

Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden. CLXIII [1] N,O-Chelatkomplexe mit Propargylglycinat

Metal Complexes of Biologically Important Ligands. CLXIII [1] N,O-Chelate Complexes with Propargylglycinate

Walter Ponikwar, Thomas Hauck und Wolfgang Beck*

München, Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 2006.

Professor Kurt Dehnicke zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract. The N,O-chelate complexes with propargylglycinate(L), CuL₂, NiL₂, [(Ph₃P)₂Pd(L)](BF₄), (*o*-Tolyl)(Ph₃P)Ni(L), (Di-*o*-tolylphosphino)benzylPd(L) have been prepared and characterized by spectroscopic methods.

Keywords: Propargylglycine; Copper; Nickel; Palladium

Bei Aminosäuren können durch Koordination an ein Metallion die Amino- und/oder die Carboxylat-Gruppe geschützt werden, um Reaktionen an diesen Funktionen zu verhindern. So läßt sich in Cobalt(III)-Komplexen die Amino- [2–4] oder die Carboxylat-Funktion [5] durch Bindung an das Metallion für die Peptidsynthese schützen. In unserem Arbeitskreis [6] erwies sich Platin(II) als effektive Amino-Schutzgruppe z.B. in der Peptid-Synthese. Sehr nützlich sind die Kupfer(II)-Komplexe mit N,O-koordiniertem Lysinat und Ornithinat für Reaktionen an der Aminogruppe in der Seitenkette [7–12] oder auch zur Koordination der ωNH₂-Gruppe an ein weiteres Metallion [10].

Über den Kupfer(II)-N,O-Chelatkomplex von *p*-Aminophenylalanin läßt sich *p*-Iodphenylalanin herstellen [13]. Die Kupfer-N,O-Chelatkomplexe mit den Anionen von Asparagin- und Glutaminsäure können für Reaktionen an der freien Carboxyl-Funktion eingesetzt werden [14]. In Platin-Chelatkomplexen mit C-Allylglycinerster lassen sich Nucleophile an die koordinierte C=C-Doppelbindungen addieren [15]. Vor diesem Hintergrund interessierte uns das komplexchemische Verhalten von C-Propargylglycinat mit einer C≡C Dreifachbindung in der Seitenkette der Aminosäure. Im Folgenden stellen wir einige Komplexe mit diesen Liganden vor.

(*S*)-Propargylglycin kommt in der Natur in Streptomycin vor und wurde als Inhibitor von Enzymen (Cystathion- und Methioninylase), auch im Hinblick auf medizinische Anwendung, viel untersucht [16, 17].

Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung von Kupfer(II)-hydroxid bzw. von Nickel(II)-hydroxid mit einer wäßrigen Lösung von (*R,S*)-Propargylglycin wurden die Metallbis(chelate) **1** und **2** erhalten. Die hellblauen (Cu) bzw. türkisfarbenen (Ni) Verbindungen sind in den üblichen Lösemitteln nur wenig löslich. Die IR-Spektren zeigen die für N,O-Chelate charakteristische ν_{as}CO₂-Absorption bei 1600 cm⁻¹ (Tab. 1). Die Banden der Ethinyl-Gruppe werden bei 3280 (C≡CH) bzw. 2118 cm⁻¹ (C≡C) beobachtet. Für **1** und **2** nehmen wir eine planare Bischelat-Struktur an, wie sie für Nickel(II)-glycinat, Ni(NH₂CH₂CO₂)₂·(OH₂)₂ [18], röntgenographisch bestimmt wurde mit *trans*-Stellung der Amino- (bzw. CO₂⁻) Gruppen. Bei Bis(α-aminocarboxylato)Kupfer-Komplexen ist *cis*- und *trans*-Stellung bekannt [19]. Bei den Bis(glycinato)-Verbindungen von Cu²⁺ und Ni²⁺ wird das Oktaeder durch Wassermoleküle bzw. Carboxyl-O-Atome vervollständigt [18, 19].

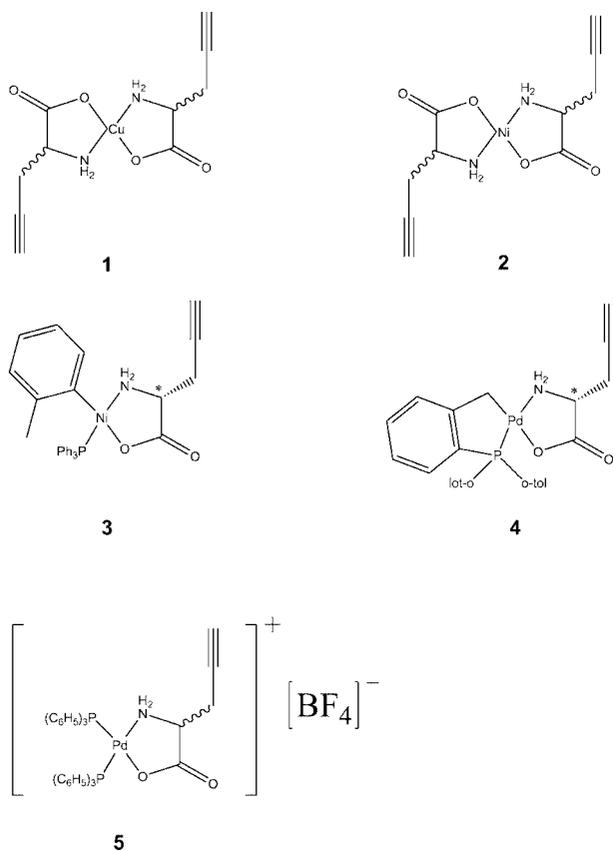
Weitere Komplexe von Propargylglycinat **3** und **4** sind durch Reaktion von (*R*)-Propargylglycinat mit [(*o*-Tolyl)(Ph₃P)₂NiBr] [20], mit Bis(*o*-Di-*o*-tolylphosphino-benzyl)Pd₂(acetat)₂ (einem effektiven Katalysator und sehr günstigem Ausgangskomplex) [21], sowie mit [(Ph₃P)₂PdCl]₂(BF₄)₂ [22] zugänglich. Die Umsetzung von [(Ph₃P)₂Pd(μ-Cl)]₂⁺(BF₄)₂ mit Propargylglycinat lieferte den Kom-

Tabelle 1 IR-Daten von **1–5** (in KBr, cm⁻¹)

	ν(NH ₂)/ν(C≡CH)	ν(C≡C)	ν _{as} (CO ₂)	δ(NH ₂)	ν _s (CO ₂)
1	3240, 3130m	3282s	2119w	1625s	
2	3348s	3281s	2117w	1595s	
3	3316m	3250m		1612s	1593s 1378m
4	3296, 3130m	3236m		1623s	1591m 1382m
5 ^{a)}	3278, 3125m	3230w		1637s	1579m

^{a)} in Nujol

* Prof. Dr. W. Beck
Department Chemie und Biochemie
Universität München
Butenandtstr. 5-13
D-81377 München
Email: wbc@cup.uni-muenchen.de



Formel 1

Tabelle 2 $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 3–5 (d_4 -Methanol)

	α -H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	$\text{C}\equiv\text{C-H}$ -Isomerenverhältnis	
Propargylglycin	3.23			
3	4.05/3.89	2.52/2.40	2.16/2.03	1/1
4	3.59/3.32	2.78/2.50	2.08/1.94	5/1

plex 5. Zu 3, 4 und 5 entsprechende Komplexe haben wir auch mit anderen α -Aminosäuren herstellen können [23]. Die IR-Spektren weisen die Komplexe 3–5 als N,O-Chelate aus ($\nu_{\text{as}} \sim 1620\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$). In den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren werden für 3–5 jeweils zwei $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale beobachtet. Während dies für 5 mit zwei nicht äquivalenten P-Atomen zu erwarten ist, sind für 3 und 4 *cis/trans*-Isomere anzunehmen. Im Einklang mit dem Vorliegen von *cis/trans*-Isomeren wird auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für 3 und 4 ein doppelter Signalsatz gefunden (sowie auch ein doppelter Signalsatz im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 4), was besonders deutlich an den Signalen der CH_3 -Tolylgruppen und der Alkinyprotonen zu erkennen ist (vgl. Tab. 2). Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen ist, ist für 4 ein deutliches Überwiegen eines Isomers festzustellen, was im Einklang mit dem größeren sterischen Anspruch der Di-*o*-tolylphosphino-Gruppe steht. Charakteristisch für die Koordination des Propargylglycinat-Anions ist die Tieffeldverschiebung des Signals des α -H-Atoms für 3 und 4 gegenüber "freiem" Propargylglycin (Tab. 2).

In den FAB-Massenspektren der (nicht analysenreinen) Verbindungen 3 und 4 tritt jeweils der Molekülpeak auf (Exp. Teil). Gegen eine Beteiligung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung an der Koordination, die auch aus sterischen Gründen ungünstig erscheint, spricht die

chemische Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3 und 4, die typisch ist für eine „freie“ $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Gruppe, sowie die Lage der $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ - und $\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$ -Banden im IR-Spektrum von 1–5 (Tab. 1).

Versuche um Herstellung weiterer Komplexe mit dem Propargylglycinat-Liganden waren wegen der reduzierenden Wirkung dieses Anions nicht erfolgreich.

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Propargylglycin wurde im Handel bezogen.

Bis[(*R,S*)-propargylglycinato]Cu^{II} (1)

Zu einer Lösung von 39.9 mg (0.2 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Wasser gibt man langsam unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 46.0 mg (*R,S*)-Propargylglycin in 5 ml Wasser, welche vorher mit 0.4 ml einer 1 m NaOH-Lösung versetzt wurde. Die hellblaue $\text{Cu}(\text{OAc})$ -Lösung färbt sich augenblicklich tief blau und nach 50%iger Zugabe der deprotonierten Aminosäure fällt ein blauer Feststoff aus. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 4 h lang gerührt und anschließend der entstandene hellblaue Feststoff abzentrifugiert. Der Rückstand wird mit 10 ml Methanol versetzt und ca. 30 min gerührt. Nach erneutem Abzentrifugieren wird das hellblaue Produkt 4 d lang bei ca. 55 °C am Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 55 mg (95%). Fp. (Zers.) 280 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$ (287.76): Ber. C 41.74, H 4.20, N 9.76; Gef. C 41.36, H 4.20, N 9.79 %.

Bis[(*R,S*)-propargylglycinato]Ni^{II} (2)

Zu einer Lösung von 47.5 mg (0.2 mmol) $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml Wasser werden 0.4 ml einer 1 m NaOH (0.4 mmol) gegeben. Zu dem entstandenen grünen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Niederschlag gibt man nun langsam unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 46.0 mg (0.4 mmol) (*R,S*)-Propargylglycin in 5 ml Wasser. Der grüne Niederschlag verschwindet augenblicklich. Die Reaktionsmischung läßt man 2 h lang nach vollendeter Zugabe der Aminosäure rühren. Nach ca. 60 min kommt es zu einer Eintrübung der Lösung. Nach ca. 100 min bildet sich ein türkisfarbener Feststoff. Dieser wird durch Zentrifugieren abgetrennt, mit 10 ml Methanol versetzt und 30 min lang gerührt. Ausb. 50 mg (88%). Fp. (Zers.) 390 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (291.92): Ber. C 41.14, H 4.48, N 9.59; Gef. C 40.75, H 4.26, N 9.55 %.

[(Ph_3P)(*o*-tolyl)(*R*)-propargylglycinato]Ni (3)

150.9 mg (0.2 mmol) $\text{trans}(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\textit{o}\text{-tol})\text{Br}$ [20] werden in 15 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur langsam unter Rühren mit einer Lösung von 22.6 mg (0.2 mmol) (*R*)-Propargylglycin und einer äquimolaren Menge (0,2 mmol) NaOMe in 10 ml Methanol versetzt. Nach ca. 50%iger Zugabe beobachtet man eine deutliche Farbaufhellung von dunkelorange nach hellgelb. Nun läßt man die klare hellgelbe Lösung noch weitere 1 h rühren, bevor die Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt werden. Der gelbe Rückstand wird mit ca. 30 ml Diethylether versetzt und die entstehende Suspension 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt. Der nun feinkristalline gelbe Feststoff wird mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt und am Ölvakuum 3 h getrocknet. Man erhält einen feinkristallinen gelben Feststoff. Die Verbindung ist nicht analysenrein.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD): δ = 2.03 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.16 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{C-H}$), 2.40 (s, 3H, CH_3Ph), 2.52 (s, 3H, CH_3Ph), 3.09 (m, 4H, β -H), 3.36 (m,

4H, NH₂), 3.89 (m, 1H, α -H), 4.05 (M, 1H, α -H), 6.25-6.78 (m, 8H, CH₃Ph), 7.05-7.48 (m, 30H, PPh₃). – ³¹P-NMR (109.4 MHz, CD₃OD): δ = 27.83 (s, PPh₃), 28.93 (s, PPh₃). – FAB⁺MS (m-NBA): m/z = 524 (20%) [M+H], 412 (5%) [M-Ligand], 320 (5%) [M-Ligand-(*o*-tolyl)], 262 (100%) [M-PPh₃, PPh₃], 171 (4%) [M-PPh₃-(*o*-tolyl)], 150 (10%) [M-PPh₃-Ligand].

[(*o*-(Di-*o*-tolylphosphino)benzyl)(*R*)-propargylglycinato]Pd] (4) 68.0 mg (0.6 mmol) (*R*)-Propargylglycin werden in 10 ml Methanol suspendiert und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension wird nun langsam unter Rühren zu einer gelben Lösung von 253.2 mg (0.3 mmol) trans-Di(μ -acetato)-bis[*o*-(di-*o*-tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II) [21] in 10 ml Dichlormethan gegeben und die Lösung mit weiteren 5 ml Methanol verdünnt. Die fast farblose Lösung wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Die entstandene Essigsäure wird durch leichtes Erwärmen des Feststoffs auf ca. 60 °C im Vakuum vollständig entfernt. Man erhält einen hellbeigen Feststoff.

¹H-NMR (399.8 MHz, CD₃OD): δ = 1.94 (s, 1H, C=C-H), 2.08 (s, 1H, C=C-H), 2.17 (m, 4H, β -H), 2.50 (s, 6H, CH₃Ph), 2.78 (s, 6H, CH₃Ph), 2.99 (m, 4H, CH₂), 3.32 (m, 1H, α -H), 3.59 (m, 1H, α -H), 6.84-7.43 (m, 24H, *o*-tol, benzyl). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CD₃OD): δ = 21.8 (s, CH₃), 22.3 (s, CH₃), 23.4 (s, CH₃), 23.9 (s, CH₃), 28.8 (s, CH₂), 30.0 (s, CH₂), 53.3 (s, α -C), 55.7 (s, α -C), 71.8 (s, C=C-H), 81.0 (s, C=C-H), 125.8 (m, C_{Ar}), 127.9 (m, C_{Ar}), 130.8 (m, C_{Ar}), 131.3 (m, C_{Ar}), 131.9 (m, C_{Ar}), 142.4 (m, C_{Ar}), 157.4 (m, C_{Ar}), 182.0 (s, COO), 184.8 (s, COO). – ³¹P-NMR (161.8 MHz, CD₃OD): δ = 36.78 (s, (*o*-tol)₂P(*o*-benzyl)), 35.66 (s, (*o*-tol)₂P(*o*-benzyl)). – FAB⁺MS (m-NBA): m/z = 522 (25%) [M+H], 410 (85%) [M-Ligand], 219 (5%) [M-P(*o*-tol)₃].

(*R,S*)-Propargylglycinato(bistriphenylphosphan)palladium(II)-tetrafluoroborat (5)

0.5 mmol (65 mg) [Pd₂Cl₂(PPh₃)₄][BF₄]₂ [22] werden in 2 ml CH₂Cl₂ bei –78 °C gelöst. Zu einer Suspension von 113 mg (1.0 mmol) (*R,S*)-C-Propargylglycin in 0.5 ml MeOH tropft man 1 mmol NaOMe in frisch bereiteter NaOMe-Lösung in MeOH. Die klare Lösung des Aminosäureanions tropft man bei –78 °C zur gerührten Lösung des Komplexes und läßt anschließend noch weitere 24 h bei –78 °C rühren. Danach wird zur Reaktionslösung so lange kalter Diethylether hinzugegropft, bis eine bleibende Trübung entsteht. Das ausgefallene NaCl wird in der Kälte abzentrifugiert und die überstehende Lösung mit 60 ml kaltem Ether versetzt. Der ausgefallene weiß-gelbe Niederschlag wird in der Kälte abzentrifugiert und zweimal mit 20 ml kaltem Ether gewaschen, wobei die Suspension immer in der Kälte behandelt wird. Man trocknet im Ölpumpenvakuum bei –50 °C und erhält ein hellgelbes Pulver. Ausb. 332 mg (70%), Schmp. 80 °C.

C₄₁H₃₆BF₄NO₂P₂Pd (829.9): Ber. C 59.34, H 4.37, N 1.69; Gef. C 58.38, H 4.44, N 1.63 %.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD/CDCl₃): δ = 2.50 (s, 1H, C=CH), 2.67, 2.68 (m, 2H, CH₂), 3.91 (m, 1H, α -CH). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = 29.0, 34.4 (J(P-P) = 23.5 Hz). – ¹³C-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ = 24.5 (s, CH₂), 57.3 (s, α -CH), 74.2 (s, C=C-H), 79.8 (C=CH), 123.0-156.0 (m, C₆H₅).

- [1] 162. Mitteilung siehe R. Urban, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 955.
 [2] D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2772, 4539; J. P. Collman, E. J. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6096.
 [3] R. J. Browne, D. A. Buckingham, C. R. Clark, P. A. Sutton, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 49, 307.
 [4] Y. Wu, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4115.
 [5] St. S. Isied, C. G. Kuehn, C. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6752; St. S. Isied, A. Vassilian, J. M. Lyon, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **1982**, 104, 3910; St. S. Isied, C. G. Kuehn, J. M. Lyon, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2632; St. S. Isied, J. M. Lyon, A. Vassilian, *Int. J. Pept. Protein. Res.* **1982**, 19, 354; N. Mensi, St. S. Isied, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 147; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7882; G. C. Baumann, J. A. Potenza, St. S. Isied, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 156, 85; B. E. Arbo, St. S. Isied, *Int. J. Pept. Protein. Res.* **1993**, 42, 136.
 [6] W. Beck, *Pure & Appl. Chem.* **1988**, 60, 1357 und dort zit. Literatur; B. Purucker, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1972**, 27b, 1140; W. Beck, H. Bissinger, T. Castrillo de Castro, L. Olgemöller, B. Purucker, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3135.
 [7] A. C. Kurtz, *J. Biol. Chem.* **1937**, 122, 477; **1941**, 140, 705; **1949**, 180, 1253.
 [8] A. Neuberger, F. Sanger, *J. Biochem.* **1943**, 37, 515; F. Sanger, *J. Biochem.* **1946**, 40, 261; R. L. M. Synge, *J. Biochem.* **1948**, 42, 89; F. Turba, K. Schuster, *Z. Physiol. Chem., Hoppe Seyler's* **1948**, 283, 27; D. E. Wolf, J. Valiant, R. L. Peck, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2002; L. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 77, 6691; A. Kjaer, P. O. Larsen, *Acta Chem. Scand.* **1959**, 13, 1565; F. Albericio, E. Nicolás, J. Rizo, M. Ruiz-Gayo, E. Pedrosa, E. Giralt, *Synthesis* **1990**, 119.
 [9] I. O. Hartwell, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1284.
 [10] J. Chen, K. Sünkel, W. Beck, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 792.
 [11] Übersicht: E. Wünsch in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XV/1, 470, Thieme, Stuttgart **1974**; J. F. W. McOmie, *Chem. & Ind.* **1979**, 603 und dort zitierte Literatur.
 [12] W. Ponikwar, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 92.
 [13] S. A. Metwally, H. H. Coenen, G. Stöcklin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 4437.
 [14] W. A. R. van Heeswijk, M. J. D. Eenink, J. Feijen, *Synthesis* **1982**, 744; W. E. Hanby, S. G. Waley, J. Watson, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3239.
 [15] I. Zahn, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1065.
 [16] Vgl. z.B. M. Johnson, D. Jankowski, P. Marcotte, H. Tanaka, N. Esaki, K. Soda, C. Walsh, *Biochemistry* **1979**, 18, 4690.
 [17] Im SciFinder, Scholar, finden sich unter "propargylglycine" 384 Einträge.
 [18] H. C. Freeman, J. M. Guss, *Chem. Commun.* **1968**, 485.
 [19] H. C. Freeman, J. M. Guss, *Acta Crystallogr.* **1968**, 24, 1133; H. C. Freeman, M. R. Snow, I. Nitta, K. Tomita, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1463; R. D. Gillard, R. Mason, N. C. Payne, G. B. Robertson, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1864; A. Dijkstra, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 588; A. L. Demaret, M. Fourati, G. Lapluye, *J. Chem. Res., Synopses* **1978**, 354; D. M. Martino, C. A. Steren, R. Calvo, O. E. Piro, *J. Solid State Chem.* **1991**, 90, 211; B. Blazic, N. Bukovec, P. Bukovec, F. Lazarini, *Vestnik, Slovenskega, Kemijskega Društva* **1992**, 39, 285; *C. A.* **1993**, 118, 136698; B. Kaitner, N. Paulic, G. Pavlovic, J. Sabolovic, *Polyhedron* **1999**, 18, 2301.
 [20] S. Y. Desjardins, K. J. Cavell, H. Jin, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 515, 233.
 [21] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, K. Öfele, C. Brossmer, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Cat. A* **1996**, 108, 51; G. D. Frey, J. Schütz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Organometallics* **2005**, 24, 4416. Im SciFinder, Scholar, finden sich 130 Einträge über diesen Komplex.
 [22] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in G. Brauer (Herausgeb.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Vol. 3, Enke, Stuttgart **1981**.
 [23] Th. Hauck, K. Sünkel, W. Beck, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 391; W. Ponikwar, S. Mihan, K. Sünkel, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, im Druck.