

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>

CHELATISIERTE ENOLATE VON α -PHOSPHONYLIERTEM ACETALDEHYD

Erhard T. K. Haupt^a; Heindirk Tom Dieck^a; Jordanka Petrova^b; Snezhana Momchilova^b

^a Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Hamburg ^b Fakultät für Chemie der Universität Sofia, Sofia, Bulgarien

To cite this Article Haupt, Erhard T. K. , Dieck, Heindirk Tom , Petrova, Jordanka and Momchilova, Snezhana(1991) 'CHELATISIERTE ENOLATE VON α -PHOSPHONYLIERTEM ACETALDEHYD', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 55: 1, 27 — 33

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045918

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045918>

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.

CHELATISIERTE ENOLATE VON α - PHOSPHONYLIERTEM ACETALDEHYD

ERHARD T. K. HAUPT und HEINDIRK tom DIECK*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, FRG*

und

JORDANKA PETROVA und SNEZHANA MOMCHILOVA

*Fakultät für Chemie der Universität Sofia, 1 Anton-Ivanov-ave.,
1128 Sofia, Bulgarien*

(Received May 29, 1990)

Es wird gezeigt, daß mit Lithiumbutyl bei tiefen Temperaturen das Lithiumenolat **6** aus **2** zugänglich ist, während bei Normaltemperatur **2** mit LiBu oder Zinkacetat bevorzugt unter Aldolkondensation zu den Metall-Komplexen des doppelt phosphonylierten Butadienolats oder dem freien E-Enol **8** reagieren. Die Verbindungen werden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Einmal gebildetes Li-Enolat **6** ist stabil und zeigt einen selektiven H/D-Austausch.

It is demonstrated that the lithium enolate **6** is available from **2** with lithiumbutyl at reduced temperature, while the reaction of **2** with Li-butyl or zinc acetate at normal temperature preferably yields the metal-complexes of the doubly phosphonylated butadienolate or the free E-enol **8** via aldolkondensation. The compounds are characterized by nmr-spectroscopy. Once formed Li-enolate **6** is stable and shows a selective H/D-exchange.

Key words: ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR data, α -phosphonylated acetaldehyde, Li-enolate, H/D-exchange, self-condensation, Zn-complex.

EINLEITUNG

In Erweiterung unserer Untersuchungen an Metallkomplexen von Derivaten phosphonylierter Aldehyde¹ waren wir an den chelatbildenden Eigenschaften des Grundkörpers **2** interessiert. Darüberhinaus war zu untersuchen, ob diese sehr reaktiven und synthetisch nützlichen Verbindungen in ihre Enolate transformiert werden können, die möglicherweise noch reaktivere Reaktionspartner abgeben könnten als die Aldehyde selbst,² analog zu den z.B. bei der Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) Variante der Wittig-Reaktion gebräuchlichen Ester.^{3–6} Die vorliegende Arbeit beschreibt daher die Struktur von Lithium- und Zinkkomplexen die, ausgehend von **2**, erhalten werden.

TABELLE I

¹H-NMR chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) der Verbindungen 1–8
(1–7 = CDCl₃, 8 = DMSO)

Verbindung	H1	H2	H3	H4	J (1-x)	J (2-x)	J (3-x)	J (4-x)
1 [9]	4.33	1.62	—	—	(1-P) = 5.5 (1-H2) = 5.5	(2-P) = 18.6		
2[7, 9]	9.56	3.02	—	—	(1-P) < 1.5 (1-H2) = 3.2	(2-P) = 21.9		
3	7.07	4.60	—	—	(1-P) = 13.1 (1-H2) = 13.4	(2-P) = 9.5		
5	4.68	2.08	—	—	(1-P) = 5.3 (1-H2) = 5.3	(2-P) = 16.3		
6	7.86	3.31	—	—	(1-P) = 47.5 (1-H2) = 6.5	(2-P) = 16.5		
7[1]	7.85	—	7.14	5.52	(1-P1) = 37.8		(3-P1) = 30.0 (3-P2) = 23.7 (3-4) = 17.8	(4-P2) = 17.8
7-Zn[1]	8.60	—	7.26	5.06	(1-P1) = 40.6		(3-P1) = 31.1 (3-P2) = 23.1 (3-4) = 18.3	(4-P2) = 18.3
8	8.30	—	7.45	5.59	(1-P1) = 20.0		(3-P1) = 28.7 (3-P2) = 24.5 (3-4) = 17.5	(4-P2) = 23.0
8-Li	8.15	—	6.82	4.74	(1-P1) = 35.8		(3-P1) = 32.7 (3-P2) = 23.8 (3-4) = 17.2	(4-P2) = 20.0
8-Zn	8.36	—	7.07	5.24	(1-P1) = 41.0		(3-P1) = 32.1 (3-P2) = 23.3 (3-4) = 17.3	(4-P2) = 19.5

dehydproton von <1.5 Hz auf eine verdrehte Anordnung um die zentrale C—C-Bindung hinweist. Da die Existenz des Enolethers 3 hauptsächlich durch chemische Methoden nachgewiesen wurde,¹⁴ ist in einem gegebenen Falle die Information über das Vorliegen von 3 oder 4 als Begleitsubstanz zu 2 nicht ohne weiteres erhältlich. Selbst im 8.45T (= 360 MHz ¹H) NMR-Spektrum (s. Tabelle I) ist die Unterscheidung schwierig, da die CH₃-Signale von 2 und der Minderkomponente nahezu equivalent sind und die chemische Verschiebung der CH₂-Gruppen aufgrund ihrer starken Überlagerung, geringer Intensität und starker Lösungsmittelabhängigkeit mit Vorsicht zu betrachten ist und deshalb auch die Aufschlüsselung über die Integration problematisch ist. Im Prinzip sollten ³¹P-NMR Daten hilfreich sein, doch auch hier ist der Bereich der chemischen Verschiebungen für die in Frage kommenden Verbindungen relativ klein (ca. 16–25 ppm),¹² so daß der gemessene Wert für diese Zwecke nicht sehr charakteristisch ist, besonders wenn Temperatur-, Lösungsmittel- und Konzentrationseffekte berücksichtigt werden. Die überzeugendste Lösung liefert die ¹³C-NMR Spektroskopie, da die Existenz der Ether-ethylgruppen durch Signale bei deutlich differenzierten chemischen Verschiebungen und der Abwesenheit einer CP-Kopplung gekennzeichnet sind. Dieses Argument kann noch durch quantitativen Vergleich bei Messung nach dem inverse-gated decoupling Verfahren¹⁵ (Tabelle II) untermauert werden und zeigt im vorliegenden Falle, daß tatsächlich 3 neben 2 vorliegt. Dabei sind die ²J_{PH} und ³J_{PH} Werte zu den olefinischen Protonen mit 9.6 bzw. 13.1 Hz von vergleichbarer Größe, so daß für 3 eine E-Konfiguration angenommen werden muß. Die ³J_{HH}-Kopp-

TABELLE II
 $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ -NMR chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten J_{CP} (Hz) der Verbindungen 2 und 3 (CDCl_3)

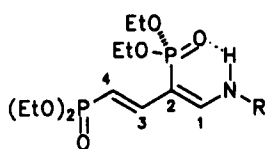
Verbindung	C1	C2	POCH_2	POCH_2CH_3	OCH_2	OCH_2CH_3
2	192.7 (5.9)	42.7 (28)	62.3 (6.4)	16.0 (5.9)		
3	163.0 (1) (21.1)	87.4 (1) (201.1)	61.1 (2) (5.1)	16.0 (?) (5.9)	65.9 (1) (—)	14.0 (1) (—)
	P an C2					
2	19.53					
3	23.10					

lungskonstante von 13.4 Hz ist damit in übereinstimmung. Weder in CCl_4 noch in CDCl_3 wird die Z-konfigurierte Verbindung beobachtet. Um festzustellen, ob ein Keto-Enol-Gleichgewicht rasch eingestellt wird führten wir ein Deuterierungsexperiment durch. Ein schnelles Gleichgewicht sollte zu einem Protonen-Deuterium Austausch führen und deshalb eines der Protonensignale des Aldehyds an Intensität verlieren. Alle Versuche, dieses in CCl_4 , CDCl_3 oder Aceton mit CD_3OD als Deuterierungsreagenz durchzuführen, schlugen fehl, da in allen Fällen eine Reaktion zum Semiactal 5 (Tabelle I) beobachtet wurde. Auch der Wechsel zu DCl als Deuterierungsagens zeigte bei geringer Zugabe praktisch keine Veränderung in den ^1H -NMR Spektren. Erst bei erheblichen Konzentrationen an Säure treten Änderungen auf, die aber auf ungeklärte Reaktionen mit Entstehung völlig neuartiger Produkte zurückzuführen sind. Daraus ist zu folgern, daß das erwartete Gleichgewicht $2 \leftrightarrow 4$ im Sauren und Neutralen nicht existiert. Dieses Resultat ist mit demselben Experiment am Lithiumkomplex zu vergleichen (s.u.).

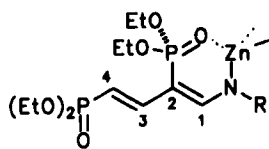
In einem weiteren Schritt versuchten wir die Synthese des Lithiumkomplexes 6 durch direkte Umsetzung des Aldehyds (bzw. der Mischung) bei -80°C mit *n*-Butyllithium. Solche Komplexe mit Substituenten in der α -Position sind bekannt, doch wurden diese erhalten durch direkten Angriff von Butyllithium auf den α -Kohlenstoff eines substituierten Alkylphosphonates und nachfolgender Addition einer Acylgruppe,¹⁰ wobei formal über die Stufe eines Li-Salzes des Halbacetals das Lithiumenolat entsteht. Auch Lithiumkomplexe entsprechender Esterenolate sind bekannt und wichtig bei der Wittig-Variante der HWE-Reaktion.^{5,6} Im Falle der unsubstituierten Verbindung 2 könnten geänderte Reaktivitäten auftreten.

Die NMR-Daten des mit BuLi erhaltenen Produktes sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es handelt sich um den AB-Teil eines ABX-Systems, wobei die Linien des Enol-ethers noch als leichte Verunreinigung erkennbar sind. Dieses Spektrum, welches wir dem Lithiumkomplex 6 zuordnen, unterscheidet sich merklich von dem für 3: die Differenz der chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen ist vergrößert, wobei die Resonanz von H2, benachbart zum Phosphor, erwartungsgemäß zu hohem Feld (3.31 ppm) und die von H1 zu tiefem Feld verschoben ist (7.86 ppm). Wichtiger aber sind die Änderungen der J_{PH} bzw. J_{HH} : letztere ($^3J_{\text{H1-H2}} = 6.5$ Hz) weist auf eine Z-Konfiguration an der Doppelbindung hin. Während $^2J_{\text{P-H2}}$ (16.5 Hz) nur geringfügig größer als in 1 und 3 ist beobachten wir hier den ungewöhnlich großen Wert von $^3J_{\text{P-H1}} = 47.5$ Hz. Solche Werte für Kopplungen über drei Bindungen sind nur für Systeme bekannt, wo das Proton H1 transständig zum Phosphor in Vinylphosphonaten ist.¹⁶ Wir gehen deshalb davon aus, daß das

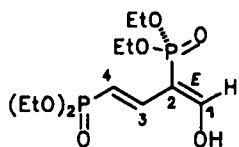
Lithiumatom in **6** eine relativ starre Konformation des O—P—C=C—O-Skeletts erzeugt. Dies ist in übereinstimmung mit den Resultaten an **7** und dessen Zn-Komplex: in **7** beträgt der Wert für $^3J_{P_2-H_3}$ nur 23 Hz, während im starren, wasserstoffbrückegebundenen Teil von **7** der Wert $^3J_{P_1-H_1}$ auf 38 Hz und im Zn-Komplex auf 41 Hz wächst.¹ Werte von 38 ± 4 Hz wurden auch für die Z-Enole einiger α -substituierter phosphonylierter Aldehyde gefunden.¹¹ Ein Lithiumchelate des Typs **6** sollte ein höheres Maß an Stabilität erzeugen als die H-Brücke in **7**, während für **7-Zn** Abweichungen von der Planarität des Chelates mit dadurch verminderter Kopplungskonstante anzunehmen sind. Die Stereochemie von **6** erscheint daher plausibel nachgewiesen.



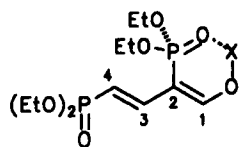
7



7-Zn



E-8



8-Zn x=Zn/2

8-Li x=Li

Die Stabilität dieses Komplexes muß relativ groß sein, da wir dieselben Deuterierungsexperimente wie oben durchführen konnten, ohne den Komplex zu zerstören. Wir erhalten nämlich in diesem Falle keine Reaktion zum Semiactal sondern eine Deuterierung am Kohlenstoff C2, was sich durch den Verlust einer H—H-Kopplung zum Proton H1 und einer langsamen Reduktion des H2-Signals zu erkennen gibt. Insgesamt jedoch ist das Spektrum des Li-Komplexes noch erhalten, da sich die charakteristische $^3J_{P-H_1}$ -Kopplung nicht ändert. Die H/D-Austauschreaktion muß deshalb über die einfache Addition eines Deuteriumions an C2 und nicht über das freie cis-Enol stattfinden. Dieser Austausch ist langsam genug um die Proto-bzw. Deutero-Isotopomere nebeneinander zu beobachten.

Allerdings ist bemerkenswert, daß trotz fehlenden Nachweises des freien Enols **4** ein enolatanaloges Chelat gebildet wird wobei die Frage offen ist, ob dieses durch direkten Angriff des Li auf den Aldehyd oder durch Abspaltung der Ethylgruppe aus dem Enolether **3** entsteht. Unter Berücksichtigung der Deuterierungsexperimente, speziell an **6**, gehen wir bevorzugt davon aus, daß es sich um einen elektrophilen Angriff des Li⁺ am Aldehydsauerstoff mit anschließender Stabilisierung unter Protonentransfer handelt und nicht um einen nucleophilen Angriff am Aldehydkohlenstoff, der zu analogen Semiactalen wie **5** führen sollte.

Entgegen diesen Befunden liefert die Raumtemperaturreaktion der Mischung von **2** und **3** mit substöchiometrischen Mengen an *n*-Butyllithium unter bevorzugter

Abnahme des Aldehyds auch den Li-Komplex **6**, allerdings nur in sehr geringen Ausbeuten. Das Hauptprodukt scheint dagegen einer vorgelagerten Kondensationsreaktion zu **8** mit anschließender Li-Komplexierung zu **8-Li** zu entstammen. Die ¹H-NMR-Daten von **8-Li** und **8** sind denen von **7-Zn** und **7** sehr ähnlich (s. Tabelle I). Offenbar wird bei Raumtemperatur zunächst der Li-Komplex **6** gebildet, der mit freiem Aldehyd **2** rasch eine Aldolkondensation eingeht, während bei erniedrigten Temperaturen die Protonenabstraktion von der CH₂-Gruppe in **2** zur dominierenden Reaktion wird. Damit ist gezeigt, daß das Li-Enolat reaktiver als der Aldehyd **2** selbst ist. Der Enolether dagegen ist nicht in der Lage, das Li-Ion vernünftig zu chelatisieren und ist deshalb unter diesen Bedingungen im Einklang mit dem Experiment praktisch unreaktiv.

Daß nicht die Base Li-Bu sondern das Elektrophil Li⁺ für diese Reaktion wichtig ist, kann durch die Umsetzung von **2** mit Zinkacetat erhärtet werden. Nach längerer Reaktionszeit in MeOH entsteht tatsächlich nicht der Zn-Komplex von **2**, also das Zn-Analogon von **6**, sondern **8-Zn**. Die Verbindung ist gut löslich in DMSO und zeigt NMR-Signale, die sich durch Vergleich mit den Spektren von **7¹** leicht zuordnen lassen. Die trans-³J_{P1-H1} Kopplungskonstante ist 40.3 Hz (δ(H1) = 8.36 ppm), während H3 (δ = 7.07 ppm) zwei Phosphorkopplungen (³J_{P1-H3} = 32.1 Hz, ³J_{P2-H3} = 23.3 Hz) aufweist. Die Kopplung von H3 (δ = 5.24 ppm) mit H4 hat einen Wert von 17.3 Hz und zeigt wiederum eine E-Konfiguration an (²J_{P2-H4} = 19.5 ± 0.5 Hz). Wird die Reaktion in situ im NMR-Rohr verfolgt, so wird die Bildung eines zweiten Produktes mit sehr ähnlichem Spektrum beobachtet. Der Unterschied besteht darin, daß das ziemlich breite Signal bei δ(H1') = 8.30 ppm (Halbwertsbreite ca. 20 Hz) nicht die für H1 gefundene große Phosphorkopplung zeigt. Das Auftreten des Signals für H3' bei δ = 7.45 ppm und einem Signal für H4' bei δ = 5.59 ppm mit sehr ähnlichen Aufspaltungsmustern wie im ungestrichenen Satz kann dem E-Enol **8** zugeschrieben werden (mit H4': J = 17.5 Hz = J_{HH} und 23.0 Hz = J_{HP} sowie H3': J = 17.5 Hz (J_{HH}), 24.5 und 28.7 Hz). Die unterschiedliche Stereochemie von **8-Li/8-Zn** und **8** wird durch die drastische Erniedrigung der ³J_{P1-H1}-Kopplung manifestiert. Zn-Acetat katalysiert offensichtlich die Selbstkondensationsreaktion von **2** zu **8**. Das auch entstehende **Z-8** bildet dabei einen stabilen Zink-Komplex, der analysenrein isoliert werden kann, während **E-8** dazu nicht in der Lage ist.

Die Selbstkondensation des Aldehyd **2** in Gegenwart von Metallionen ist an die Anwesenheit der CH₂-Gruppe gebunden und offenbar ein generelles Phänomen. Während an C2-substituierte phosphonylierte Aldehyde oder Ester¹⁰ chelatisierte Enolate bilden können, muß für synthetische Reaktionen mit dem Enolat des Aldehyds **2** bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden, um die konkurrierende Selbstkondensation zu **8** oder seinen Komplexen zu unterdrücken. Da das einmal gebildete Z-Lithiumenolat **6** stabil ist und mit Elektrophilen, wie die H/D-Austauschexperimente zeigen, regiospezifisch umgesetzt werden kann, läßt sich die Palette C2-substituierter Phosphonaldehyde gezielt erweitern.

EXPERIMENTELLES:

Die Verbindungen **1–3** werden entsprechend Literaturangaben synthetisiert.² Alle Reaktionen wurden unter trockenem Stickstoff ausgeführt. THF wurde durch Versetzen mit LiAlH₄, Destillation und

anschließendem Kochen über Na in Gegenwart von Benzophenon getrocknet. Methanol wurde über Calciumhydrid destilliert.

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Spektren wurden auf einem Bruker WP-80 SY bzw. einem Bruker AM-360 Spektrometer aufgenommen. Austauschexperimente in CCl_4 wurden auf einem Gerät Varian EM-360 durchgeführt. Die Zuordnung der ^{31}P -NMR Daten erfolgte über selektiv ^{31}P -entkoppelte ^{13}C -NMR Spektren. Die Daten sind referenziert auf internes TMS (^1H , ^{13}C) bzw. ext. H_3PO_4 (85% in H_2O). Alle Spektren wurden bei der aktuellen Probenkopftemperatur vermessen.

Z-2-Diethoxyphosphonyl-ethen-1-olato-lithium 6. Eine Lösung von 1.80 g (10 mmol) **2** in 5 ml wasserfreiem THF wird in 30 min. tropfenweise zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von Butyllithium (6.4 ml, 1.6 M in Hexan, verdünnt mit 5 ml THF) gegeben. Die Lösungsmittel werden ohne Erwärmen abgezogen und das rohe, hellgelbe Produkt wird bei Raumtemperatur durch Rühren mit 20 ml trockenem Hexan gewaschen. Ausbeute: 1.30 g (70%), Schmp. $105-108^\circ\text{C}$; nach Umkristallisation ($\text{CCl}_4/\text{Hexan}$) $106-109^\circ\text{C}$.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{PLi}$ (186.08), C 38.87 (ber. 38.73); H 6.26 (6.50); Li 3.35 (3.73)%*

(* Lithium wurde flammenphotometrisch bestimmt)

2,4-Bis-(diethoxyphosphonyl)-1,3-butadien-1-olato-zink 8-Zn. Eine Lösung von 0.55 g (2.5 mmol) Zink-Acetat in 5 ml wasserfreiem Methanol wird unter Rühren zu 0.90 g (5 mmol) **2** gegeben. Nach 65 h bei Raumtemperatur und einigen Stunden bei -20°C wird die Reaktionslösung filtriert, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen und zum Rückstand 7 ml wasserfreien Ethers zugefügt. Nach 24 h werden die weißen Kristalle (0.70 g, Schmp. $108-110^\circ\text{C}$) abfiltriert, in 5 ml Ether dispergiert und nach ca. 30 min. erneut filtriert. Der Schmelzpunkt von **8-Zn** beträgt $123-125^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{14}\text{P}_4\text{Zn}$ (747.89), C 38.15 (ber. 38.54); H 6.37 (6.21); Zn 8.93 (8.74)%.

DANK

Diese Arbeit wurde unterstützt im Rahmen des offiziellen Kooperationsprogrammes zwischen den Universitäten Hamburg (FRG) und Sofia (Bulgarien).

LITERATUR

1. J. Petrova, S. K. Ivanov, M. Kirilov, E. T. K. Haupt und H. tom Dieck, *Phosphorus and Sulfur*, **27**, 285 (1986).
2. übersicht: A. I. Razumov, B. G. Loirber, V. V. Moskva und M. P. Sokolov, *Uspekhi Khimii* **42**, 1199 (1973); *Russ. Chem. Rev.* **42**, 538 (1973).
3. T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne und M.-P. Simonnin, *J.C.S. Chem. Commun.*, 905 (1976).
4. T. Bottin-Strzalko, J. Corset, F. Froment, M.-J. Pouet, J. Seyden-Penne und M.-P. Simonnin, *J. Org. Chem.*, **45**, 1270 (1980).
5. M. A. Blanchette, W. Choy, J. T. Davis, A. P. Essinfeld, S. Masamune, W. R. Roush und T. Sakai, *Tetrahedron Lett.*, 2183 (1984).
6. M. W. Rathke und M. Nowak, *J. Org. Chem.* **50**, 2624 (1985).
7. E. E. Aboujaoude, N. Collignon und P. Savignac, *Synthesis*, 634 (1983).
8. B. C. Saunders und P. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 3351 (1963).
9. J. M. Varlet, G. Fabre, F. Sauveur, N. Collignon und P. Savignac, *Tetrahedron*, **37**, 1377 (1981).
10. M. P. Teulade, P. Savignac, E. E. Aboujaoude und N. Collignon, *J. Organomet. Chem.*, **287**, 145 (1985).
11. E. E. Aboujaoude, N. Collignon und P. Savignac, *Tetrahedron*, **41**, 427 (1985).
12. E. E. Aboujaoude, N. Collignon und P. Savignac, *J. Organomet. Chem.*, **9**, 264 (1984).
13. G. A. Olah, L. Ohannesian und M. Arvanaghi, *J. Org. Chem.*, **49**, 3856 (1984).
14. E. Gryszkiewicz-Trochimowski und A. Chmielevsky, *Bull. Soc. Chim. France.*, 2043 (1966).
15. H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *^{13}C -NMR-Spektroskopie*, (Thieme-Verlag, Stuttgart 1984).
16. S. D. L'Vova, Yu.-P. Kozlov und V. I. Gunar, *Zh. Obshch. Khim.*, **47**, 1251 (1977).