

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ORGANISCHE PHOTOCHEMIE XXIX^{1,2} Synthese und Photoreaktionen eines Aroyl-Diphenylphosphins-Eine neuartige Photoinduzierte Sauerstoff-Transferreaktion

Manfred Dankowski^a; Klaus Praefcke^a; S. C. Nyburg^b; Winnie Wong-^{ng}^b

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin 12, Deutschland ^b

Department of Chemistry Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto, Toronto, Canada

To cite this Article Dankowski, Manfred , Praefcke, Klaus , Nyburg, S. C. and Wong-^{ng}, Winnie(1979) 'ORGANISCHE PHOTOCHEMIE XXIX^{1,2} Synthese und Photoreaktionen eines Aroyl-Diphenylphosphins-Eine neuartige Photoinduzierte Sauerstoff-Transferreaktion', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 7: 3, 275 – 280

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647908077480

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647908077480>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ORGANISCHE PHOTOCHEMIE XXIX^{1,2}

Synthese und Photoreaktionen eines Aroyl-Diphenylphosphins—Eine neuartige Photoinduzierte Sauerstoff-Transferreaktion

MANFRED DANKOWSKI und KLAUS PRAEFCKE*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135,
D-1000 Berlin 12, Deutschland.

und

S. C. NYBURG* und WINNIE WONG-NG

*Department of Chemistry, Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto,
Toronto MS 5 1A1, Canada*

(Received: March 5, 1979)

Es wird die Synthese und Photolyse des neuen [2-Brom- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphins (**5**) beschrieben. UV-Bestrahlung von (**5**) in Benzol liefert Produkte durch α -Spaltungen (**6** und **7**) und Photosubstitutionen (**7** und **8**) sowie das Phosphinoxid (**9**) durch neuartige Umlagerungsreaktion. Die Bildung von (**9**) wird durch photoinduzierten 1,2-Sauerstofftransfer aus der Carbonylgruppe auf den Phosphor erklärt. Von (**9**) wird eine Röntgenstrukturanalyse vorgelegt.

Synthesis and photolysis of the new [2-bromo- α -oxo-phenylmethane]-diphenylphosphine (**5**) is described. U. v. irradiation of (**5**) in benzene yields products via α -cleavages (**6** and **7**), and photosubstitutions (**7** and **8**), and the phosphine oxide (**9**) in a novel rearrangement reaction. The formation of (**9**) is interpreted by photoinduced 1,2-transfer of oxygen from the carbonyl function onto the phosphorous atom. An X-ray structure analysis of (**9**) is presented.

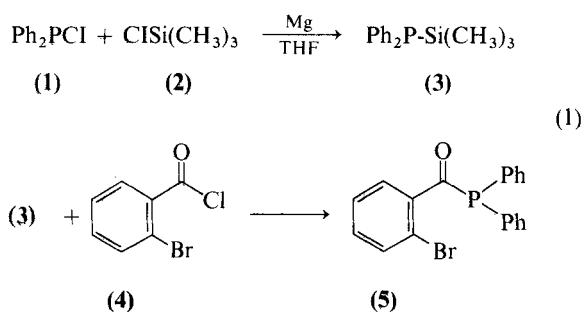
EINLEITUNG

Der Rahmen unserer Arbeiten bezüglich der Photoreaktionen von Thiocarbonsäure-S-arylestern,^{3,4} Selenocarbonsäure-Se-arylestern^{3,4} und Tellurocarbonsäure-Te-arylestern⁵ im Vergleich zu isoelektronischen Sauerstoffestern^{3a,6} soll erweitert werden durch Untersuchungen von ortho-substituierten α -Oxo-phenylmethan-diphenylphosphinen, die zu den bisherigen nicht mehr isoelektronisch sind. Nachdem einige Verbindungen synthetisiert werden konnten^{2,7} interessierte uns das bisher noch nicht untersuchte photochemische Verhalten dieses Verbindungstyps des dreibindigen Phosphors in Form von organisch substituierten Phosphinen.

AUSGANGSVERBINDUNG

Für die Darstellung von [2- Brom - α - oxo - phenyl - methan] - diphenylphosphin (5) wurde nach einem bekannten Verfahren^{2,7} das aus Chlordiphenyl-

phosphin (**1**) und Trimethylchlorsilan (**2**) gebildete Trimethylsilyl-diphenylphosphin (**3**)⁸ mit 2-Brombenzoylchlorid (**4**) umgesetzt (s. Schema 1).



Durch die Verwendung von Trimethylsilyldiphenylphosphin (3) anstelle von Alkali-diphenylphosphiden⁹ erhöht sich die Ausbeute beträchtlich.⁷

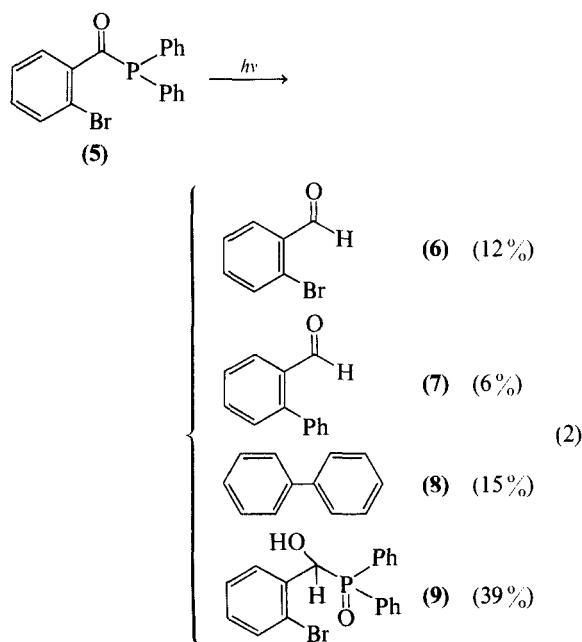
Die Struktur des neuen (5) ist durch IR-, MS-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ Spektroskopie, sowie durch korrekte Elementaranalyse belegt (s. Exp. Teil).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Untersuchung des massenspektrometrischen Verhaltens von (5) findet man, daß die α -Spaltung dominiert. Im Gegensatz zu anderen orthosubstituierten Aroyl-diphenylphosphinen¹⁰ ist bei (5) unter Elektronenstoß *kein* 1,2-Sauerstofftransfer zum Phosphor zu beobachten. Die Ergebnisse des elektronenstoßinduzierten Zerfalls von (5) stehen in Analogie zu denen einer früheren Arbeit.² Ein solcher 1,2-Sauerstofftransfer aus der Carbonylgruppe auf den Phosphor tritt dagegen, wie nachstehende Ergebnisse zeigen, photochemisch ein.

(5) liefert bei UV-Bestrahlung (Schema 2) in Benzol, infolge α -Spaltung und Wasserstoffabstraktion¹¹ 2-Brombenzaldehyd (6). Auch 2-Phenylbenzaldehyd (7) wird isoliert.

Da unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen aus (6) nicht (7) entsteht,^{3c} muß in benzolischer Lösung an (5) zunächst in Konkurrenz zur α -Spaltung von (5) eine wie bei 2-Halogenbenzoësäure-estern¹² beobachtete Photosubstitution von Brom gegen Phenyl eintreten, der danach ein α -Spaltungs- und Wasserstoffabstraktionsprozeß¹¹ unter Bildung von (7) folgt.



2,2'-Dibrombenzil oder Tetraphenyldiphosphin als denkbare Dimerisationsprodukte der α -Spaltungsbruchstücke von (5) treten nicht auf. Des weiteren erhält man Diphenyl (8) neben Spuren in

der Konstitution ungeklärten mono-Bromdiphenyls. Photohauptprodukt ist das Phosphinoxid (9) in 39 % Ausbeute, dessen Struktur auf elementaranalytischen und diversen spektroskopischen Daten einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse beruht.

Letztere wurde wegen der Sauerstoffbilanz und der Positionen der Sauerstoffatome in (9) ausgeführt.

Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Moleküls, Abb. 2 die Anordnung der Moleküle (9) in der Elementarzelle und Abb. 3 gibt die Bindungslängen und -winkel in (9) an. Die Röntgenstrukturanalyse beweist, daß das neue Photoprodukt die Struktur (9) besitzt. Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit den bei ähnlichen Verbindungen gefundenen Werten gut überein, lediglich einige C-C-Bindungen in den äußeren Bereichen der Phenylringe erscheinen infolge unkorrigierter Librationseffekte zu kurz.

Von den Bindungswinkeln am Phosphoratom in (9) sind die zwischen den Phenylgruppen C(8)-P-C(14) und der Winkel C(14)-P-C(7) kleiner als der Tetraederwinkel. Die anderen Winkel am Phosphor sind, in Übereinstimmung mit dem Prinzip, daß Doppelbindungen Einfachbindungen relativ stärker abstoßen, größer. Die benachbarten Moleküle entlang der y -Achse sind über

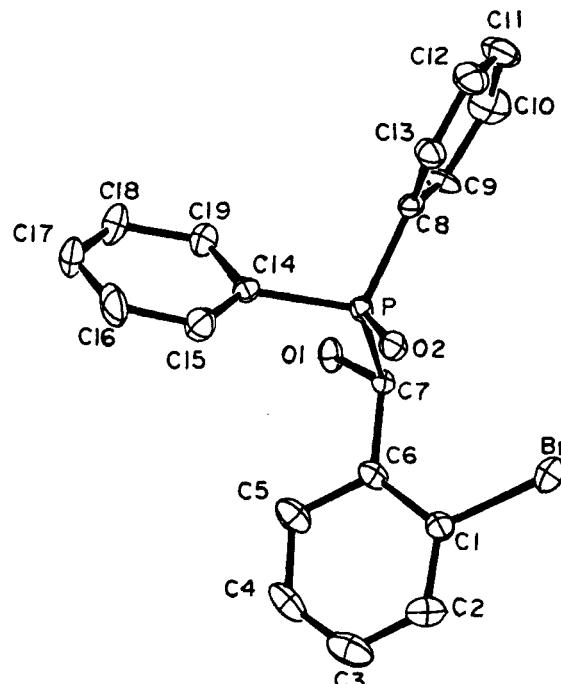


Abbildung 1: ORTEP-Zeichnung von (9).

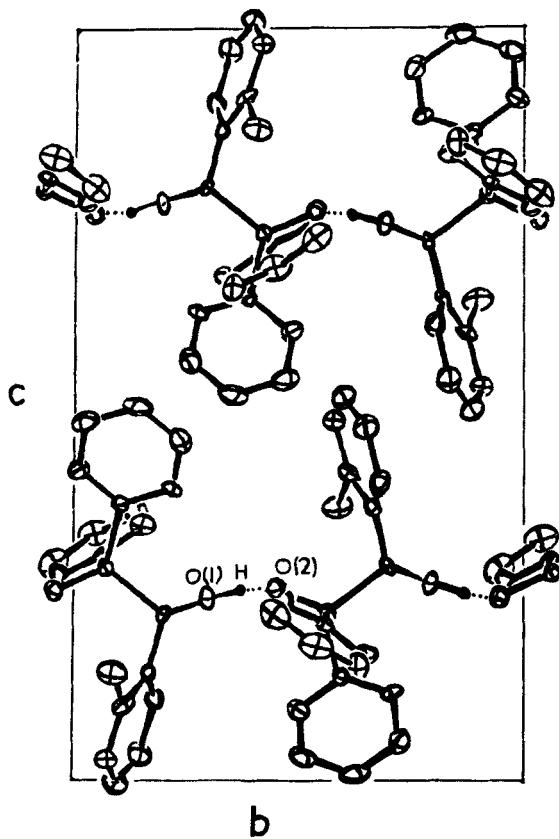


Abbildung 2: Zellanordnung von (9).

Wasserstoffbrücken O(1)—H(O1)---O(2) gebunden, der Abstand O(1)---O(2) beträgt 2.60 (1) Å und der Winkel O—H---O 154.5 (5)°.

Die photoinduzierte Bildung des Phosphinoxids (**9**) aus dem Phosphin (**5**) lässt sich derart rationalisieren, daß wir evtl. via Photoenolisierung ein Phosphonio-oxiren als Zwischenstufe annehmen, das sich unter Einwirkung des Nucleophils Wasser, dessen Herkunft derzeit noch ungeklärt ist, zum Phosphinoxid (**9**) öffnet. Das Carbonyl-Sauerstoffatom ist bei dieser Photoreaktion auf den Phosphor übertragen worden.

In einer früheren Arbeit¹³ wird ein thermisch induzierter 1,2-Sauerstofftransfer bei α -Hydroxyphenylmethan-phosphinen beschrieben, der durch Salzsäure katalysiert ablief. Auch eine Deutung des Reaktionsmechanismus' wurde vorgenommen, welcher aber nicht für den in unserer Arbeit beschriebenen 1,2-Sauerstofftransfer übernommen werden kann.

Ob diese neue Photoreaktion generellerer Natur ist und möglicherweise über Carbenzwischenstufen verläuft, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen,

in deren Rahmen aus mechanistischen Gründen auch O-Markierungen und UV-Bestrahlungen in anderen Lösungsmitteln geplant sind.

DANKSAGUNG

K. Praefcke dankt Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. *J. Pickardt*, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, für Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, *S.C. Nyburg* dem National Research Council of Canada für finanzielle Unterstützung. *M. Dankowski* dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung, Frankfurt/Main, für ein Stipendium.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Beckman IR9. — Massenspektren: Varian CH7, MAT 311 A oder MAT 711/Spektrosystem 100 MS, Ionisierungsenergie 70eV, Emissionsstrom 300 μ A, Temperatur der Ionenquelle ca. 200°C, direkte Probenufuhr. Angabe der Verdampfungstemperatur in Klammern. — 1 H-NMR-Spektren: Varian EM 360, EM 390, HA 100 oder Bruker WH 270; 13 C-NMR-Spektrum: Varian CFT 20 Impulsspektrometer. Für beide Tetramethylsilan als inneren Standard. 31 P-NMR-Spektrum: Bruker SXP, ortho-Phosphorsäure als externen Standard. Schmelzpunkte: Büchi SMP 20, unkorrigiert. — Die Elementaranalysen verdanken wir Frau Dr. *U. Faass* in unserem Institut. Die beschriebene Säulenchromatographie erfolgte in einer Säule mit einem Innendurchmesser von 24 mm. Das handelsübliche Kieselgel hatte eine Korngröße von 0.15 bis 0.3 mm.

Darstellung der Ausgangsverbindung

Das für die Darstellung von [2-Brom- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphin (**5**) benötigte Säurechlorid wurde nach der gängigen Methode aus 2-Brombenzoësäure mit frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid erhalten. (**5**) wird analog bekannter Vorschrift² hergestellt. Das hierzu benötigte Trimethylsilyl-diphenylphosphin wird über einem Silyl-Grignard⁸ gewonnen. Bei der Synthese ist Feuchtigkeit und Sauerstoff auszuschließen und es wird unter einer nachgetrockneten Reinst-Argon-Atmosphäre gearbeitet.

[2-Brom- α -oxo-phenylmethan]-diphenylphosphin (**5**)

Nach Rühren in Ether (abs.) erhält man aus einem 0.04 M Ansatz 11.5 g (78 %) (**5**), Schmp. 68–69°C (nach schnellem Umlösen aus 80 proz. Ethanol), das nach Trocknung bei Raumtemp. im Oelpumpenvakuum unter Argon stabil ist. IR (CHCl_3): 1670 cm^{-1} (CO). — 1 H-NMR (CDCl_3): δ = 7.00–8.40 (m; Aromaten-H). — 13 C-NMR-Teilspektrum (CDCl_3): δ = 216 (s; CO). — 31 P-NMR (CDCl_3): δ = 19.6. — MS (60°C, oberhalb der Moleküleakgruppe keine weiteren Signale): m/e = 370 (6%, $^{81}\text{Br}-\text{M}^+$), 368 (6%, $^{79}\text{Br}-\text{M}^+$), 185 (85%, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{P}$ oder $\text{C}_9\text{H}_4\text{BrO}$), 183 (100%, $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}$ oder $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}$), 157 (19%, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 155 (19%, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^+$), 108 (42%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 107 (29%, $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$), 101 (55%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BrOP}$	(369.2)	Ber.	C	61.81	H	3.82
		Gef.	C	61.88	H	3.94

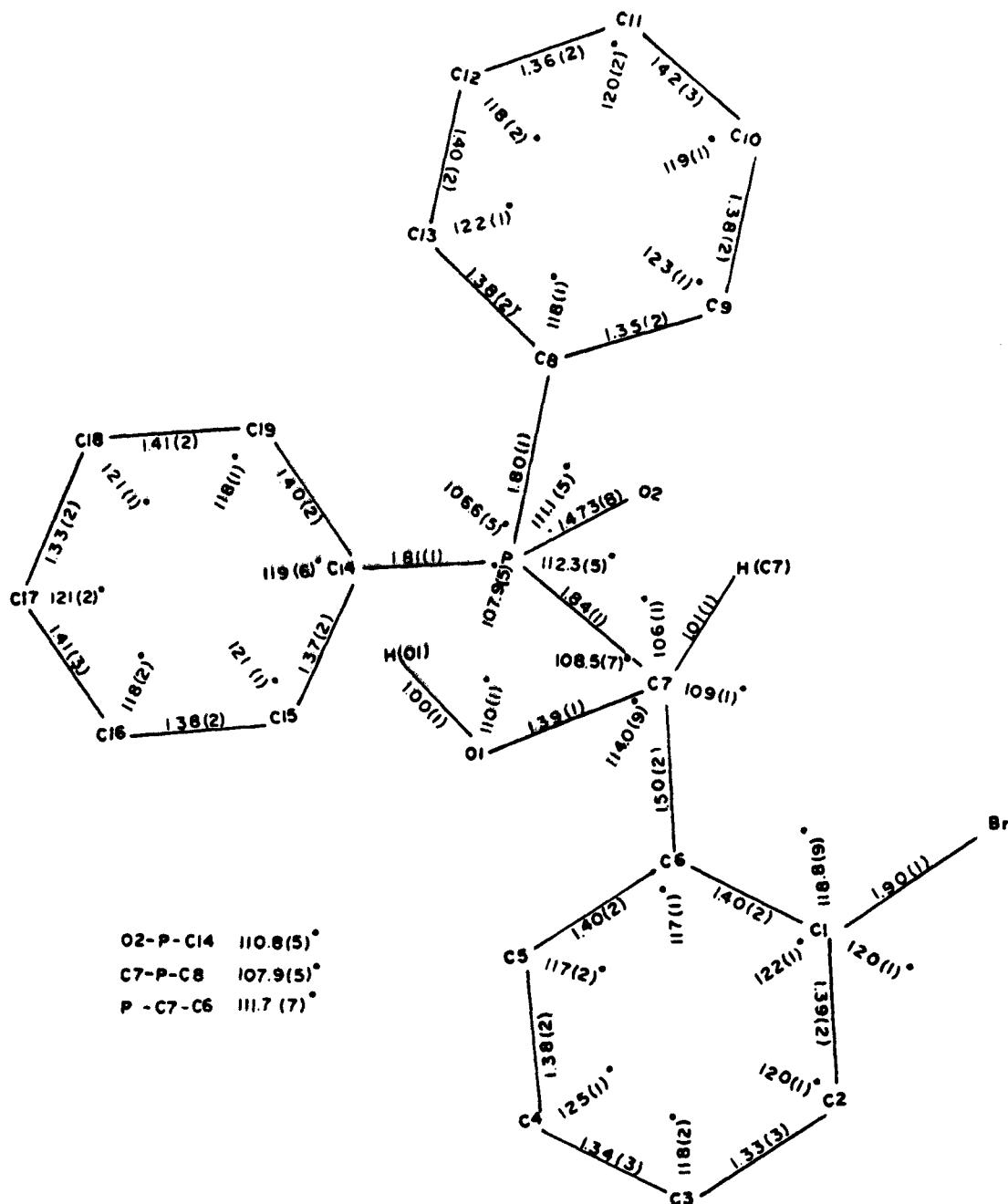


Abbildung 3: Bindungslängen und -winkel von (9).

UV-Bestrahlung von (5)

3.69 g (0.01 mol) (**5**) werden in 1000 ml Benzol (reinst, der Fa. E. Merck, Darmstadt, über Natrium fraktioniert destilliert) gelöst, die Lösung vor Bestrahlungsbeginn 30 min. mit Reinststickstoff gespült und mit einer UV-Lampe des Typs ACE Hanovia (450 W) durch einen wassergekühlten Lampentauch-

schacht (Temp.: ca. 22°C) aus Quarz unter stationärer Stickstoffatmosphäre und magnetischem Rühren bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wird durch DC kontrolliert. Nach Bestrahlungsende wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer in Vakuum unter Erwärmen abgedampft und der Rückstand an 375 g Kieselgel chromatographiert unter Elution mit Benzin (30–70°C) und kontinuierlich steigender Menge

Aceton. Die Identifizierung bekannter Substanzen erfolgt durch Vergleich ihrer physikalischen Daten mit denen authentischer Materialien.

Nach 150 h Bestrahlungsdauer und Säulenchromatographie werden erhalten: 224 mg (15%) Diphenyl (**8**); Spuren von Monobromdiphenyl; 228 mg (12%) 2-Brombenzaldehyd (**6**); 114 mg (6%) 2-Phenylbenzaldehyd (**7**); 1511 mg (39%) [2-Brom- α -hydroxy-phenylmethan]-diphenylphosphinoxid (**9**), Schmp. 203–204°C [aus Benzin (30–70°)/Aceton 2:3].—IR (KBr): 3440 cm⁻¹ (OH).—¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.68 (d, *J* = 6 Hz; 1H, tert.-H), 6.67 [s(br); 1H, OH], 6.83–8.05 (m; 14H, Ar-H).—MS (95°C): m/e = 388 (<1%, ⁸¹Br-M⁺), 386 (<1%, ⁷⁹Br-M⁺), 202 (94%, C₁₂H₁₀OP), 201 (100%, C₁₂H₁₀OP), 186 (24%, C₇H₅⁸¹BrO), 185 (46%, C₇H₄⁸¹BrO und C₁₂H₁₀P), 184 (25%, C₇H₅⁷⁹BrO), 183 (47%, C₇H₄⁷⁹BrO und C₁₂H₈P), 157 (14%, C₆H₄⁸¹Br), 155 (14%, C₆H₄⁷⁹Br), 124 (31%, C₆H₅OP).

C₁₂H₁₀P Ber. 201.0470 Gef. 201.0470
(massenspektrom.)

C₇H₅⁸¹BrO Ber. 185.9505 Gef. 185.9500
(massenspektrom.)

C₁₉H₁₆BrO₂P (387.2) Ber. C 58.94 H 4.17
Gef. C 58.80 H 4.34

Für die Röntgenstrukturanalyse von (**9**) wurde ein nadelförmiger Kristall mit den Abmessungen 0.48 × 0.11 × 0.05 mm ausgewählt. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhomischen Raumgruppe P2₁2₁2₁. Die Gitterkonstanten und Strukturanalyse wurden mit Hilfe eines durch einen Canberra-Rechner gesteuerten Picker-Vierkreisdiffraktometer bestimmt.

Die Intensitäten von 1479 Reflexen mit 0° ≤ 2θ ≤ 115° wurden mit Ni-gefilterter CuK_α-Strahlung nach dem θ-2θ-Scan-Verfahren gemessen. Von diesen wurden 1044 mit Intensitäten

I > 2σ(I) als "beobachtet" eingestuft, wobei σ(I) als (Scan + 2-Untergrund)^{1/2} angenommen wird. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst; aus einer Patterson-Synthese konnten die Brom-Lagen ermittelt werden. Die Verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programms XFLS-3¹⁴ wobei σ(Fo) als $\{\{σ(I)/Lp\}^2 + 0.02 Fo^4\}^{1/2}/2 Fo$ angenommen wurde (Lp ist der Lorentz-Polarisations-Faktor). Für die Atomformfaktoren wurden die Werte von Cromer und Mann¹⁵ verwendet, wobei für Brom als Korrekturgrößen für die anomale Dispersion $Δf' = -0.767$ und $Δf'' = 1.283$ angesetzt wurden.¹⁶ Alle Wasserstoffatome wurden aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt, die Lagekoordinaten wurden während der letzten Verfeinerungsschleifen festgehalten und nur die isotropen Temperaturfaktoren variiert. Der endgültige R-Wert betrug 0.064. Die Temperaturfaktoren sowie eine Liste der gemessenen und berechneten Struktur faktoren sind in Tabellen zusammengestellt, die angefordert werden können.¹⁷ Die endgültigen Koordinaten der C-, Br-, O- und P-Atome sind in Tabelle I zusammengestellt.

LITERATURVERZEICHNIS UND ANMERKUNGEN

- Als XXVIII. Mitteilung gilt: K. Beelitz, G. Buchholz, J. Pickardt, K. Praefcke und D. Schneider, *Chem.-Ztg.*, **103**, 179 (1979).
- Gilt gleichzeitig als III. Mitteilung aus der Reihe: Organische Phosphorverbindungen; II. Mitteilung: J. Martens, K. Praefcke, H. Schwarz und H. Simon, *Phosphorus*, **6**, 247 (1976).
- (3a) J. Martens, K. Praefcke und U. Schulze, *Synthesis*, **1976**, 532; (3b) R. Lüdersdorf, J. Martens, B. Pakzad und

TABLE I
Atomkoordinaten für C-, Br-, O- und P-Atome

	x	y	z	$β_{11}$	$β_{22}$	$β_{33}$	$β_{12}$	$β_{23}$	$β_{13}$
Br	2082(2)	958(2)	1376(1)	127(2)	211(3)	42(1)	31(2)	19(1)	-12(1)
P	-1079(3)	767(3)	2771(2)	76(3)	56(2)	21(1)	6(3)	-4(1)	-1(1)
O(1)	-1611(8)	3059(7)	2384(4)	83(8)	60(7)	40(3)	11(8)	-2(5)	-7(4)
O(2)	-546(9)	-401(7)	2463(4)	109(10)	79(8)	29(3)	22(8)	-3(5)	-5(4)
C(1)	217(13)	1213(12)	953(7)	111(15)	105(15)	28(5)	-28(14)	-3(7)	27(7)
C(2)	-36(20)	843(15)	242(7)	228(26)	107(15)	27(4)	6(22)	2(10)	1(7)
C(3)	-1315(21)	1063(18)	-74(10)	297(30)	132(21)	41(7)	-37(25)	-39(12)	-7(10)
C(4)	-2372(20)	1583(15)	325(9)	187(26)	124(18)	51(6)	-23(19)	-56(12)	-5(9)
C(5)	-2262(18)	1899(16)	1052(8)	175(23)	83(13)	42(6)	12(18)	-33(11)	-11(8)
C(6)	-898(13)	1735(11)	1382(7)	127(15)	49(10)	28(4)	22(12)	-16(8)	8(6)
C(7)	-729(11)	2081(9)	2166(6)	76(13)	37(8)	22(3)	11(9)	-3(5)	10(5)
C(8)	-225(11)	1085(9)	3630(5)	95(12)	64(11)	19(3)	22(11)	4(6)	0(5)
C(9)	97(14)	127(12)	4068(7)	133(17)	110(14)	29(5)	-27(14)	-9(8)	15(7)
C(10)	786(16)	247(16)	4696(8)	176(22)	160(19)	35(5)	64(19)	-11(9)	14(8)
C(11)	1302(19)	1424(19)	4911(8)	216(26)	217(26)	28(6)	46(24)	-30(10)	-14(11)
C(12)	1091(21)	2408(14)	4469(9)	254(28)	106(16)	49(6)	23(21)	-3(12)	-20(8)
C(13)	296(16)	2229(11)	3829(6)	189(20)	90(13)	21(4)	-8(15)	-27(7)	-15(6)
C(14)	-3023(11)	697(10)	2939(5)	102(13)	83(10)	20(3)	-13(14)	5(6)	14(5)
C(15)	-3807(15)	-261(15)	2652(8)	140(18)	119(15)	39(6)	-30(17)	7(9)	-16(8)
C(16)	-5266(15)	-409(18)	2815(10)	108(18)	203(25)	66(8)	-74(18)	-17(11)	31(12)
C(17)	-5968(16)	515(20)	3223(9)	81(17)	264(29)	54(7)	16(23)	13(9)	17(12)
C(18)	-5238(15)	1446(14)	3488(9)	107(16)	111(16)	57(7)	-14(15)	28(9)	6(8)
C(19)	-3734(14)	1592(14)	3352(8)	107(16)	144(18)	36(4)	19(15)	7(7)	-8(7)

- K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 1992 und ebenda **1978**, 2107; (3c) C. Bak und K. Praefcke, *Z. Naturforsch.* **33b**, 106 (1978); (3d) K. Beelitz und K. Praefcke, *Chem.-Ztg.*, **102**, 67 (1978); (3e) J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Chem.-Ztg.*, **102**, 108 (1978); (3f) K. Praefcke und D. Schmidt, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 47 (1979); (3g) B. Kohne, K. Praefcke und Ch. Weichsel, *Phosphorus and Sulfur*, im Druck.
- K. Praefcke und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- G. Höhne, W. Lohner, K. Praefcke, U. Schulze und H. Simon, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 613. W. Lohner, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *J. Organometall. Chem.*, **154**, 263 (1978).
- D. Belluš, *Adv. Photochem.* **8**, 109 (1971) und dort zitierte Literatur. J. Martens und K. Praefcke, *Tetrahedron* **30**, 2565 (1974). J. Martens und K. Praefcke, *Chem. Ber.* **107**, 2319 (1974). K. Beelitz und K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1081.
- H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, *J. Organometall. Chem.*, **49**, 149 (1973).
- H. Schumann und W.-W. du Mont, *Chem. Ber.* **108**, 2261 (1975).
- K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.* **92**, 1118 (1959).
- M. Dankowski, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1978.
- Die Herkunft des Wasserstoffs haben wir nicht untersucht. Wie die Diphenyl-Bildung in Schema (2) zeigt, dürfte Benzol eine Wasserstoffquelle sein. Vgl. auch C. Bak, K. Praefcke, K. A. Muszkat und M. Weinstein, *Z. Naturforsch.* **32b**, 674 (1977).
- C. Bak und K. Praefcke, *Z. Naturforsch.* **33b**, 420 (1978) und Lit. 3c.
- M. Epstein und A. Buckler, *Tetrahedron* **18**, 1231 (1962).
- R. D. Ellison, An extensively modified version of ORFLS Report ORNL TM 305 (1962), Oak Ridge National Laboratory, unveröffentlichte Ergebnisse.
- D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Cryst.* **A24**, 321 (1968).
- International Tables for Crystallography, Vol. IV (1974), Kynod Press, Birmingham, England.
- Listen der Temperaturfaktoren und Strukturfaktoren können von den Kanadischen Coautoren erbeten werden.