\text{Me}_3\text{SnForGly}$ und ForGlyH ist $\nu(\text{NH})$ fast lagegleich. In diesen Fällen kann daher eine $\text{N} \rightarrow \text{M}$ -Koordination ausgeschlossen werden. In $\text{Me}_3\text{SnBzGly}$ tritt $\nu(\text{NH})$ wohl bei deutlich tieferer Wellenzahl auf, doch läßt die Breite der Bande eher auf das Vorliegen von H-Brücken in dieser Verbindung schließen. Auch die Mößbauerdaten dieser Verbindung (s. u.) legen es nahe, keine $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ -Koordination anzunehmen. Lage und Breite von $\nu(\text{NH})$ weisen bei $\text{Ph}_3\text{PbForGly}$ besonders deutlich auf das Vorliegen von H-Brücken hin. Wir gehen davon aus, daß H-Verbrückungen auch bei den übrigen Verbindungen strukturelle Bedeutung zukommen kann, was die Vorläufigkeit der Strukturvorschläge unterstreicht.

Im IR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SnBzGly}$ ($\text{Me}_3\text{SnForGly}$) erscheint bei 551 (553) cm^{-1} eine starke Bande, im Raman-Spektrum bei 555 cm^{-1} eine schwache Bande, die sich $\nu_{\text{as}}(\text{CSn})$ zuordnen läßt. Eine sehr starke Ramanbande bei 523 (520) cm^{-1} ist $\nu_{\text{sy}}(\text{CSn})$ zuzuordnen; im IR-Bereich findet sich keine entsprechende Bande. Lagen, Anzahl und Intensität der Banden lassen auf das Vorliegen eines SnC_3 -Gerüsts von lokaler D_{3h} -Symmetrie schließen, das nicht wesentlich von der Planarität abweicht. Geht man wegen der Vergleichbarkeit der übrigen Frequenzlagen davon aus, daß auch das Ph_3M -Gerüst weitgehend planar ist, so ergeben sich für $\text{Ph}_3\text{PbBzGly}$, $\text{Ph}_3\text{PbForGly}$, $\text{Ph}_3\text{SnBzGly}$ und $\text{Me}_3\text{SnBzGly}$ der Strukturvorschlag I:



($\text{M} = \text{Pb}$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{H}$, $\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{Ph}$; $\text{M} = \text{Sn}$, $\text{R} = \text{Me}$, Ph , $\text{R}' = \text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{Ph}$)

und für $\text{Me}_3\text{SnForGly}$ sowie $\text{Ph}_3\text{SnForGly}$ (vgl. auch [8]) der Vorschlag II:



($\text{M} = \text{Sn}$; $\text{R} = \text{Me}$, Ph)

Ergebnisse von Mößbauermessungen an $\text{Me}_3\text{SnForGly}$ und $\text{Me}_3\text{SnBzGly}$ stützen diese Strukturvorstellungen. So sind die beobachteten Isomerieverschiebungen für Triorganozinnverbindungen charakteristisch [10], und die Quadrupolaufspaltungen weisen auf Pentakoordination am Zentralatom Zinn hin [11]. Außerdem sprechen die ΔE -Werte (vgl. Tab. III) für polymere Strukturen im festen Zustand, wie sie in den Formeln I bzw. II skizziert sind. Für eine Struktur gemäß Formel I ist ein Wert von $\Delta E = -3,68 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ zu erwarten, wie er an festem polymeren $\text{Me}_3\text{SnOCOMe}$ beobachtet wurde [11]; für eine Struktur gemäß Formel II wurde schon früher unter Zugrundelegung des Punktladungsmodells [8] ein Wert von $\Delta E = -3,51 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ berechnet. Daraus folgt, daß die ΔE_{exp} -Werte der von uns untersuchten Verbindungen keine Wahl zwischen den Strukturmöglichkeiten I und II erlauben. Überdies läßt sich auf Grund des ΔE_{exp} -Wertes von $\text{Me}_3\text{SnForGly}$ nicht ausschließen, daß die polymere, trigonal bipyramidale Struktur von Trimethylzinnaminosäurekomplexen vorliegt, in denen einzähnige Carboxylatgruppen und Aminogruppen axial an Zinn koordiniert sind ($\Delta E_{\text{mittel}} = 3,22 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) [12, 13].

Die für Triorganozinnformylglycinate vorgeschlagene Struktur II entspricht derjenigen, die wir bei Triorganoblei- und -zinnacetyl-glycinaten nachgewiesen haben [8]. Bevorzugung von Struktur I durch die Benzoylglycinate führen wir im wesentlichen auf den größeren Raumbedarf der Benzoylgruppe zurück.

Tab. III. Mößbauerdaten der Verbindungen $\text{Me}_3\text{SnBzGly}$ und $\text{Me}_3\text{SnForGly}^a$.

Verbindung	δ^b $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{\text{exp.}}^c$ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Γ_1^d $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Γ_2^d $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Me}_3\text{SnBzGly}$	1,31	3,63	0,82	0,83
$\text{Me}_3\text{SnForGly}$	1,31	3,48	0,85	0,85

^a Meßtemperatur $77,3 \text{ K}$. Probenstärke $0,5$ ($\text{Me}_3\text{SnBzGly}$) bzw. $0,8$ ($\text{Me}_3\text{SnForGly}$) $\text{mg } ^{119}\text{Sn} \cdot \text{cm}^{-2}$. Standardabweichungen wie üblich [8].

Die Daten für δ , ΔE und Γ wurden durch rechnerische Anpassung von Lorentzlinien nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten;

^b Isomerieverschiebung bezogen auf CaSnO_3 bei Raumtemperatur;

^c gemessene Kernquadrupolaufspaltung;

^d Halbwertsbreite der Resonanzpeaks bei größerer (Γ_1) und kleinerer (Γ_2) Geschwindigkeit hinsichtlich des Schwerpunkts.

In den Massenspektren von $\text{Me}_3\text{SnBzGly}$ und $\text{Me}_3\text{SnForGly}$ traten als Peaks höchster Massenzahlen zwar keine Molekülonen M^+ , dafür aber $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ entsprechende Peaks auf [$\text{Me}_3\text{SnBzGly}$: m/e 328 (9%); $\text{Me}_3\text{SnForGly}$: m/e 252 (25%)]. Die Abspaltung einer weiteren CH_3 -Gruppe scheint dagegen nicht begünstigt. Ein zweiter wichtiger Peak wurde für beide Verbindungen bei $\text{M}^+ - 59$ ($-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2$) gefunden. Im übrigen fanden sich in den Spektren die charakteristischen Peaks für die Me_3Sn -Gruppe [$\text{Me}_3\text{SnBzGly}/\text{Me}_3\text{SnForGly}$: m/e 165 (100/100%) = Me_3Sn^+ ; 150 (31/25) = Me_2Sn^+ ; 135 (51/45) = MeSn^+ ; 120 (26/22) = Sn^+], sowie Peaks, die für die Liganden charakteristisch sind, z. B. im Falle von $\text{Me}_3\text{SnBzGly}$: m/e 105 (77%) = PhCO^+ und m/e 77 (54%) = Ph^+ .

In den ^1H -NMR-Spektren von $\text{Me}_3\text{SnBzGly}$ (Lösungsmittel $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$: $\delta = 0,63/0,42$ ppm; $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 59/69$ Hz) und $\text{Me}_3\text{SnForGly}$ (Lösungsmittel $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}/\text{DMSO}-d_6$: $\delta = 0,62/0,49/0,39$ ppm; $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 56/68/70$ Hz) wurde – wie bei den Me_3Sn -acetylaminosäureverbindungen [8] – mit zunehmender Donorstärke des Lösungsmittels ein Anwachsen der Kopplungskonstanten beobachtet. So wuchs $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ von 59 bzw. 56 Hz in CDCl_3 auf 69 bzw. 70 Hz in $\text{DMSO}-d_6$. Die Werte in CDCl_3 -Lösung entsprechen dem im gleichen Lösungsmittel gefundenen Wert für Me_3SnCl von 58,5 Hz [14]. Dies erlaubt zunächst die Folgerung, daß $\text{Me}_3\text{SnBzGly}$ und $\text{Me}_3\text{SnForGly}$ in CDCl_3 -Lösung tetrakoordiniertes Sn enthalten. In Übereinstimmung mit dem monomeren Charakter der Verbindungen in Lösung, wie er sich aus Molmassebestimmungen ergab, folgt aus diesem Ergebnis, daß die Verbindungen beim Lösen depolymerisieren. Die Zunahme von $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ läßt sich schließlich auf Adduktbildung durch Lösungsmittelmoleküle [15, 16] verbunden mit einer Erhöhung der Koordinationszahl am Zinnatom von 4 auf 5 [8] zurückführen. Die gleichzeitig festzustellende diamagnetische Verschiebung der δ -Werte der Me_3Sn -Protonen mit zunehmenden Donoreigenschaften des Lösungsmittels kann darauf zurückge-

führt werden, daß Wechselwirkung (Komplexbildung) mit dem Lösungsmittel höherer Donorstärke zu einer Abnahme der positiven Partialladung am Zinnatom und damit zu einer stärkeren Abschirmung der Me_3Sn -Protonen führt [16].

Experimentelles

Die Verwendung von Schutzgas bei Darstellung und Handhabung der Verbindungen war nicht erforderlich. Die Schwingungsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitter-Spektrograph 580 B bzw. einem Laser-Raman-Spektrometer HPO der Fa. Coderg, die NMR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 90 MHz-Gerät R 32 aufgenommen. Für die osmometrischen Molmassebestimmungen wurde jeweils das Lösungsmittel gewählt, das möglichst wenig polar war, jedoch gute Lösungseigenschaften aufwies. DMSO verursachte Meßprobleme (lange Einstellzeiten) und wurde daher möglichst nicht angewendet.

Die Organometallderivate wurden nach üblichen Methoden dargestellt und gereinigt. N-Formylglycin wurde nach [17] gewonnen, N-Benzoylglycin von der Fa. E. Merck bezogen.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach einem der nachfolgend beschriebenen Verfahren, die Produkte sind in Tab. I aufgelistet.

Verfahren I: Zu einer Suspension von $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol Ph_3SnOH , Ph_3PbOH bzw. Me_3SnOH in 25 ml Methanol wurde eine Lösung von $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol der jeweiligen Acylaminosäure getropft. Dann wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (es entstand eine fast klare Lösung), filtriert, nach Einengen auf die Hälfte mit Ether und Petrolether (Sdp. 40–60 °C; 1:1) bis zur Trübung versetzt und über Nacht bei -10° aufbewahrt. Das dabei auskristallisierte weiße Produkt wurde mit wenig Methanol, Ether und Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Verfahren II: Je $4 \cdot 10^{-3}$ mol Me_3SnOH und BzGlyH bzw. ForGlyH wurden 5 h in 100 ml Toluol in einem 250 ml Zweihalskolben mit Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Aus der klaren, leicht bräunlichen Lösung fielen beim Stehen im Kühlschrank Kristalle aus, die mit Petrolether gewaschen und getrocknet wurden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und CNR, Rom, für Unterstützung.

[1] A. J. Crowe, P. J. Smith und G. Atassi, *Chem. Biol. Interact.* **32**, 171 (1980); R. Barbieri, L. Pellerito, G. Ruisi, M. T. Lo Giudice, F. Huber und G. Atassi, *Inorg. Chim. Acta* **66**, L 39 (1982), und dort angegebene Literatur.

[2] M. Frankel, D. Gertner, D. Wagner und A. Zilkha, *J. Org. Chem.* **30**, 1596 (1965).

[3] C.-D. Hager und F. Huber, *Z. Naturforsch.* **35b**, 542 (1980).

- [4] G. Marcotrigiano und G. C. Pellacani, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **413**, 171 (1975); **415**, 268 (1975).
- [5] H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson und J. R. Dangl, „Infrared Determination of Organic Structures“, van Nostrand, New York, 1949.
- [6] M. Meyer zur Heide und S. Wunder, *Z. Anal. Chem.* **247**, 42 (1969).
- [7] G. B. Deacon und R. J. Philips, *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227 (1980).
- [8] G. Roge, F. Huber, H. Preut, A. Silvestri und R. Barbieri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- [9] A. C. Ranade, C. I. Jose und A. B. Biswas, *Indian J. Chem.* **5**, 418 (1967).
- [10] G. M. Bancroft und R. H. Platt, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 59 (1972).
- [11] G. M. Bancroft, V. G. Kumar Das, T. K. Sham und M. G. Clark, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 643, und dort angegebene Literatur.
- [12] B. Y. K. Ho und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **12**, 1552 (1973).
- [13] B. Y. K. Ho, K. C. Molloy, J. J. Zuckerman, F. Reidinger und J. A. Zubieta, *J. Organomet. Chem.* **187**, 213 (1980).
- [14] P. B. Simmons und W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **8**, 479 (1967).
- [15] T. F. Bolles und R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5730 (1966).
- [16] G. Matsubayashi, Y. Kawasaki, T. Tanaka und R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 1566 (1967).
- [17] J. C. Sheehan und D.-D. H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1154 (1958).