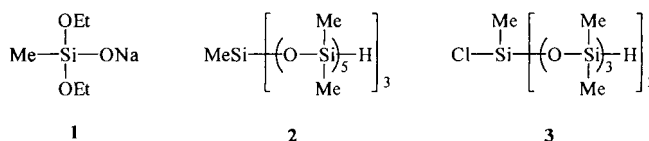


Anorganischer Blumenkohl: funktionelle Hauptgruppenelement-Dendrimere aus Silicium- und Phosphorbausteinen

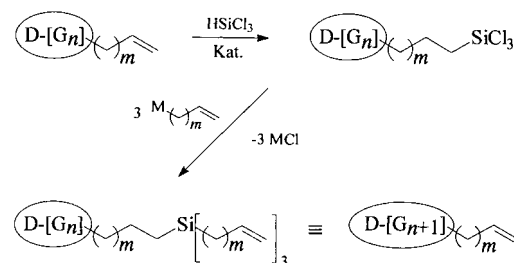
Dietrich Gudat*

Im Zuge des stark angewachsenen Interesses an synthetischen mesoskopischen Systemen und Nanostrukturen hat die Chemie von Dendrimern oder Kaskadenverbindungen^[1] einen raschen Aufschwung erlebt. Dendrimere sind oligo- oder polymere Moleküle mit einem baumartig verzweigten Skelett, die durch repetitive Synthesecyclen in diskreten Generationen aufgebaut werden und sich durch interessante Eigenschaften, wie Monodispersität, oft sphärische Molekülgestalt, einen hohen Ordnungsgrad, sowie eine Häufung funktioneller Gruppen an der Peripherie auszeichnen. Ausgehend von der Erforschung von Dendrimern mit organischen Gerüststrukturen rückten in den letzten Jahren neben dendritischen Komplexen und metallorganischen Verbindungen auch Hauptgruppenelement-Kaskadenmoleküle auf der Basis silicium- und phosphorhaltiger Bausteine stärker in den Vordergrund. Anreize für den Einbau dieser Elemente lieferte die Existenz einer breiten Palette hochreaktiver Monomere, die ideale Voraussetzungen sowohl für den Gerüstaufbau wie auch die Anbindung von funktionellen Gruppen in der Peripherie bieten. In Gegenwart phosphorhaltiger Gruppen erweist sich die Möglichkeit zur ³¹P-NMR-spektroskopischen Kontrolle des Dendrimeraufbaus bis zu hohen Generationen als weiterer Vorteil.

Die bisher bekannten siliciumhaltigen Dendrimere lassen sich drei Grundtypen zuordnen: Siliconen und Carbosilanen mit einem Skelett aus (SiO)- bzw. (SiC_n)-Einheiten, und Oligosilanen mit einem reinen Si-Gerüst. Silicon-Dendrimere wurden als älteste Si-haltige Kaskadenverbindungen erstmals Ende der 80er Jahre von den Arbeitsgruppen von Zhdanov und Masamune synthetisiert. Zhdanov et al.^[2] bauten ausgehend von MeSiCl₃ durch wiederholte Umsetzung mit **1** und anschließenden Austausch der terminalen EtO- gegen Cl-Substituenten mit SOCl₂ ein Dendrimer mit 24 Si(OEt)₂-Endgruppen auf. Masamune et al.^[3] wählten als Kern das Oligosiloxan **2**, das nach Oxidation der terminalen SiH- zu SiOH-Gruppen mit der Verlängerungseinheit **3** gekuppelt wurde. Zweifache Wiederholung dieser Sequenz lieferte ein Dendrimer der dritten Generation (*M* ≈ 15 kDa), dessen 24 SiH-Endgruppen weiteren Funktionalisierungen leicht zugänglich sein sollten.



Ein effizientes Verfahren zum kontrollierten Aufbau von Carbosilan-Dendrimern wurde wenig später von van der Made und van Leeuwen^[4] erstmals vorgestellt und von anderen^[5] erweitert. Ausgehend von einem Kern aus mehrfunktionellen ω-Alkenylsilanen wird jede neue Generation in zwei Schritten durch Hydrosilylierung und anschließende ω-Alkenylierung erhalten (Schema 1). Gezielte Variation der Verzweigungsmultiplizitäten (z. B. durch Ersatz von HSiCl₃ durch HSiMeCl₂)

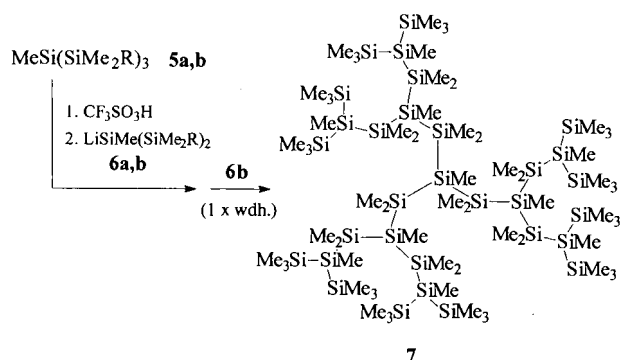
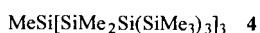


Schema 1. Aufbau von Carbosilan-Dendrimern durch sukzessive Hydrosilylierung/Alkenylierung. D-[G_n]-X bezeichnet ein Dendrimer der Generation *n* mit Endgruppen X.

und der Segmentlänge jeder Generation (durch unterschiedliche Länge der Alkenylketten) ermöglicht dabei das Design von Dendrimern mit spezifischer Kompaktheit und Dimensionalität.^[4b] Wie Mazerolles et al.^[6] kürzlich zeigten, lassen sich nach dieser Methode auch Germanium-Dendrimere bis zur zweiten Generation herstellen; der kontrollierte Aufbau größerer Moleküle wurde bisher durch die unter den Reaktionsbedingungen auftretende teilweise Zersetzung der Reaktanten und dadurch initiierte Nebenreaktionen verhindert.

Zugänge zu dendritischen Polysilanen wurden unabhängig von den Arbeitsgruppen von Lambert und Sekiguchi erarbeitet. Lambert et al.^[7] stellten **4** durch chlorierende Demethylierung von MeSi(SiMe₃)₃ und anschließende Umsetzung mit LiSi(SiMe₃)₃ her, und Sekiguchi et al.^[8] erhielten ausgehend von den Tetrasilanen **5** durch wiederholte Spaltung peripherer Si-C-Bindungen mit CF₃SO₃H und Kupplung der entstandenen Silyltriflate mit Lithiosilanen **6** das Dendrimer **7** (Schema 2). Die

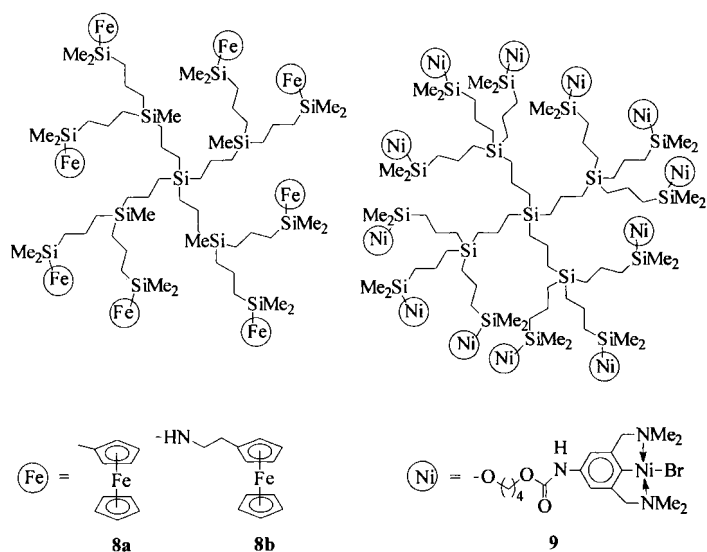
[*] Dr. D. Gudat
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735327
E-mail: dgudat@uni-bonn.de



Schema 2. Polysilan-Dendrimere. R = Ph (**5a**, **6a**), Me (**5b**, **6b**).

Kristallstrukturanalyse von **7** zeigt eine seesternartige, verhältnismäßig offene Molekülstruktur,^[8] wohingegen das stärker verzweigte **4** deutlich kompakter gebaut ist und eine auf sterische Überladung zurückführbare Verzerrung der Koordinationssphären der inneren Si-Atome erkennen läßt.^[7] Nach UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen sind die optischen Eigenschaften beider Dendrimere ähnlich denen linearer Oligosilane.

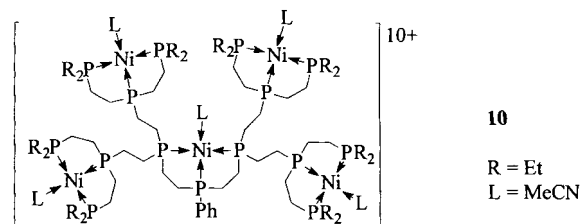
Ein zunehmendes Interesse an der Funktionalität von Silicium-Dendrimern wird durch erste Arbeiten zur Fixierung reaktiver Übergangsmetallfragmente an der Oberfläche kleiner Carbosilan-Dendrimere dokumentiert. Neben der in einem Fall beschriebenen Anbindung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten an periphere Phenylgruppen^[9] wurden die Metallfragmente vorwiegend durch Kupplung an terminale Si-Cl-Bindungen, entweder direkt oder über einen Linker, verankert. Beispiele für diese Strategie sind die Synthesen redoxaktiver dendritischer Ferrocene wie **8a**, **b**^[10] und Nickelkomplexe wie **9**.^[11] Der Komplex **9** wurde erfolgreich als Katalysator bei Kharasch-Additionen eingesetzt, wo er, abgesehen von einer etwas niedrigeren Aktivität, ähnliche Eigenschaften wie analoge monomere Katalysatoren aufwies. Weniger die Nutzung der peripheren Funktionalitäten SiH_3 -terminierter Carbosilan-Dendrimere, sondern ihre potentielle Eig-



nung als SiC-Vorstufe lieferte die Motivation für die Herstellung durch Hydrierung SiCl_3 -substituierter Vorläufer.^[5b] Pyrolysestudien ergaben, daß größere Dendrimere dieser Art zwar prinzipiell als präkeramische Materialien geeignet sind, in der Praxis aber keinen signifikanten Nutzen haben, der ihre aufwendige Synthese rechtfertigen würde.

Die hinsichtlich Struktur und Funktion hohe Diversität von Dendrimern aus Phosphorbausteinen wird wesentlich dadurch geprägt, daß außer neutralen auch ionische Gerüststrukturen auftreten können. Als erste geladene Kaskadenverbindungen stellten Engel und Rengan Salze von Polyphosphonium-Ionen her, deren drei bis fünf Dendrone aus $[\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_3]$ -Wiederholungseinheiten aufgebaut sind und die bis zu 40 positive Ladungen tragen.^[12] Die Reduktion der zentralen $\text{P}=\text{O}$ -Einheit im Kern eines solchen Phosphonium-Kaskadenmoleküls lieferte ein dendritisches Phosphan, dessen durch Koordination eines AuCl -Fragments nachgewiesene Ligandenfunktionalität nicht an der Oberfläche, sondern im Zentrum angesiedelt ist.^[12c]

Neutrale Phosphor-Dendrimere wurden erstmals von den Arbeitsgruppen von Majoral^[13] und wenig später von denen von DuBois und Labarre beschrieben. DuBois et al.^[14] stellten dendritische Oligophosphane durch repetitive Addition von Vinylphosphonsäureestern an primäre Phosphane und anschließende Regeneration der PH_2 -Endgruppen durch Reduktion der Esterfunktion her; der Kettenabschluß erfolgte durch Addition von Monovinylphosphanen an die äußeren PH_2 -Gruppen. Die Umsetzung des größten derartigen Moleküls (15 Phosphanzentren) mit $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4]^{2+}$ lieferte als Hauptprodukt den Komplex **10**,

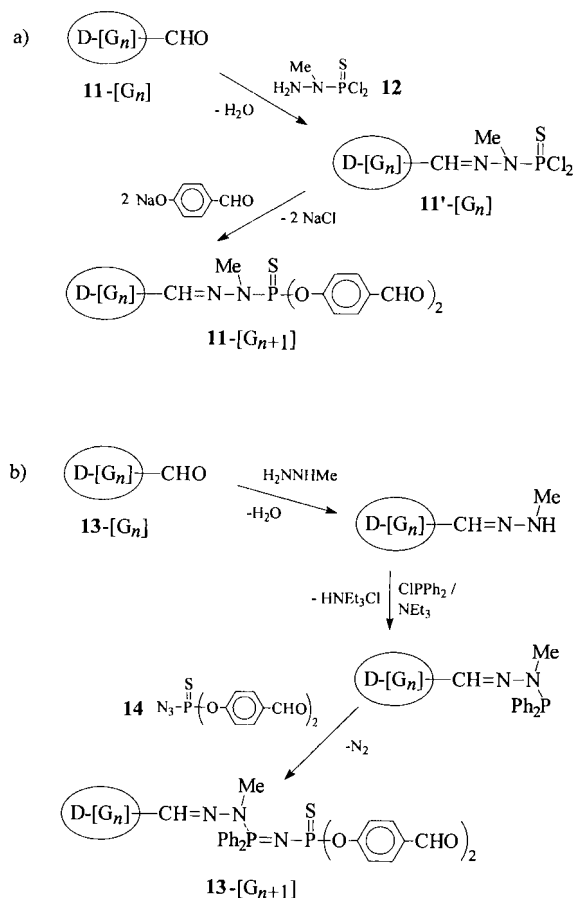


der die elektrochemische Reduktion von CO_2 zu CO mit ähnlicher Geschwindigkeit und Selektivität wie analoge monomere Pd-Komplexe katalysiert. Ähnlich reaktiv war auch ein durch vierfache Addition von $\text{HP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PET}_2)_2$ an Tetravinylsilan und anschließende Reaktion mit $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4]^{2+}$ erhaltenes „gemischtes“ P/Si-Dendrimer.

Labarre et al.^[15] nutzen die Funktionalität von Cyclophosphazenen zur Bildung hochverzweigter sphärischer Dendrimere mit $N_1 = 6$ und $N_6 = 5$.^[16] Ausgangspunkt ihrer Synthese ist ein durch erschöpfende Aminolyse von Hexachlorcyclotriphosphazenen mit langkettigen α,ω -Diaminen zugängliches Hexamin („Sexapus“), auf dessen endständige Aminogruppen weitere Phosphazenen-„Bodenplatten“ aufgepfropft werden. Durch Wiederholung dieser zweistufigen Reaktionsfolge wurden Kaskadenmoleküle bis zur fünften Generation aufgebaut, wobei allerdings mit steigender Molekülgröße ein zunehmender Anteil an unvollständig substituierten Nebenprodukten anfiel. Zwar ließen sich diese chromatographisch abtrennen, doch liefern die vorliegenden analytischen Daten der Produkte keine eindeutigen Belege für das Fehlen von Strukturdefekten (z.B. durch Zusammenwachsen von Dendronen oder Cyclisierungen), die

zu Polydispersität und niedrigeren Molekulargewichten als dem theoretischen Wert von ca. 1830 kDa führen könnten. Nach einer Überlegung der Autoren sollte sich das aus unvollständigen Umsetzungen resultierende Verunreinigungsrisiko durch eine modifizierte Reaktionsfolge vermindern lassen, bei der durch Aufpfropfen eines „Sexapus“ und anschließend eines Cyclotriphosphazens auf eine vorhandene Bodenplatte zwei neue Dendrimergenerationen in zwei Schritten entstehen.

Der bisher größte Entwicklungsschub in der Chemie der Phosphor-Dendrimere ging von der Herstellung dendritischer Polythiophosphorylamide aus, für deren Aufbau aus aldehydterminierten Bausteinen Majoral et al. zwei Reaktionsfolgen beschrieben (Schema 3). Im einen Fall erfolgt das Generationen-

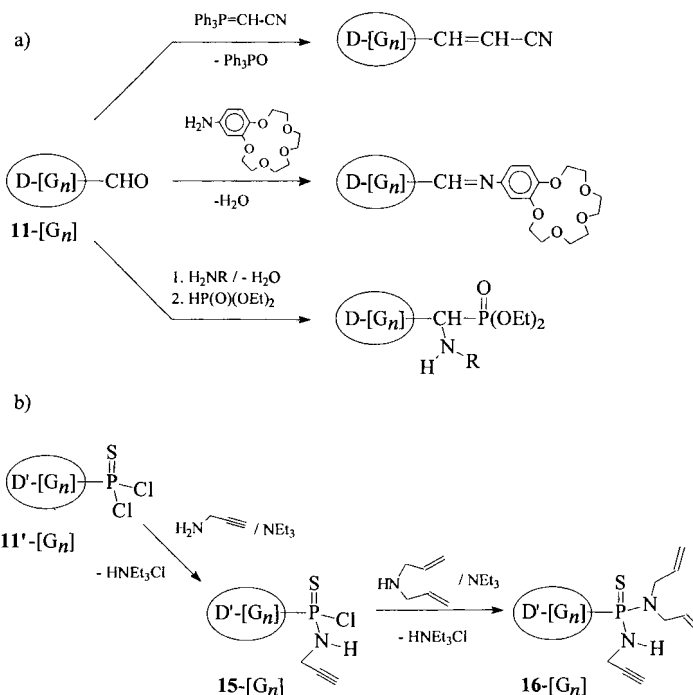


Schema 3. a, b) Zwei Reaktionsfolgen zum Aufbau von Thiophosphoryl-Dendrimern.

wachstum in zwei Schritten durch Schiff-Kondensation mit dem Hydrazinothiophosphoryldichlorid **12** und anschließende Substitution der Cl-Gruppen mit dem Na-Salz von 4-Hydroxybenzaldehyd.^[13] Nach dem zweiten Verfahren^[17] wird eine neue Generation durch Umsetzung mit Methylhydrazin, Überführung des gebildeten Hydrazons in ein Aminophosphan (oder alternativ^[18] Mannich-Reaktion mit $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{OH}$) und anschließende Staudinger-Reaktion mit dem Thiophosphorylazid **14** in drei Stufen erhalten. Da beide Reaktionsfolgen bei Verbindungen mit CHO-Endgruppen beginnen und enden, können sie leicht miteinander kombiniert werden und eröffnen so einen Zugang zu Schicht-Block-Dendrimern, die in jeder Gene-

ration unterschiedlich konstituiert sind.^[18] Bedingt durch den niedrigen Verzweigungsgrad ($N_0 = 2$), große Segmentlänge und die einfach durchführbare Abtrennung der Nebenprodukte konnten Thiophosphoryl-Dendrimere mit drei, vier sowie sechs Hauptzweigen, guten Löslichkeitseigenschaften und hohen theoretischen Molekulargewichten (> 3000 kDa für **11**-[G_{12}])^[19] hergestellt werden.^[13, 17–19] Während die berechneten Massen bei Dendrimern der ersten und zweiten Generation massenspektrometrisch bestätigt wurden,^[19] gelang dies bei höhermolekularen Dendrimern bisher nicht; nach ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind die Abweichungen von der erwarteten Monodispersität allerdings selbst bei den größten untersuchten Thiophosphoryl-Dendrimern so gering, daß innerhalb der spektroskopischen Nachweisgrenzen keine auf unvollständige Reaktionen zurückführbaren Strukturdefekte feststellbar sind.^[13, 17, 19–23]

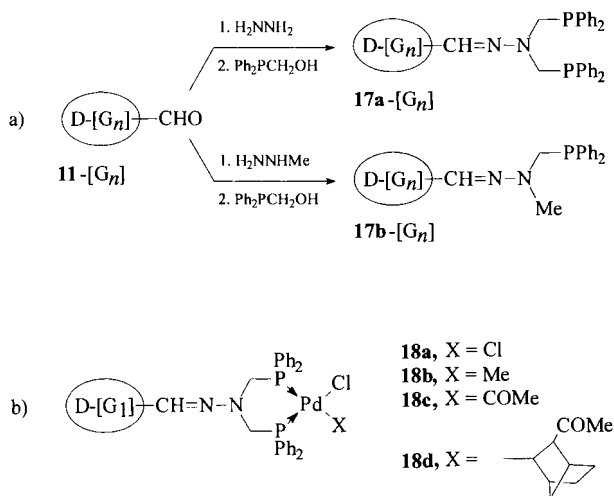
Die hochreaktiven Endgruppen erweisen sich nicht nur für das Skelettwachstum, sondern auch für die Oberflächenmodifizierung als äußerst nützlich. So zeigten Majoral et al., daß eine Derivatisierung peripherer CHO-Gruppen über Schiff- und Wittig-Reaktionen^[19, 20] oder Phosphonatadditionen^[21] nahezu unabhängig von der Größe (Generation) des Dendrimers gelingt. Einige Beispiele, die das Potential dieser Reaktionen zur Einführung neuer Funktionalitäten andeuten, sind in Schema 4a dargestellt. Analoge Umwandlungen von $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ -Endgruppen wurden bisher vorwiegend anhand von Aminolyse- und Alkoholysereaktionen untersucht,^[20a, 22] wobei die bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen mögliche sukzessive Substitution der beiden Chloratome einer Phosphoryleinheit durch zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen besonders bemerkenswert ist.^[22] Dadurch werden erstmals polyfunktionelle Dendrimere wie **15** und **16** gezielt zugänglich, die an jeder „Astspitze“ bis zu vier unterschiedliche Endgruppen tragen,



Schema 4. Endgruppenfunktionalisierung a) bei Aldehyd- und b) bei Thiophosphoryl-Dendrimern.

über die beispielsweise mehrere verschiedene aktive Substrate in enger räumlicher Nachbarschaft eingebunden werden könnten (Schema 4b).

Besondere Aufmerksamkeit wurde Dendrimeren mit Phosphanendgruppen zuteil, die durch die auch als Aufbaureaktion genutzte Mannich-Kondensation von Hydrozonen mit NH - oder NH_2 -Funktion und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{OH}$ zugänglich sind (Schema 5a) und deren Eignung als multiple ein- bzw. zweizählige Liganden durch die Synthese einiger Übergangsmetallkomplexe belegt wurde.^[23] Die erfolgreiche Methylierung des Pd-Komplexes **18a** mit Cp_2ZrMe_2 oder MeMgBr zu **18b** und dessen Umwandlung zu **18c** und **18d** durch sukzessive Insertion von CO und Norbornen in die M-C-Bindung (Schema 5b) zeigten erst-

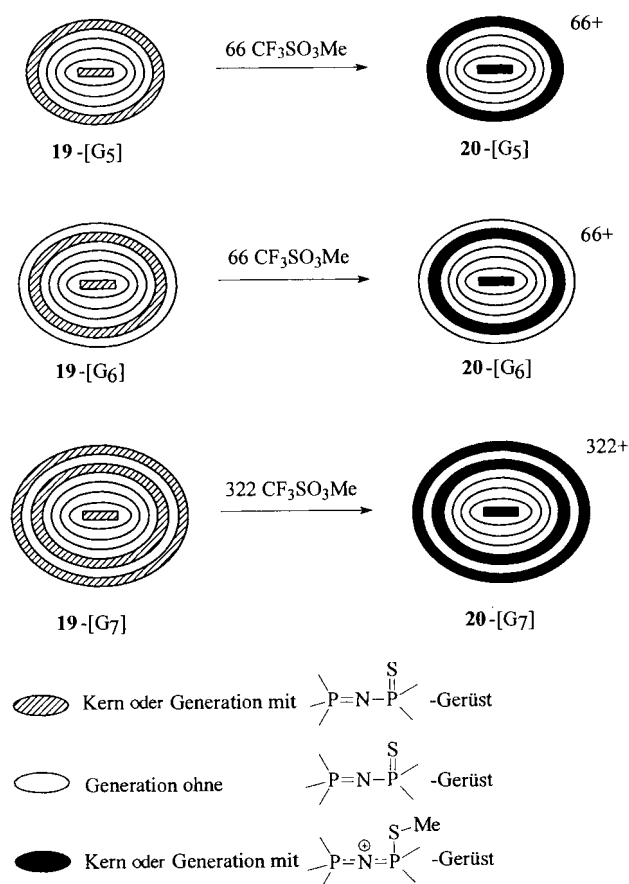


Schema 5. a) Synthesen phosphanfunktionalisierter Dendrimeren sowie b) die Dendrimer-Pd-Komplexe **18**.

mals eindrucksvoll, daß sich präparativ relevante metallorganische Reaktionen ohne weiteres auf der Oberfläche anorganischer Dendrimeren durchführen lassen.^[23b] Auf die künftige Nutzung dieser und ähnlicher Reaktionen in Synthesen oder katalytischen Anwendungen darf man gespannt sein. Die Belegung der Phosphanoberflächen von Dendrimeren des Typs **17b** mit 48 (**17b** -[G₃]) bis ca. 3000 AuCl -Einheiten (**17b** -[G₁₀]) ermöglichte auch die direkte elektronenmikroskopische Visualisierung der gebildeten Komplexe. Hierbei konnten einzelne sphärische Dendrimermoleküle mit Größen von 6 (**18b** -[G₃]) bis 15 nm (**18b** -[G₁₀]) nachgewiesen werden; die Größe nahm bis zur fünften Generation regelmäßig um 1.5 nm pro Schicht zu.^[23a, c]

Nach ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Studien kann bei allen untersuchten Oberflächenreaktionen von Thiophosphoryl-Dendrimeren eine im Rahmen der Nachweisgenauigkeit vollständige Substitution der Endgruppen erreicht werden,^[19–23] wobei abgesehen von einer in wenigen Fällen festgestellten Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Dendrimergröße^[20] keine generationenabhängigen Änderungen im Reaktionsverhalten festgestellt wurden. Wie Majoral et al. kürzlich zeigten,^[18] ist die innere Struktur größerer Thiophosphoryl-Dendrimeren darüber hinaus offen genug, um eine Funktionalisierung auch in tieferen Schichten zuzulassen. So reagieren Schicht-Block-Dendrimeren wie **19** mit Methyltri-

fluormethansulfonat unter spezifischer S-Alkylierung von $(\text{Ph})_2\text{P}=\text{NP}(\text{S})$ -Einheiten zu Polykationen **20**, deren Ladungen sich in definierten Schichten an der Oberfläche, im Kern und/oder in inneren Zellen befinden (Schema 6).



Schema 6. Polyalkylierungen von Thiophosphoryl-Dendrimeren.

Die Alkylierung der Kerneinheit war bei Dendrimeren bis zur sechsten Generation direkt ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar; bei **19** -[G₇] ließ sich eindeutig die Alkylierung der äußersten und der drittaußersten Schicht belegen, während über eine Reaktion am Kern kein Aufschluß erhalten wurde. Bemerkenswert an dieser Reaktion ist nicht nur, daß der Kern eines anorganischen Dendrimeren der sechsten Generation überhaupt für definierte Reaktionen verfügbar ist,^[18] sondern vor allem die hohe Chemo-selektivität, durch die zwischen den beiden vorhandenen Typen von $\text{P}=\text{S}$ -Einheiten eindeutig diskriminiert wird. Diese Befunde lassen vermuten, daß Unterschiede in der Reaktivität innerer und peripherer funktioneller Gruppen recht gering sind, und öffnen ein Tor zur weiteren Entwicklung einer (metall)organischen Chemie nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren eines Dendrimeren.

Die Trendwende^[11c] von einer reinen Gerüstarchitektur zur Untersuchung funktioneller Moleküle ist auch bei anorganischen Dendrimeren längst vollzogen. Standen im Hinblick auf mögliche Funktionen bisher vor allem die aus der Häufung reaktiver Gruppen resultierenden kooperativen Effekte (z. B. multiple Redoxreaktionen) im Vordergrund, dürften in Zukunft Aspekte wie die Polymerfixierung/Immobilisierung von Re-

gentien oder Katalysatoren zur leichten Abtrennung aus Reaktionsmischungen (z. B. in Zweiphasen- oder Membranreaktoren⁽¹¹⁾) oder die präparative Nutzung „multipler“ Dendrimere mit mehreren unterschiedlichen peripheren Funktionalitäten an Bedeutung gewinnen. Auch die Nutzung spezifischer Wirt-Gast-Beziehungen zur chemoselektiven Steuerung von Reaktionen an funktionellen Gruppen im Inneren von Dendrimern im Hinblick auf die Entwicklung selektiver Synthesereagentien oder Katalysatoren erscheint im Bereich des Möglichen.

Stichworte: Dendrimere • Kaskadenreaktionen • Phosphor • Silicium

- [1] Übersichten: a) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138; b) H. B. Meckelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, 104, 1609 bzw. **1992**, 31, 1571; c) J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *ibid.* **1994**, 106, 2507 bzw. **1994**, 33, 2413; d) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules. Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, V. S. Papkov, A. A. Zhdanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1989**, 309, 376.
- [3] H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, T. Tsumuraya, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7077.
- [4] a) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1400; b) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. de Wilde, R. A. C. Brandes, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 466.
- [5] a) L. L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* **1993**, 26, 963; b) D. Seyferth, D. Y. Son, *Organometallics* **1994**, 13, 2682.
- [6] V. Huc, P. Boussagué, P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 521, 253.
- [7] J. B. Lambert, J. L. Pflüg, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 98.
- [8] A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4195.
- [9] F. Lobete, I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 109.
- [10] B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2575.
- [11] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659.
- [12] a) K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1084; b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 987; c) R. Engel, K. Rengan, C.-S. Chang, *Heteroat. Chem.* **1993**, 4, 181.
- [13] N. Launay, A.-M. Caminade, R. Lahana, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1589.
- [14] A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5482.
- [15] F. Sournies, F. Crasnier, M. Graffeuil, J.-P. Faucher, R. Lahana, M.-C. Labarre, J.-F. Labarre, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 578.
- [16] N_i und N_b bezeichnen die Zahl der vom Kern bzw. von einem Verzweigungspunkt ausgehenden Äste.
- [17] C. Gaillot, D. Prévoté, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5470.
- [18] C. Larré, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 596.
- [19] A.-M. Caminade, M. Slany, N. Launay, M.-L. Lartigue, J.-P. Majoral, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, 109/110, 517.
- [20] a) N. Launay, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3282; b) N. Launay, M. Slany, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3799.
- [21] D. Prévoté, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, persönliche Mitteilung.
- [22] a) M. Slany, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9053; b) M.-L. Lartigue, M. Slany, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1417.
- [23] a) M. Slany, M. Bardaji, M.-J. Casanove, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9764; b) M. Bardaji, M. Kustos, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, B. Chaudret, *Organometallics* **1997**, 16, 403; c) M. Slany, M. Bardaji, A.-M. Caminade, B. Chaudret, J.-P. Majoral, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1939.