

- [4] M. Schnölzer, S. B. H. Kent, *Science* **1992**, 256, 221–225; P. E. Dawson, T. W. Muir, I. Clark-Lewis, S. B. H. Kent, *ibid.* **1994**, 266, 776–779; G. Tuchscherer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8419–8422.
- [5] P. E. Dawson, S. B. H. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7263–7266.
- [6] J. Shao, J. P. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3893–3899.
- [7] I. Fisch, G. Künzi, K. Rose, R. E. Offord, *Bioconjugate Chem.* **1992**, 3, 147–153.
- [8] K. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 30–33.
- [9] B. A. Schwartz, G. R. Gray, *Arch. Biochem. Biophys.* **1977**, 181, 542–549.
- [10] P. Finch, Z. Merchant, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 1682–1686. Frühere ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen an Amino-oxyacetylsäure-D-glucose-Oxim beweisen die Präsenz einer Mischung von drei verwechselbaren Isomeren: die cyclische β -Form, sowie die acyclischen *syn*-(*E*)- und die *anti*-(*Z*)-Formen.
- [11] P. Dumy, I. M. Eggleston, S. Cervigni, U. Sila, X. Sun, M. Mutter, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1255–1258.
- [12] Die Verwendung von verschiedenen Peptiden störte den Ablauf der Reaktion nicht.
- [13] R. Albert, P. Marbach, W. Bauer, U. Briner, G. Fricker, C. Bruns, J. Pless, *Life Sci.* **1993**, 53, 517–525.
- [14] Glucoson **2** (*D*-arabino-hexos-2-ulose) wurde nach D. J. Walton, T. Hvidt, W. A. Szarek, *Carbohydrate Res.* **1987**, 167, 123 hergestellt.
- [15] M. Mutter, R. Hersperger, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 185–187.
- [16] Die reinen Produkte **18** und **19** wurden mit ESI-MS charakterisiert. Gef.: 2135.6 (ber.: 2135.2).

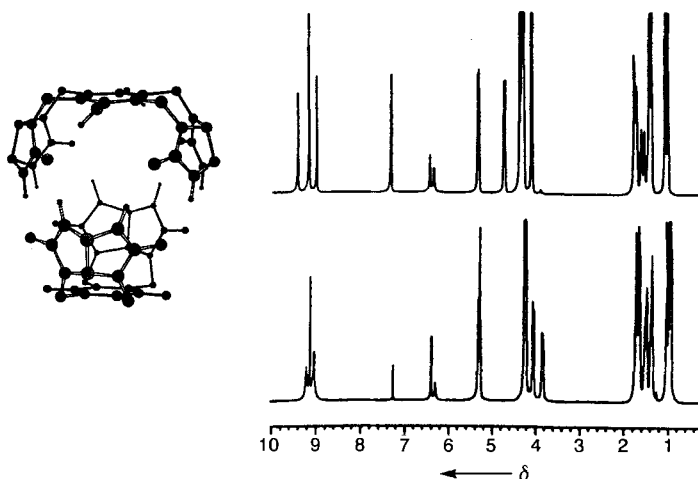


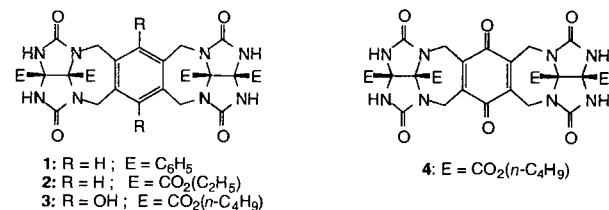
Abb. 1. Links: Energieminimierte Struktur [8] des Heterodimers **3-4** (die Glycolurilreste sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Rechts: 500-MHz- ^1H -NMR-Spektren der äquimolaren Gemische aus **2** und **3** (oben) sowie **3** und **4** (unten).

Synthese und Einschlußverhalten neuer, redoxaktiver dimerer Assoziate**

Xavier Garcías und Julius Rebek, Jr.*

Molekulare Assoziate bieten die Möglichkeit, Erkennungsphänomene zu untersuchen, wobei selbstkomplementäre Verbindungen besonders geeignet sind. Diese Verbindungen können über Wasserstoffbrücken dimerisieren^[1], wobei ein geschlossener Hohlraum entsteht, in dem kleinere, komplementäre Gastmoleküle eingeschlossen werden können^[2]. Wir beschreiben hier Systeme mit unterschiedlichem „Innenfutter“ und die Konsequenzen daraus für ihr Bindungsverhalten.

Die neuen Systeme sind dem Original **1** strukturell ähnlich, ihre inneren, dem Gast zugewandten Oberflächen sind jedoch entweder durch Elektronenüberschuß oder durch Elektronenmangel gekennzeichnet, und ihre Estergruppen führen vor allem bei **2** zu besserer Löslichkeit in organischen Medien^[3]. Die Synthesen verliefen auf schon beschriebenen Wegen: Das Hydrochinon **3** wurde durch Kondensation von 1,4-Bis(acetoxy)-2,3,5,6-



tetrakis(bromomethyl)benzol^[4] mit dem passenden Glycoluril im Überschuß erhalten. Das Chinon **4** erhielt man – ohne erkennbare Nebenreaktionen – durch NO₂-Oxidation von **3** in CH₂Cl₂.

3 und **4** zeigen in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform die spektroskopischen Merkmale gut definierter Assoziate^[5]. Die Resonanzen der NH-Protonen bei tiefem Feld ($\delta \approx 9$) und die im allgemeinen scharfen NMR-Signale sprechen dafür, daß in Lösung die dimere Kapsel dominiert. **2**, eine strukturverwandte Verbindung, liegt sogar im kristallinen Zustand als dimere Kapsel vor^[6].

Zusätzlich zur Selbstorganisation zu Homodimeren findet man in Gemischen aus **3** und **4** oder aus einem von ihnen und **2** die Disproportionierung in Heterodimere^[7] (Abb. 1). Dieses Verhalten deckt sich mit Beobachtungen in unseren und anderen Labors. Die Hohlräume der Heterodimere und die der Originale **1-1** oder **2-2**, die durch Benzolringe als Abstandhalter charakterisiert sind, weisen nahezu identische Volumina auf. Die den Gästen zugewandten π -Oberflächen der Heterodimere zeichnen sich jedoch durch unterschiedliche Elektronendichten aus.

Der Einschluß von kleinen, komplementären molekularen Gästen konnte NMR-spektroskopisch direkt beobachtet werden, und die Assoziationskonstanten für die Bildung der verkapselten Komplexe wurden wie schon beschrieben^[2] berechnet. Die Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt; die chemischen Verschiebungen der eingeschlossenen Gäste zeigt Tabelle 2. Neben Methan^[9] und Ethan wurden auch Methylfluorid (CH₃F) und Tetrafluormethan (CF₄) als Gäste eingesetzt, da nach jüngsten Berechnungen^[10] CF₄ als Gast für diese Kapseln mindestens so geeignet sein sollte wie CH₄. Es war uns jedoch weder mit ^1H - noch mit ^{19}F -NMR-Methoden möglich, den Einschluß von CF₄ zu beobachten.

Tabelle 1. Die Assoziationskonstanten K_a (M⁻¹, 298 K) für die Verkapselung von Gästen in den Dimeren N-N, N = 2, 3, 4 ($K_{a,298} = [\text{N-Gast-N}]/[\text{N-N}] \times [\text{freier Gast}]$).

Gast	2-2	Wirt 3-3	4-4
CH ₄	33	70	10
C ₂ H ₆	51	51	13
CH ₃ F	10	17	<0.3
CF ₄	0.7	0.6	<0.2

[*] Prof. Dr. J. Rebek, Jr.^[+], Dr. X. Garcías
 Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
 Cambridge, MA 02139 (USA)
 Telefax: Int. +617/253-7929
 E-mail: jrebek@mit.edu

[+] Neue Adresse: Institute for Chemical Biology
 The Scripps Research Institute
 10550 N. Torrey Pines Rd., La Jolla, CA 92037 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health gefördert. X. G. dankt dem Ministerio de Educación y Ciencia (Spanien) für ein MEC/Fulbright-Postdoktoranden-Stipendium.

Tabelle 2. $\delta(^1\text{H})$ - und $\delta(^{19}\text{F})$ -Werte der in N-N eingeschlossenen und der freien Gäste.

Gast	Wirt			
	2-2	3-3	4-4	–
CH_4	–1.51/-	–1.33/-	–0.57/-	0.22/-
C_2H_6	–0.99/-	–0.81/-	0.02/-	0.85/-
CH_3F	2.50/–176.35	2.68/–175.76	–/-	4.27/–175.06
CF_4	–/-61.11	–/-60.24	–/-	–/-62.48

Die Assoziationskonstanten für den Einschluß von Methan und Ethan waren für alle Wirthohlräume ähnlich groß, wobei das Hydrochinon grundsätzlich ein besserer Wirt war als das Chinon. Die Hochfeldverschiebung der Gästesignale war im Inneren des Chinondimers ($\Delta\delta \approx 0.8$ ppm) beträchtlich kleiner als im Inneren des Hydrochinondimers ($\Delta\delta \approx 1.7$ ppm).

Das spiegelt wahrscheinlich die geringere Anisotropie wider, die die Gäste im elektronenarmen Chinon erfahren. Die Untersuchung der fluorierten Methane führte zu einigen experimentellen Problemen; der Einschluß von CH_3F in **2-2** und **3-3** konnte jedoch direkt beobachtet werden. Abbildung 2 zeigt das ^{19}F -

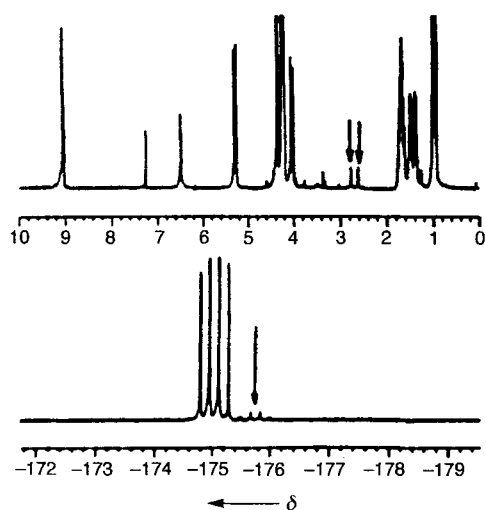


Abb. 2. Oben: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) von **3** (28.5 mm) in CDCl_3 mit CH_3F (155 mm). Unten: ^{19}F -NMR-Spektrum (282 MHz) derselben Probe. Die Signale von eingeschlossenem CH_3F sind durch Pfeile gekennzeichnet.

und das ^1H -NMR-Spektrum von in **3-3** eingeschlossenem CH_3F . Die Verkapselung bewirkt eine Hochfeldverschiebung der Signale, wie es für Moleküle zwischen zwei π -Oberflächen erwartet wird. Mit **4** konnte CH_3F unter ähnlichen Bedingungen nicht eingekapselt werden, und als obere Grenze für $K_{a,298}$ wurde 0.3 M^{-1} unter der Annahme berechnet, daß nicht mehr als 5% der **4-4**-Hohlräume besetzt sind.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von CF_4 wurde bei hoher Amplitude und 298 K mit und ohne Zusatz von **1** gemessen. Bei dieser Temperatur wurde keine Hochfeldverschiebung des Fluorsignals beobachtet (Abb. 3a). Der Grund dafür könnte in der geringen Löslichkeit sowohl von **1** als auch von CF_4 liegen (die Löslichkeit von **1-1** in CDCl_3 beträgt nur 3 mm). Bei Temperaturniedrigung auf 273 K trat ein sehr kleiner Peak auf (0.8% des Signals von freiem CF_4 ; Abb. 3b), der allerdings gegenüber dem Signal von freiem CF_4 tieffeldverschoben war. Wenn dieses Signal eingeschlossenes CF_4 repräsentiert^[11], kann $K_{a,273}$ zu 2.8 M^{-1} berechnet werden. Um die Reproduzierbarkeit dieses Signals zu prüfen, gab man das besser lösliche **2-2** in mit CF_4

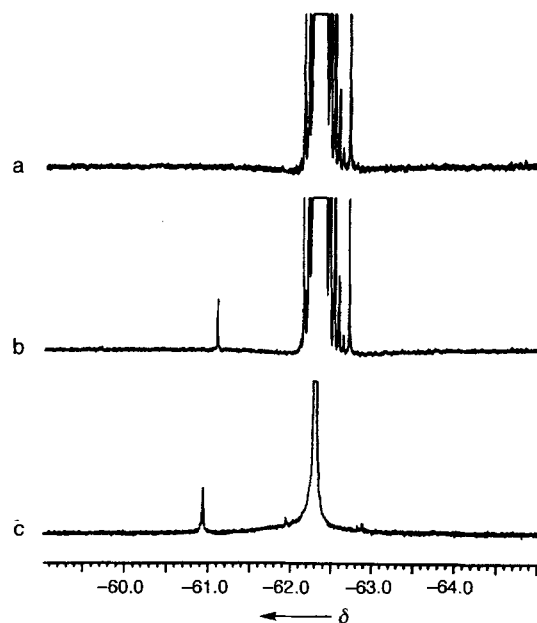


Abb. 3. ^{19}F -NMR-Spektren von mit CF_4 gesättigtem CDCl_3 in Gegenwart von **1** bei 298 (a, 470 MHz) und 273 K (b, 470 MHz) sowie von **2** bei 298 K (c, 282 MHz).

gesättigtes CDCl_3 , dem C_6F_6 als interner ^{19}F -Integrationsstandard zugefügt war. Wieder beobachtete man nur in Gegenwart des Wirthohlräume eine Tieffeldverschiebung (Abb. 3c). Die Assoziationskonstante für den Einschluß der zugehörigen Spezies, vermutlich CF_4 , in **2-2** bei 298 K konnte aus der integrierten Intensität zu 0.7 M^{-1} berechnet werden. Ähnliche Ergebnisse erhielt man mit **3-3**. Die Assoziationskonstanten für CH_4 sind drei- bis viermal kleiner als die, die Collet et al. mit Cryptophanen beobachtet haben; sie beschrieben aber auch eine Abnahme der Affinität, wenn in Chlormethanen H durch F ersetzt wurde^[9].

Es bleibt ein Rätsel, warum eingeschlossenes CF_4 im ^{19}F -NMR-Spektrum bei tieferem Feld erscheint als freies CF_4 ($\delta = -62.48$ bezogen auf CCl_3F). Es war nicht möglich, dieses Tieffeldsignal für CF_4 in **4-4** zu beobachten, und so kann als obere Grenze von $K_{a,298}$ 0.2 M^{-1} berechnet werden, wenn man annimmt, daß nicht mehr als 1% des CF_4 eingeschlossen ist. Fox et al. führten Berechnungen der Gibbs-Energie durch und schlugen vor, die Gastmoleküle in bezug auf ihre Bindungsaffinität an **1-1** wie folgt zu ordnen: $\text{CHCl}_3 < \text{CF}_4 < \text{CH}_4$ ^[10]; dies wird durch die hier beschriebenen Experimente bestätigt. In quantitativer Hinsicht waren die Berechnungen jedoch weniger erfolgreich, da die Bindungsstärke von CF_4 überschätzt und die von CHCl_3 unterschätzt wurde (relativ zu der von CH_4).

Schließlich erhielten wir einen qualitativen Beleg für den Einschluß von Stickoxiden in **4-4**. Frühere Versuche, NO in **1-1** einzuschließen, führten zur Zersetzung^[2]. Die erfolgreiche Oxidation von **3** zu **4** mit NO_2 regte jedoch zu folgendem Experiment an: **3-3** wurde in CH_2Cl_2 mit NO_2 im Überschuß behandelt, anschließendes Abziehen der flüchtigen Substanzen ergab einen festen Rückstand, der in CDCl_3 aufgenommen wurde. Diese Lösung zeigte das charakteristische NMR-Spektrum von reinem **4-4**. Setzte man eine äquivalente Menge **3-3** diesem Material zu, traten im NMR-Spektrum nur die Signale von **4-4** auf. Offensichtlich enthielt die CDCl_3 -Lösung ein oxidierendes Agens, höchstwahrscheinlich ein verkapseltes Stickoxid, geeignet, **3** in **4** zu überführen. Die Struktur dieses eingeschlossenen Oxidationsmittels ist noch nicht geklärt^[12]. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß viele ungewöhnliche Eigenschaften von verkapselten Gästen in kovalenten Wirten beobachtet wurden^[13].

Experimentelles

NMR-Experimente: Alle beschriebenen Experimente wurden in spektroskopisch reinem CDCl₃ durchgeführt. Methan, Ethan oder Methylfluorid wurden bei Raumtemperatur in eine Lösung mit bekanntem Gehalt an Wirtverbindung eingeletet. Das Gesamtvolumen der Lösung wurde gemessen, und die Konzentrationen der Bestandteile (leerer/gefüllter Wirt und freier/eingeschlossener Gast) wurden durch Integration (¹H- und/oder ¹⁹F-NMR) berechnet. Tetrafluormethan wurde über 15 min in eine auf – 40 °C gekühlte Lösung von 2, 3 oder 4 mit bekanntem Gehalt eingeletet. Man fügte Hexafluorbenzol (2 µL) als internen Standard für die Integration zu und versiegelte das Röhrchen in der Kälte. Die Konzentrationen an freiem und eingeschlossenem CF₄ wurden durch Integration bezogen auf C₆F₆ bestimmt. Im Fall von 2 fand man z.B. folgende Werte: [2] = 42 mg in 0.5 mL = 120 mM [2-2] = 60 mM [CF₄]_{gesamt} = 21 mM [CF₄]_{frei} = 20.0 mM [CF₄]_{eingeschlossen} = 0.8 mM; K_{a,298} = 0.8 × 10³/59.2 × 20.2 = 0.7 M⁻¹.

Synthese von 3: Kalium-*tert*-butoxid (1.68 g, 15 mmol) wurde bei Raumtemperatur auf einmal zu einer Lösung von 5.13 g (15 mmol) 1,5-Bis(carboxybutyl)-glycoluril (wie für das entsprechende Ethylderivat beschrieben [3] hergestellt) in 50 mL wasserfreiem DMSO gegeben. Nachdem sich unter Rühren alles aufgelöst hatte (ungefähr 45 min) fügte man festes 1,4-Bis(acetoxy)-2,3,5,6-tetrakis(brommethyl)benzol [4] (562 mg, 1 mmol) zu und rührte bei Raumtemperatur 2 h weiter. Die gelbliche Lösung wurde in 500 mL 0.1 N HCl gegossen, die dabei kräftig gerührt wurde. Die entstandene Suspension wurde abgesaugt und der Rückstand mit Wasser gewaschen (5 × 100 mL). Man erhielt einen weißen Feststoff, der getrocknet, mit heißem CH₂Cl₂ (3 × 100 mL) behandelt und filtriert wurde. Aus den vereinigten Filtraten gewann man 250 mg 3 als Rohprodukt; die Säulenchromatographie (CH₂Cl₂/CH₃OH 98/2) lieferte 168 mg (20%) des reinen Materials. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.13 (s, 4H, NH), 6.39 (s, 2H, OH), 5.30 (d, J = 16.0 Hz, 4H, benzyl. CH), 4.23 (m, 8H, CH₂O), 4.03 (d, J = 16.0 Hz, 4H, benzyl. CH), 1.75–1.33 (m, 16H, CH₂CH₂), 0.98 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 0.94 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.93, 165.30, 160.13, 146.20, 128.15, 82.3, 67.12, 37.59, 30.47, 19.20, 19.04, 13.77; hochaufgelöstes MS: ber. für [M+H]⁺ = C₃₈H₃₁N₈O₄ 843.3525, gef. 843.3519.

Synthese von 4: Das Bisglycoluril 3 (42 mg, 0.05 mmol) wurde 1 h bei Raumtemperatur mit 0.5 mL NO₂-gesättigtem CH₂Cl₂ behandelt. Entfernen des Lösungsmittels ergab quantitativ 4. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.01 (s, 4H, NH), 5.31 (d, J = 16.3 Hz, 4H, benzyl. CH), 4.20 (m, 8H, CH₂O), 3.83 (d, J = 16.3 Hz, 4H, benzyl. CH), 1.76–1.31 (m, 16H, CH₂CH₂), 1.03 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 183.50, 165.56, 162.21, 158.45, 140.96, 81.94, 75.29, 67.02, 35.28, 30.24, 19.00, 18.85, 13.55 hochaufgelöstes; MS: ber. für [M+2H]⁺ = C₃₈H₃₀N₈O₄ 842.3447, gef. 843.3439.

Eingegangen am 8. Januar 1996 [Z8703]

Stichworte: Einschlußverbindungen · Wirt-Gast-Chemie

- [1] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699.
- [2] N. Branda, R. Wyler, J. Rebek, Jr., *Science* **1994**, *263*, 1267; R. M. Grotzfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1996**, *271*, 487.
- [3] N. Branda, R. M. Grotzfeld, C. Valdés, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 85.
- [4] A. D. Thomas, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4160.
- [5] Eine Vielzahl dieser Charakteristika molekularer Assoziate wird in folgenden Arbeiten beschrieben: a) C. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 712; b) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69; c) J. Yang, E. Fan, S. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5314; d) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, L. K. Buehler, *Nature* **1994**, *369*, 133; e) M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chadha, D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 93.
- [6] C. Valdés, U. P. Spitz, L. M. Toledo, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12733.
- [7] C. Valdés, U. P. Spitz, S. W. Kubik, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1885; R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9081.
- [8] Das Molecular Modeling wurde mit MacroModel 3.5X (MM2*-Kraftfeld) durchgeführt: F. Mohamadi, N. G. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440.
- [9] Zur Komplexierung von Methan in einem Cryptophan siehe L. Garel, J.-P. Dutasta, A. Collet, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1169.
- [10] T. Fox, B. E. Thomas, M. McCarrick, P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, eingereicht. Wir danken den Autoren für die hilfreiche Korrespondenz und einen Vorabdruck ihres Manuskripts.

- [11] Andere Möglichkeiten wären Einschlüsse von C₂F₆, C₂F₄ oder C₂F₂ als Verunreinigungen in käuflichem CF₄.
- [12] Die Oxidation mit O₂, katalysiert durch Reste von Stickoxiden, konnte nicht ausgeschlossen werden: R. Rathore, E. Bosch, J. K. Kochi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1335.
- [13] Zu Beispielen siehe a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29; b) D. J. Cram, R. Jaeger, K. Deshayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10111; c) C. N. Eid, Jr., C. B. Knobler, D. A. Gronbeck, D. J. Cram, *ibid.* **1994**, *116*, 8506; d) A. Collet, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5725; e) R. M. Hatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1261; f) P. Timmermann, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2345.

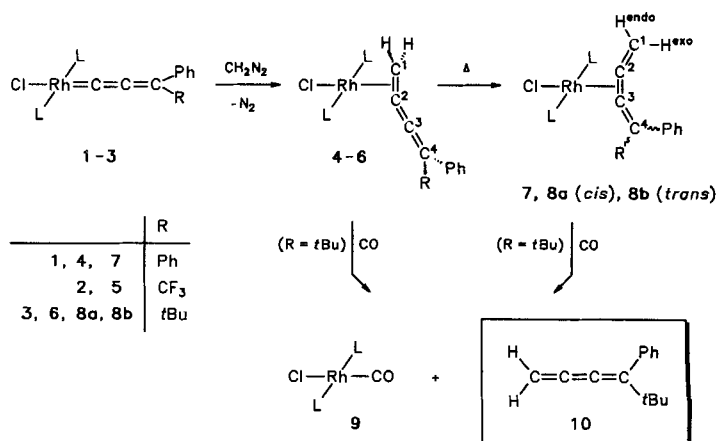
Methyliodid als Quelle für CH₂: zwei Wege zur Erzeugung 1,1-disubstituierter Butatriene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls**

Helmut Werner*, Matthias Laubender, Ralf Wiedemann und Bettina Windmüller

Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach der Synthese von Vinylidenkomplexen *trans*-[RhCl(=C=CRR')(PiPr₃)₂]^[1] haben wir kürzlich auch über eine effiziente Methode zur Synthese entsprechender Allenylidenverbindungen *trans*-[RhCl(=C=C=CRR')(PiPr₃)₂] berichtet^[2]. Beim Studium der Reaktivität dieser Verbindungen fanden wir jetzt, daß die Allenylideneinheit auf zwei Wegen in sonst aufgrund ihrer Labilität nur schwer zugängliche 1,1-disubstituierte Butatriene H₂C=C=C=CRR' überführt werden kann. Für die Verknüpfung eines aus CH₂N₂ oder CH₃I erzeugten CH₂-Fragments mit einer Allenylideneinheit C=C=CRR', die zu einem Butatrien führt, gibt es bisher kein Beispiel. Allene sind aus den Allenylidenrhodiumkomplexen ebenfalls erhältlich.

Im Gegensatz zu den Verbindungen *trans*-[RhCl(=C=CHR')(PiPr₃)₂] (R = Ph, *t*Bu, CO₂Me), die gegenüber CH₂N₂ inert sind^[3], setzen sich die Komplexe 1–3^[4] mit Diazomethan im Überschuß bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig um^[5]. In nahezu quantitativer Ausbeute werden die roten oder orangefarbenen Butatrienkomplexe 4–6 (Schema 1)



Schema 1. L = PiPr₃.

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. M. Laubender, Dipl.-Chem. R. Wiedemann, Dipl.-Chem. B. Windmüller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/8884605

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und von der Degussa AG gefördert.