

This article was downloaded by:
On: 29 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>

DIORGANOTELLURBIS (ALKYXLXANTHOGENATE), TEIL II

Markus Wieber^a; Elmar Schmidt^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg

To cite this Article Wieber, Markus and Schmidt, Elmar(1988) 'DIORGANOTELLURBIS (ALKYXLXANTHOGENATE), TEIL II', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 35: 3, 223 — 228

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808074325

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808074325>

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.

DIORGANOTELLURBIS (ALKYXLXANTHOGENATE), TEIL II

MARKUS WIEBER* und ELMAR SCHMIDT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
D-8700 Würzburg*

(Received April 13, 1987)

Diphenyltellurumbis(alkylxanthates) as well as telluracyclopentane-1,1-bis(alkylxanthates) of the general formula $R_2Te(S_2COR')_2$ and $C_4H_8Te(S_2COR')_2$ ($R = C_6H_5$ and $R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$) are obtained by reaction of diphenyltellurium-dichloride or telluracyclopentane-1,-diiodide with sodium-xanthates. The insertion of CS_2 into the corresponding organotellurumbis-alkoxydes is only successful in the case of the cyclic compound. Diphenyltellurumbis-alkoxydes react with decomposition. This decomposition in substance and in solution is investigated.

Man erhält Diphenyltellurbis(alkylxanthogenate), sowie Telluracyclopentan-1,1-bis(alkylxanthogenate) der Formel $R_2Te(S_2COR')_2$ bzw. $C_4H_8Te(S_2COR')_2$ mit $R = C_6H_5$, $R' = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$ durch Umsetzung von Diphenyltellurdichlorid bzw. Telluracyclopentan-1,1-diiodid mit den entsprechenden Natriumxanthogenaten. Prinzipiell führt auch die Einschiebung von CS_2 in Telluracyclopentan-1,1-bisalkoholate zu den entsprechenden Xanthogenatverbindungen. Bei der Umsetzung von CS_2 mit Diphenyltellurbis(alkoholaten) konnten nur die, für diese Xanthogenatverbindungen charakteristischen Zersetzungprodukte isoliert werden. In diesem Zusammenhang wurde die thermische und solvensabhängige Zersetzung untersucht.

EINLEITUNG

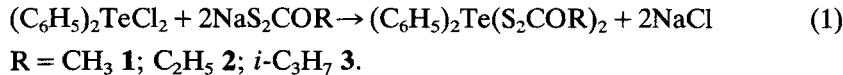
In Fortführung unserer Arbeiten an Dimethyltellurbis(alkylxanthogenaten)¹ lenkten wir unser Augenmerk auf Verbindungen des vierwertigen Tellurs mit Phenyl als organischem Rest R bzw. Telluracyclopentan als Organotellurkomponente. Abgeleitet von den wenigen bekannten und publizierten entsprechenden Dithiocarbamatvertretern,^{2,3,4} sollte die Stabilität der Te-S-Bindung untersucht werden unter Verwendung von, im Vergleich mit Methylresten, elektronenziehenden Phenylgruppen. Des weiteren interessierte, ob die Einführung eines cyclischen organischen Restes am Tellur einen Einfluß auf die strukturelle Koordination um das Telluratom hat. Dabei sollten gewonnene Erkenntnisse aus unseren Arbeiten mit Organometallaten der höheren Valemente Antimon und Wismut in der Oxidationstufe + III^{5,6,7} vergleichend herangezogen werden.

DARSTELLUNG

- a) Für die Synthese von Diphenyltellurbis(alkylxanthogenaten) werden Diphenyltellurdichlorid¹² mit der stöchiometrischen Menge des Natriumsalzes der ent-

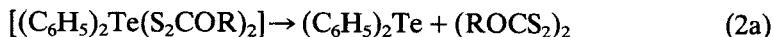
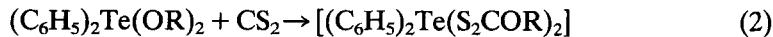
* Author to whom all correspondence should be addressed.

sprechenden Xanthogensäure zur Reaktion gebracht. Das Lösungsmittelverhältnis THF/Alkohol sollte beachtet werden, da bei zu hohem Alkoholanteil nur ölige Zersetzungprodukte isoliert werden können; ein zu geringer Alkoholanteil setzt die Löslichkeit des Natriumsalzes stark herab, wodurch die Reaktion merklich verlangsamt und letztlich unvollständig wird.

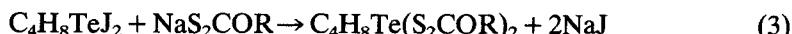


Werden die in Gleichung (1) aufgeführten Verbindungen bei $-40^{\circ}C$ und in absoluten Lösungsmittelgemischen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß umgesetzt, so erhält man Diphenyltellurbis(alkylxanthogenate) als weiße bis gelbliche kristalline Feststoffe in guten Ausbeuten.

Die Umsetzung von Diphenyltellurbis(alkoholaten) mit CS_2 führt bei tiefer Temperatur zu keiner Reaktion, während ab $0^{\circ}C$ lediglich Diphenyltellurid und Dixanthogene erhalten werden. Eine Zersetzung der Diphenyltellurbis(alkoholate) in Diphenyltelluroxyd und Dialkylether kann unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden. Die 1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung in Deuterobenzol zeigt eindeutig das primäre Entstehen von $Ph_2Te(S_2COR)_2$, jedoch setzt nach ca. 10% Umsatz die Zersetzungreaktion ein, welche sehr schnell fortschreitet. Ein Abbruch der Reaktion zu diesem Zeitpunkt und Aufarbeitung des Produktgemisches würde mit Sicherheit eine nicht lohnende Produktausbeute zur Folge haben.



b) Die Umsetzung von Telluracyclopantan-1,1-diiodid¹³ mit den jeweiligen Natriumxanthogenaten führt in einer glatten Reaktion unter Schutzgas bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Telluracyclopantan-1,1-bis(alkylxanthogenaten). Die Ausbeuten lagen allgemein über 80%.



c) Die Insertionsreaktion von CS_2 in Telluracyclopantan-1,1-bis(alkoholate)⁸ bei Raumtemperatur lässt sich als zweite Methode zur Darstellung von Telluracyclopantan 1,1-bis(alkylxanthogenaten) heranziehen. Die Bildung der Verbindungen wurde 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



EIGENSCHAFTEN

Die Verbindungen **1–3** liegen als weiße bis gelbliche Pulver vor. Sie lösen sich gut sowohl in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und CCl_4 wie auch in Benzol, Toluol, jedoch nicht in Ether, n-Pantan, Petroläther und vergleich-

TABELLE I
Zersetzungskinetik von $\text{Ph}_2\text{Te}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ in Lösung
bei 22°C

Lösungsmittel	$E_{t,30}$ -Wert (kcal/mol)	$\tau_{1/2}$ (h)
Benzol/C ₆ D ₆	34,5	79,2
THF	37,4	13,5
CDCl ₃	39,0	4,0
CHCl ₃ /C ₂ H ₅ OH	39,4	2,8
CH ₂ Cl ₂	41,1	1,2
C ₂ H ₅ OH	51,9	0,1

baren Lösungsmitteln. In allen Solventien zersetzen sich die Verbindungen in direkter Abhängigkeit von den sog. "E_{t,30}"-Werten der Polaritäten.⁹ (Stellvertretend hierfür zeigt Tabelle I das Verhalten von **2** bei 22°C.) Aus diesem Grund muß die Aufarbeitung recht zügig und bei milden Bedingungen durchgeführt werden.

In Substanz sind die Verbindungen **1–3** kurzzeitig an der Luft handhabbar, wobei **1** innerhalb weniger Stunden zerfließt und sich vollständig in Ph₂Te und Dimethyldixanthogen zersetzt. Bei **2** liegt die Halbwertszeit bei Raumtemperatur bei ca. drei Wochen. Die Substanzen **4–6** sind an der Luft handhabbar, liegen ebenfalls als weiße bis gelbliche Kristallpulver vor und zeigen vergleichbare Lösungseigenschaften. Sie unterliegen jedoch mit Ausnahme von Alkohol keinen solvensbedingten Zersetzungsscheinungen bei Raumtemperatur. Die endothermen differentialthermoanalytischen Werte zeigen bei **6**, vergleichbar mit **1–3** eine Zersetzung an. **4** und **5** schmelzen unzersetzt; ihre Zersetzungspunkte liegen jedoch nur wenig über dem Schmelzpunkt, (vgl. Tabelle II).

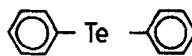
Alle Verbindungen **1–6** liegen in Lösung monomer vor.

TABELLE II
Schmelz.-bzw. Zersetzungspunkte der Verbindungen **1–6**
(DTA-Werte in °C)

Verbindung	1	2	3	4	5	6
Schmelz.-P.	70	103	99	90	90	77
Zers.-P.	70	103	99	94	118	77

Die Röntgenstrukturanalyse von Telluracyclopentan-1,1-bis(ethylxanthogenat) zeigt eine ψ -pentagonal bipyramidal Struktureinheit.¹⁴ Abgesehen von geringen Unterschieden in den Bindungswinkeln des organischen Restes zum Tellur, liegt eine mit Dimethyltellurbismethylxanthogenat¹ vergleichbare Atomanordnung vor.

Bei der thermischen Zersetzung in Substanz und Lösung unterliegen die Verbindungen **1–6** einer, wie schon bei den Dimethyltellurbis(xanthogenaten)¹ festgestellt werden konnte, internen Redoxreaktion unter Bildung von Diphenyltellurid **7** bzw. Telluracyclopentan **8** und den Dialkyldixanthogenen.



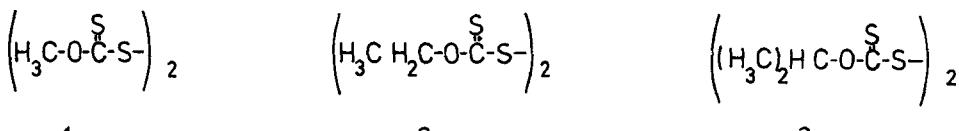
7



8

Letztere sind bei **1–3** in Lösung ausschließlich nachzuweisen (**1a–3a**), während bei der trockenen Zersetzung in Substanz bei allen Verbindungen **1–6** nebenher auch die Bildung der entsprechenden Alkylxanthogensäurealkylester, sowie Monothiokohlsäurediester festzustellen ist.

ZERSETZUNGSPRODUKTE:



Eine weitere Steigerung der Temperatur zeigte ein verstärktes Auftreten von Folgeprodukten der Dialkyldixanthogene^{10,11} unter Gasentwicklung (CO) (vgl. Lit. 1).

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in trockenen Apparaturen durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden entsprechend vorbehandelt. Die Elementaranalysen für C und H wurden verbrennungsanalytisch bestimmt, für Te durch Atomabsorption am Gerät 1233 von Beckman; der S-Gehalt wurde nach einer Methode von Schöniger ermittelt. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte erhielten wir mittels Differential Thermoanalyse an dem Thermal Analyser Mod. 990 von Du Pont. Die Massenspektren wurden mit einem CH7 Varian MAT Massenspektrographen erstellt. Die IR-Messungen führten wir in Lösung bzw. als KBr-Peßling an einem Perkin Elmer 397 durch. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte kryoskopisch in Benzol. Die ¹H-NMR- bzw. ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem Varian T 60 bei Raumtemperatur bzw. Bruker AC 200 bei –10°C aufgenommen. TMS diente als interner Standard.

Darstellung von Diphenyltellur bis(alkylxanthogenaten)

a) 7,7 gr (21,75 mmol) Ph₂TeCl₂ werden in 20 ml bzw. 30 ml abs. THF vorgelegt und auf –40°C abgekühlt.

Anschließend tropft man langsam die stöchiometrische Menge einer gemäß Lit. 1 Methode a) frisch bereiteten Natriumxanthogenatlösung zu. Nach der Zugabe röhrt man eine Stunde weiter und lässt dabei die Reaktionsmischung auf 0°C erwärmen. Nach Abtrennung des ausgefallenen NaCl-Niederschlags wird die Filtratlösung bei 0°C unter verminderter Druck um zwei Drittel ihres Volumens eingeengt. Den ausgefallenen Niederschlag frittet man ab und kristallisiert ihn in der Kälte in CHCl₃/n-Pantan oder Petroläther um. Ein längeres Verbleiben der Produkte in Lösung führt zu Zersetzung.

Darstellung von Telluracyclopantan-1,1-bis(alkylxanthogenaten)

b) 4,37 gr (10,0 mmol) C₄H₈TeJ₂ werden in 40 ml abs. CHCl₃ vorgelegt und bei Raumtemperatur 20,0 mmol Natriumxanthogenat, entweder als frisch bereitete alkoholische Lösung oder als Pulver in CHCl₃ suspendiert langsam zugetropft. Nach der Zugabe wird eine Stunde weitergerührt.

Wurde mit alkoholischer Xanthogenatlösung gearbeitet engt man die Reaktionslösung bis zur Trockene unter reduziertem Druck ein, nimmt in CHCl₃ auf, trennt von dem Niederschlag ab und fällt das Produkt mit n-Pantan od. Petroläther aus.

Wurde ausschließlich in CHCl₃ gearbeitet, kann man nach Abtrennung des NaJ direkt aus der Reaktionslösung ausfällen. Ggf. muß aus CHCl₃/Pantan umkristallisiert werden.

c) Eine Lösung des entsprechenden Telluracyclopantan-1,1-bis(alkoxyds) in abs. Benzol oder abs. CHCl₃ wird mit einem leichten Überschuß an absolutem Schwefelkohlenstoff versetzt und bei 10°C

drei bis fünf Stunden gerührt. Die Bildung der Produkt **4** und **5** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

1) *Diphenyltellurbis(methylxanthogenat)* **1**. Allgemeine Vorschrift a): Als Lösungsmittel werden 15 ml abs. Methanol, 10 ml abs. Schwefelkohlenstoff und 20 ml abs. THF eingesetzt.

$C_{16}H_{16}O_2S_4Te$, 495,6; Ausbeute 62%; Zers.-P. 70°C; Te 26,30 (ber. 25,72); C 38, 69 (38,73); H 3,19 (3,25); S 25,39 (25,85)% ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ (C₆H₅—Te) (m, 10H) = 7,49–8,25 ppm; δ (CH₃—OCS₂) (s, 2H) = 4, 27 ppm; IR (CHCl₃): ν_s C=C aromat.: 1600w + 1570 m + 1510 br; ν_{as} CO u. ν_{as} CS₂: 1255s + 1240s + 1201s + 1165m; ν_{as} + ν_s COC + ν_{as} CS₂: 1100m + 1050s + 1031s; δ C—H arom.: 992m cm⁻¹.

2) *Diphenyltellurbis(ethylxanthogenat)* **2**. Allgemeine Vorschrift a): Als Lösungsmittel werden 20 ml abs. Ethanol, 10 ml abs. Schwefelkohlenstoff und 30 ml abs. THF eingesetzt. $C_{18}H_{20}O_2S_4Te$, 523,6; Ausbeute 65%; Zers.-P. 103°C; Te 23,90 (ber. 24,34); C 41,10 (41,24); H 3,80 (3,85); S 24,01 (24,46)%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ (C₆H₅—Te) (m, 10H) = 7,45–8,22 ppm; δ (—CH₂—OCS₂) (q, 4H) = 4,60 ppm; δ (CH₃—CH₂OCS₂) (t, 6H) = 1,39 ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ (—CS₂) (s, 2C) = 219,4 ppm; δ (C₆H₅—Te, C2) (s, 4C) = 134,8 ppm; δ (C₆H₅—Te, C1) (s, 2C) = 131,6 ppm; δ (C₆H₅—Te, C4) (s, 2C) = 130,8 ppm; δ (C₆H₅—Te, C3) (s, 4C) = 130,0 ppm; δ (O—CH₂—) (s, 2C) = 70,4 ppm; δ (—CH₃) (s, 4C) = 13,9 ppm; IR (KBr): ν_{as} CO u. ν_{as} CS₂: 1250 m + 1196 vs + 1172 s; ν_{as} + ν_s COC + ν_{as} CS₂: 1100s + 1044s + 1017 vs; δ_{oop} C—H: 720 s + 675s; ν_s Te—C: 455 m + 437 m cm⁻¹.

3) *Diphenyltellurbis(isopropylxanthogenat)* **3**. Allgemeine Vorschrift a): Als Lösungsmittel werden 30 ml abs. 2-Propanol, 10 ml abs. Schwefelkohlenstoff und 30 ml abs. THF eingesetzt.

$C_{20}H_{24}O_2S_4Te$, 551,6; Ausbeute 71%; Zers.-P. 99°C; Te 23,45 (ber. 23,11); C 43,45 (43,50); H 4,30 (4,38); S 22,73 (23,22)%. ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ (C₆H₅—Te) (m, 10H) = 7,45–8,21 ppm; δ (—CH=OCS₂) (m, 2H) = 5,70 ppm; δ ((CH₃)₂=CH—OCS₂) (d, 12H) = 1,35 ppm;

4) *Telluracyclopantan-1,1-bis(methylxanthogenat)* **4**. Allgemeine Vorschrift b): Als Lösungsmittel wurden 80 ml abs. CHCl₃ eingesetzt.

$C_8H_{14}O_2S_4Te$, 397,9; Ausbeute 82%; Smp. 90°C; Zers.-P. 94°C; Te 32,10 (ber. 32,06); C 24,22 (24,13); H 3,38 (3,54); S 29,90 (32,22)%; ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ (CH₃—OCS₂) (s, 6H) = 4,20 ppm; δ (—CH₂—)₂ (m, 4H) = 3,30 ppm; δ (—CH₂—Te) (m, 4H) = 2,78 ppm;

5) *Telluracyclopantan-1,1-bis(ethylxanthogenat)* **5**. Allgemeine Vorschrift b): Als Lösungsmittel wurden 100 ml abs. CHCl₃ eingesetzt.

$C_{10}H_{18}O_2S_4Te$, 425,8; Ausbeute 85%; Smp. 90°C; Zers.-P. 118°C; Te 29,50 (ber. 29,95); C 28,16 (28,18); H 4,00 (4,23); S 29,00 (30,10)%; ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ (—CH₂—OCS₂) (q, 4H) = 4,68 ppm; δ (—CH₂—CH₂—) (m, 4H) = 3,30 ppm; δ (—CH₂—Te) (m, 4H) = 2,80 ppm; δ (CH₃—CH₂—OCS₂) (t, 6H) = 1,42 ppm; MS: m/e 304 (C₄H₈TeS₂COCH₂CH₃ + 4%); IR (Nujol): ν_{as} CO u. ν_{as} CS₂: 1261w + 1238w + 1176s + 1100s; ν_{as} + ν_s COC u. ν_{as} CS₂: 1045s + 1019ssh; ν_{as} C—C: 848w cm⁻¹.

6) *Telluracyclopantan-1,1-bis(isopropylxanthogenat)* **6**. Allgemeine Vorschrift b): Als Lösungsmittel wurden je 20 ml abs. *i*-Propanol und CHCl₃ verwendet.

$C_{12}H_{22}O_2S_4Te$, 453,8; Ausbeute 83%; Zers.-P. 77°C; Te 27,84 (ber. 28,10); C 31,73 (31,73); H 4,64 (4,83); S 27,93 (28,24)%; ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ (—CH=OCS₂) (sp, 2H) = 5,75 ppm; δ (—CH₂—CH₂—) (m, 4H) = 3,30 ppm; δ (—CH₂—Te) (m, 4H) = 2,80 ppm; δ ((CH₃)₂=CH—OCS₂) (d, 12H) = 1,41 ppm;

Untersuchung der Zersetzung der Verbindungen **1**–**6**

Alle Untersuchungen führten wir ¹H-NMR- und teilweise massenspektroskopisch durch.

Einerseits wurden die Verbindungen trocken in einem Ölbad langsam an ihre Schmelzpunkte, danach bis auf 150°C erhitzt und die entstehenden ölichen Produktgemische aufgrund von Vergleichsspektren charakterisiert.

Andererseits wurden sie in Chloroformlösung bei Raumtemperatur stehengelassen bzw. leicht erwärmt.

Darüberhinaus wurde **2** in Solventien verschiedener Polarität bei 22°C gelöst und das Substanzverhalten verfolgt.

7) *Dimethyldixanthogen 1a.* C₄H₆O₂S₄: ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ (CH₃—OCS₂) (s, 6H) = 4,33 ppm.

8) *Diethylidixanthogen 2a.* C₆H₁₀O₂S₄: ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ (CH₃—CH₂—OCS₂) (q, 4H) = 4,75 ppm; δ ((CH₃—CH—OCS₂) (t, 6H) = 1,41 ppm; MS: m/e 242 ((C₂H₅OCS₂)₂⁺, 30%).

9) *Diisopropylidixanthogen 3a.* C₈H₁₄O₂S₄: ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ ((CH₃)₂—CH—) (sp, 2H) = 5,78 ppm; δ ((CH₃)₂—CH—) (d, 12H) = 1,40 ppm.

10) *Diphenyltellurid 7.* C₁₂H₁₀Te: ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ (C—H, meta, para) (m, 6H) = 6,90–7,20 ppm; δ (C—H, ortho) (m, 4H) = 7,32–7,65 ppm; MS: m/e 280, 282, 284 ((C₆H₅)₂¹²⁶Te⁺, 18%; (C₆H₅)₂¹²⁸Te⁺, 28% (C₆H₅)¹³⁰Te⁺, 30%).

11) *Telluracyclopantan 8.* C₄H₈Te: ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ (—CH₂—Te) (m, 4H) = 2,06 ppm; δ (—CH₂—CH₂Te) (m, 4H) = 3,20 ppm; MS: m/e 182, 184, 186 (C₄H₈¹²⁶Te⁺ 4%; C₄H₈¹²⁸Te⁺ 6,6%; C₄H₈¹³⁰Te⁺ 7%).

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

LITERATUR

1. M. Wieber, E. Schmidt und Ch. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **525**, 127 (1985).
2. O. Foss, *Acta Chem. Scand.* **6**, 306 (1952).
3. O. Foss, *Acta Chem. Scand.* **7**, 227 (1953).
4. R. C. Srivastava, *Indian J. Chem. Sect. A* **18A/3**, 236 (1979).
5. D. Coucouvanis, *Progr. in Inorg. Chem.* **11**, 233 (1970).
6. M. Wieber, D. Wirth, J. Metter und Ch. Burschka, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **520**, 127 (1985).
7. M. Wieber, D. Wirth und Ch. Burschka, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **505**, 141 (1983).
8. M. Wieber, E. Kaunzinger, *J. Organomet. Chem.* **129**, 339 (1977).
9. C. Reichardt, *Solvent effects in Org. Chem.*, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1979).
10. W. C. Zeise, *Liebigs Ann. Chem.* **62**, 375 (1847).
11. H. Debus, *Liebigs Ann. Chem.* **75**, 121 (1850).
12. W. W. H. Günther, J. Nepywoda und J. Y. C. Chu, *J. Organomet. Chem.* **74**, 79 (1974).
13. G. T. Morgan und F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* (1931) 180.
14. M. Wieber und Ch. Burschka, unveröff.