

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>

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON TRIPHENYLTELLURONIUMDIORGANYL- PHOSPHINODITHIOCARBONATEN

Markus Wieber^a, Stefan Rohse^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, Würzburg

To cite this Article Wieber, Markus and Rohse, Stefan(1991) 'SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON TRIPHENYLTELLURONIUMDIORGANYL- PHOSPHINODITHIOCARBONATEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 55: 1, 85 — 90

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045926

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045926>

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.

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT VON TRIPHENYLTELLURONIUMDIORGANYL- PHOSPHINODITHIOCARBONATEN

MARKUS WIEBER* und STEFAN ROHSE

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

(Received March 24, 1990; in final form May 17, 1990)

Triphenyltelluroniumphosphinodithiocarbonaten $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CPR}_2$ are synthesized by addition of Triphenyltelluroniumchlorid to secondary phosphanes, triethylamine and CS_2 . The title compounds react with a stoichiometric amount of sulfur to the Triphenyltelluroniumthiophosphinoyldithiocarbonates $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CP(S)PR}_2$. When reacted with an excess of sulfur CS_2 is eliminated from $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CPhPh}_2$ under formation of $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{PPh}_2$. This compound is also obtained by reaction of Triphenyltelluroniumchlorid with sodiumdiphenyldithiophosphinate.

Durch Umsetzung von Triphenyltelluroniumchlorid mit sekundären Phosphanen, Triethylamin und CS_2 erhält man Triphenyltelluroniumphosphinodithiocarbonate $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CPR}_2$. Diese reagieren mit einer stöchiometrischen Menge Schwefel zu Triphenyltelluroniumthiophosphinoyldithiocarbonaten $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CP(S)PR}_2$. Die Diphenylverbindung $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CPhPh}_2$ reagiert mit einem Überschuß Schwefel unter CS_2 -Abspaltung zu Triphenyltelluroniumdiphenyldithiophosphinat $\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{PPh}_2$. Diese Verbindung wird ebenso durch Umsetzung von Triphenyltelluroniumchlorid mit Natriumdiphenyldithiophosphinat erhalten.

Key words: Triphenyltelluroniumdiorganylphosphinodithiocarbonates, addition of sulfur, Triphenyltelluroniumthiophosphinoyldithiocarbonates, elimination of CS_2 , Triphenyltelluroniumdiphenyldithiophosphinate, Sodiumdiphenyldithiophosphinate.

EINLEITUNG

Phosphinodithiocarbonate $\text{R}_2\text{PCS}_2\text{M}^+$ können als phosphoranaloge Verbindungen zu den Dithiocarbamaten $\text{R}_2\text{NCS}_2\text{M}^+$ aufgefaßt werden. Im Gegensatz zu den Dithiocarbamaten ist über diese Phosphorverbindungen relativ wenig bekannt.¹

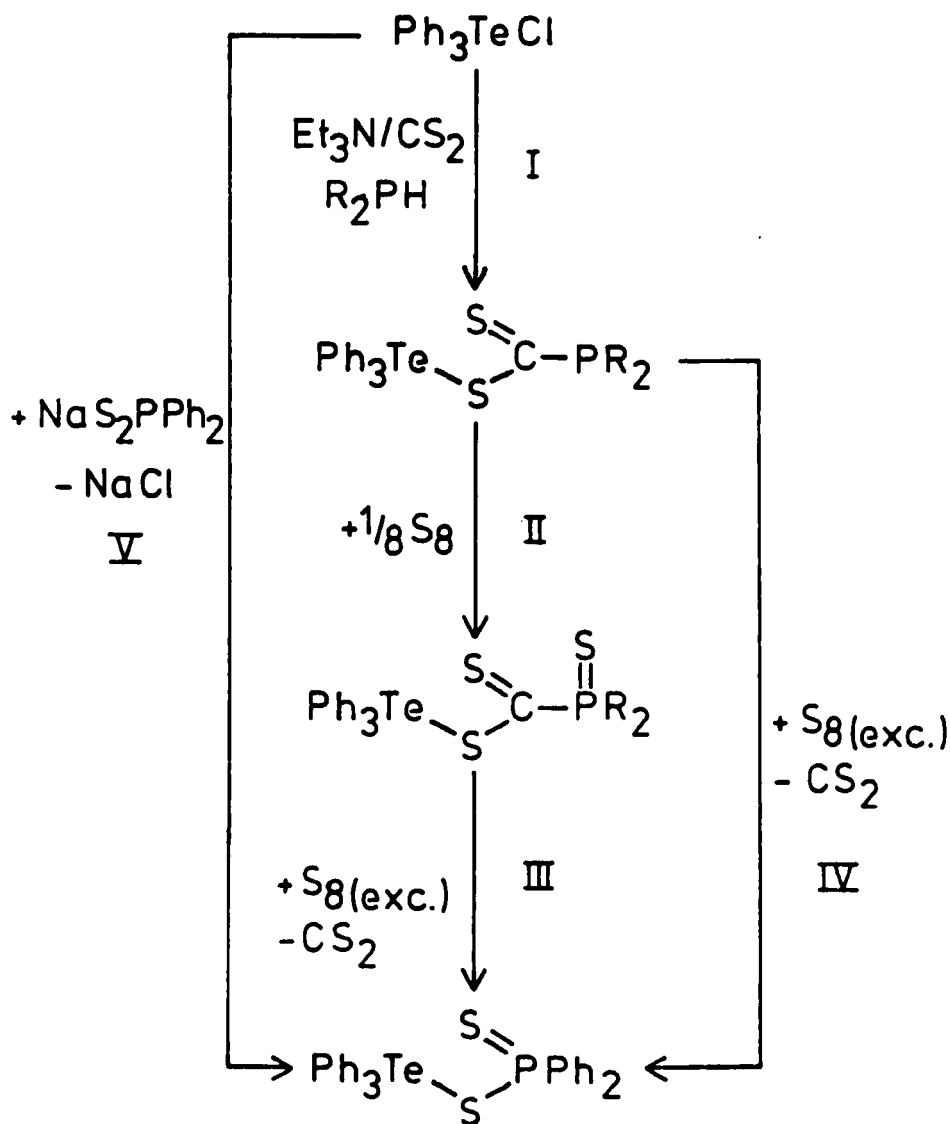
Untersuchungen von O. Dahl^{2,3} an Ammonium- und Phosphoniumderivaten ergaben, daß sich abhängig von R neben Monodithiocarbonaten $\text{R}_2\text{P}=\text{CS}_2\text{Ph}_4\text{P}^+$ ($\text{R}=\text{Ph}$, Bzl) auch Bis-dithiocarbonate $\text{R}_2\text{P}=(\text{CS}_2)_2^2-\text{Ph}_4\text{P}^+$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et, i-Pr) bilden können. Reaktion dieser Verbindungen mit Schwefel führt aber in beiden Fällen unter Addition des Schwefels am Phosphor zu den Thiophosphinoyldithiocarbonaten $\text{R}_2\text{P(S)}=\text{CS}_2\text{Ph}_4\text{P}^+$. Neben den Alkalimetallsalzen⁴ $\text{R}_2\text{PCS}_2\text{M}^+$ wurde außerdem ein Zinn-^{5,6} und ein Zinkderivat⁷ ($\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{CPhPh}_2$ und $\text{PhZnS}_2\text{CPhPh}_2$) durch Insertion von CS_2 in eine Metall-Phosphorbindung dargestellt.

Daneben sind einige Übergangsmetallkomplexe beschrieben.^{8,9} In diesen Verbindungen tritt der R_2PCS_2 -Rest als P,S-gebundener Chelatligand auf, sodaß das freie Elektronenpaar des Phosphors zur Koordination benötigt wird und keine Reaktion mit elementarem Schwefel zu Thiophosphinoylverbindungen erfolgt.

Tellurorganische Derivate wurden bisher nicht beschrieben, und sollen hier vorgestellt werden.

DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND REAKTIVITÄT

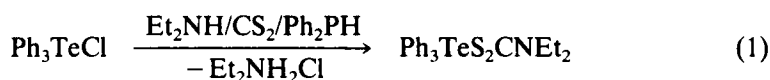
Triphenyltelluroniumphosphinodithiocarbonate werden durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff, Triethylamin und dem entsprechenden sekundären Phosphan mit Triphenyltelluroniumchlorid erhalten (Gleichung I).



Schema 1

Dabei erwies sich die Verwendung von Methanol als Lösungsmittel, sowie die doppelte molare Menge an Triethylamin und ein 0.5-facher Überschuß an CS_2 als vorteilhaft, da dann die Verbindungen ausfallen ($\text{R} = \text{Ph}$ (1), Bzl (2)), bzw. nach Einengen ($\text{R} = i\text{-Pr}$ (3)) analysenrein erhalten werden.

Ein wichtiger Punkt ist die Wahl der Hilfsbase, die das Phosphan deprotonieren soll. Wird die Reaktion mit einem Überschuß an Diethylamin durchgeführt, so erhält man aufgrund von Konkurrenzreaktionen um das CS_2 als Produkt nicht das Phosphinodithiocarbonat, sondern das thermodynamisch stabilere Triphenyltelluroniumdiethyldithiocarbamat (Gleichung 1):



Die Verbindungen 1–3 stellen orangegelbe (1, 2) bzw. rote (3) Kristallpulver dar. Sie sind in CH_2Cl_2 , CHCl_3 oder Benzol sehr gut, in Aceton oder Acetonitril gut, in Methanol oder Ether wenig und in Pentan unlöslich. In Methylenchlorid liegen sie monomer vor. Sie zersetzen sich nur sehr langsam in Diphenyltellurid und weitere, nicht näher untersuchte Zerfallsprodukte. Leitfähigkeitswerte um $30 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ in Acetonitril deuten darauf hin, daß die Verbindungen hier zum Teil dissoziiert vorliegen.

Im Falle Verbindung 3 entsteht nicht wie O. Dahl^{6,7} bei Tetraphenylphosphoniumdithiocarbonaten für den Isopropylrest feststellte das Bisdithiocarbonat (*i*-Pr)₂P—(CS₂)₂Ph₄P, sondern es wird die Telluroniumverbindung des Monodithiocarbonats (*i*-Pr)₂P—CS₂TePh₃ erhalten. Dafür sprechen neben den analytischen Daten besonders die spektroskopischen Werte (siehe Diskussion der NMR-Spektren).

Triphenyltelluroniumphosphinodithiocarbonate reagieren mit einer stöchiometrischen Menge Schwefel in Benzol glatt zu den Triphenyltelluroniumthiophosphinoylverbindungen (Gleichung II; R = Ph (4), Bzl (5), *i*-Pr (6)). Die Lösungen färben sich bei Zugabe des Schwefels intensiv dunkelrot, und man erhält die rotbraunen Kristallpulver nach Einengen und Fällern mit Petrolether. In ihren Lösungseigenschaften ähneln die Verbindungen den Phosphinodithiocarbonaten.

Besonders bei Synthese von 4 ist ein stöchiometrischer Einsatz von Schwefel nötig. Versetzt man nämlich Verbindung 1 bzw. 4 mit einem Überschuß Schwefel, so erhält man nach eintägigem Rühren in Benzol unter Entfärbung der Reaktionsslösung Triphenyltelluroniumdiphenyldithiophosphinat 7 (Gleichung III, IV). Dabei tritt nach Addition des Schwefels am Phosphor anschließend noch CS₂-Eliminierung ein. Verbindung 2 und 3 reagieren im Gegensatz dazu mit überschüssigem

TABELLE I
Physikalische Daten der Verbindungen 1–7

Verbindung	Molgewicht CH_2Cl_2 ber./gef.	Leitfähigkeit $\text{CH}_3\text{CN}/20^\circ\text{C}$ $\text{cm}^2\Omega^{-1}$ $\text{mol}^{-1}/\text{mmolar}$	³¹ P-NMR CDCl_3 ppm	DTA Zersetzung °C
1	620.25/610	36.0/1.72	46.7	125
2	648.30	28.0/1.25	46.3	116
3	552.21/570	28.2/1.38	70.6	119
4	652.31		51.1	61
5	680.36		55.5	62
6	584.28/602		80.1	58
7	608.24/618	56.8/1.92	58.8	136

Schwefel nicht zu den Dithiophosphinaten weiter, sondern bleiben auf der Stufe der Thiophosphinoylverbindung stehen.

Im Falle der Phenylverbindung scheint durch die elektronenziehende Wirkung der Phenylringe ein weiterer nukleophiler Angriff von Schwefel am Phosphor unter CS_2 -Abspaltung möglich.

Verbindung 7 wird ebenfalls durch Umsetzung von Triphenyltelluroniumchlorid mit Natriumdiphenyldithiophosphinat (Gleichung V) erhalten. Da hier das Chromophor $\text{R}_2\text{P}-\text{CS}_2$ bzw. $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{CS}_2$ nicht mehr vorhanden ist, liegt diese Verbindung als farbloses Kristallpulver vor, das in chlorierten Lösungsmitteln und Acetonitril gut, in Methanol nur mäßig und in Ether oder Petrolether unlöslich ist.

DISKUSSION DER NMR-SPEKTREN

Die ^{31}P -Resonanzsignale (siehe Tabelle 1) der Diorganylphosphinodithiocarbonate liegen je nach organischem Rest zwischen 46 und 70 ppm. Durch Addition des Schwefels verschieben sich die Werte der Thiophosphinoylverbindungen um etwa 6–10 ppm nach Tieffeld. Nach Elimination von CS_2 ist das Signal des Dithiophosphinat 7 um weitere 7 ppm tieffeldverschoben.

Einen Überblick und Vergleich über ^1H - (200 MHz) und ^{13}C -Daten (50.3 MHz) zeigen Tabelle 2 und Tabelle 3.

Die ^1H - und ^{13}C -Werte am Phosphanliganden sind durch Kopplung mit dem Phosphor verdoppelt. Bei 3 und bei 6 im ^1H und ^{13}C bzw. bei 2 und 5 im ^1H -Spektrum werden die Signale durch Diastereotopie zusätzlich aufgespalten. So sind bei 3 und bei 6 die Isopropylgruppen zwar chemisch gleich, aber aufgrund der

TABELLE II
Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 1–6
(CDCl_3 , ppm, 50.3 MHz)

R=	Ph	Bzl	<i>i</i> -Pr
Ph_3Te			
$\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CPR}_2$	127.0–137.2 m	124.8–138.5 m	127.4–137.5 m
$\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CP}(\text{S})\text{R}_2$	127.0–143.3 m	126.2–139.9 m	128.3–134.4 m
$\text{P}-\text{CS}_2$			
$\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CR}_2$	263.0 d	270.0 d	269.5 d
$^1J_{\text{PC}}$	53.0 Hz	54.0 Hz	55.0 Hz
$\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CP}(\text{S})\text{R}_2$	242.3 d	250.0 d	249.2 d
$^1J_{\text{PC}}$	38.0 Hz	33.0 Hz	30.8 Hz
$\text{P}-\text{C}-$			
$\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CR}_2$		36.7 d	26.8 d
$^1J_{\text{PC}}$		20.0 Hz	18.0 Hz
$\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CP}(\text{S})\text{R}_2$		39.8 d	29.5 d
$^1J_{\text{PC}}$		42.2 Hz	47.5 Hz
$\text{P}-\text{C}-(\text{CH}_3)_{ab}$			
$\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CPR}_2$			C_a : 20.1 d
$^2J_{\text{PC}}$			12.0 Hz
			C_b : 18.8 d
$^2J_{\text{PC}}$			10.0 Hz
$\text{Ph}_3\text{TeS}_2\text{CP}(\text{S})\text{R}_2$			17.0 m
			n. aufgel.

TABELLE III

Übersicht der ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **2**, **3**, **5**, **6** (CDCl_3/TMS , ppm, 200 MHz)

R=		Bzl		<i>i</i> -Pr
Ph₃Te				
Ph ₃ TeS ₂ CPR ₂		7.00–7.83 (m, 25 H)		7.10–7.77 (m, 15 H)
Ph ₃ TeS ₂ CP(S)R ₂		7.02–7.80 (m, 25 H)		7.20–7.70 (m, 15 H)
P—C—H	CH_a	CH_b		
Ph ₃ TeS ₂ CPR ₂	3.20	3.65	$^2J_{\text{HaHb}}$	2.34 dsep
$^2J_{\text{PH}}$	2.78 Hz	2.88 Hz	13.78 Hz	2.00 Hz
Ph ₃ TeS ₂ CP(S)R ₂		3.70 m,		2.81 desep
$^2J_{\text{PH}}$		n. aufgel.		2.20 Hz
P—C—CH₃				
Ph ₃ TeS ₂ CPR ₂				1.02–1.35 m
Ph ₃ TeS ₂ CP(S)R ₂				1.02–1.27 m

Prochiralität des Phosphoratoms sind die Methylgruppen jedes Isopropylrestes magnetisch nicht äquivalent Während die zu erwartende Aufspaltung im ^1H -Spektrum bei **3** und **6** in Dubletts von Dublett selbst bei 200 MHz nicht vollständig aufgelöst wird, läßt sich im ^{13}C -Spektrum diese Nichtäquivalenz bei **3** gut zeigen. Dort findet man für die verschiedenen Methylgruppen unterschiedliche chemische Verschiebungen mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten. Dies spricht auch für die Bildung des Monodithiocarbonats $(i\text{-Pr})_2\text{P}—\text{CS}_2$. Würden zwei Moleküle CS_2 am Phosphor gebunden sein, wäre das Phosphoratom nicht mehr prochiral, und die beiden Methylgruppen müßten äquivalent sein.

Aus demselben Grund sind die beiden Methylenprotonen eines Benzylrestes in **2** und **5** nicht äquivalent. Die Auswertung des ABX-Spinsystems im ^1H ergibt zwei chemische Verschiebungen und drei Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{PHa}}$; $^2J_{\text{PHb}}$; $^2J_{\text{HaHb}}$).

Charakteristisch für die $\text{P}—\text{CS}_2$ Gruppierungen ist im ^{13}C -Spektrum eine Verschiebung bei erstaunlich tiefem Feld zwischen 263 und 270 ppm. Dagegen ist das C-Atom der $\text{P}(\text{S})—\text{CS}_2$ -Gruppe um etwa 20 ppm hochfeldverschoben. Die Kopplungskonstante verkleinert sich von den Phosphinodithiocarbonaten ($^1J_{\text{PC}} > 50$ Hz) zu den Thiophosphinoylverbindungen ($^1J_{\text{PC}} > 30$ Hz) um etwa 20 Hz.

Die ^{13}C -Werte der α -Kohlenstoffatome am Phosphanrest ($\text{R} = \text{Bz}$, *i*-Pr) verschieben sich von den Phosphinodithiocarbonaten zu den Thiophosphinoylverbindungen leicht nach tieferem Feld. Bemerkenswert ist die Verdopplung der dazugehörigen Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PC}}$ (von **2** zu **5**, bzw **3** zu **6**).

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Stickstoff in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Elementaranalysen für C, H und N wurden verbrennungsanalytisch, für Te durch Atomabsorption bestimmt. Der S-Gehalt wurde nach einer Methode von Schöninger ermittelt. Die Zersetzungspunkte erhielten wir mittels Differential Thermoanalyse. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten osmometrisch. Die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem "Bruker AC 200" bei 200 bzw. 50.3 MHz in CDCl_3 mit TMS als internen Standard aufgenommen. Die ^{31}P -NMR Werte wurden bei 36.2 MHz (H_3PO_4 ext. Standard) ermittelt. Triphenyltelluroniumchlorid,¹⁰ Diphenyl-,¹¹ Dibenzyl-,^{12,13} Diisopropylphosphan¹⁴ und Diphenyldithiophosphinsäure¹⁵ wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.

a) Darstellung der Triphenyltelluroniumdiorganyldithiocarbonate: Zu 5.0 mmol des sekundären Phosphans in 10 ml Ethanol gibt man 0.45 ml (7.5 mmol) CS_2 und 1.39 ml (10.0 mmol) Triethylamin. Man rührt eine halbe Stunde und tropft anschließend zu der roten Lösung 1.97 g (5.0 mmol) Ph_3TeCl in 10 ml Methanol. Im Falle von Verbindung **1** und **2** bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der nach

2 Stunden Rühren abfiltriert und nach Waschen mit Ether und Petrolether im Vakuum getrocknet wird. Im Falle von Verbindung 3 fällt die rote Verbindung erst nach Einengen der Lösung aus.

b) Darstellung der **Triphenyltelluroniumthiophosphinoyldithiocarbonate** Zu 3.0 mmol des entsprechenden Phosphinodithiocarbonats in 40 ml Benzol tropft man innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von 0.096 g (3.0 mmol) Schwefel in 10 ml Benzol. Man rührt eine halbe Stunde nach, und erhält nach starkem Einengen und Zugabe von 10 ml Petrolether die rostbraunen Thiophosphinoyldithiocarbonate 4, 5, 6. Ggf. kann in CH_2Cl_2 /Petrolether umkristallisiert werden.

c) Umsetzung von 1 bzw. 4 mit überschüssigem Schwefel: 1.86 g (3.0 mmol) 1 oder 1.96 g (3.0 mmol) 4 werden in 30 ml Benzol gelöst und 20 Stunden mit 0.64 g (20 mmol) Schwefel bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfärbung der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Anschließend rührt man mit 10 ml CS_2 durch, filtriert den ungelösten Niederschlag ab und kristallisiert diesen in Methylenchlorid/Petrolether um.

d) Umsetzung von Triphenyltelluroniumchlorid mit Natriumdiphenyldithiophosphinat: 1.25 g (5.0 mmol) Diphenyldithiophosphinsäure werden in 10 ml Methanol gelöst und mit 5.75 ml (5.0 mmol) einer 0.87 m Natriummethanolatlösung versetzt. Anschließend werden 1.97 g (5.0 mmol) Ph_3TeCl in 10 ml Methanol dazugetropt und 5 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Niederschlag in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Abtrennen von Ungelöstem, Einengen der Lösung und Ausfällen mit 10 ml Petrolether wird der weiße Niederschlag 7 abfiltriert und gut getrocknet.

1) **Triphenyltelluroniumdiphenylphosphinodithiocarbonat 1.** $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 77%; C 59.77 (ber. 60.03), H 4.01 (4.06), S 10.20 (10.34), Te 19.98 (20.57); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 7.10–7.86 (m, 25 H, Ph).

2) **Triphenyltelluroniumdibenzylphosphinodithiocarbonat 2.** $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 80%; C 61.48 (ber. 61.14), H 4.73 (4.51), S 10.12 (9.89), Te 18.98 (19.68).

3) **Triphenyltelluroniumdiisopropylphosphinodithiocarbonat 3.** $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{PS}_2\text{Te}$, Ausbeute: 36%; C 54.89 (ber. 54.38), H 5.49 (5.29), S 12.01 (11.61), Te 23.42 (23.11).

4) **Triphenyltelluroniumdiphenylthiophosphinoyldithiocarbonat 4.** $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{PS}_3\text{Te}$, Ausbeute: 77%; C 56.73 (ber. 57.08), H 3.53 (3.86), S 15.13 (14.75), Te 18.72 (19.56); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 7.13–7.84 (m, 25 H, Ph).

5) **Triphenyltelluroniumdibenzylthiophosphinoyldithiocarbonat 5.** $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{PS}_3\text{Te}$, Ausbeute: 90%; C 56.96 (ber. 58.26), H 4.16 (4.30), S 14.61 (14.14), Te 17.02 (18.75).

6) **Triphenyltelluroniumdiisopropylthiophosphinoyldithiocarbonat 6.** $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{PS}_3\text{Te}$, Ausbeute: 86%; C 50.72 (ber. 51.39), H 4.62 (5.00), S 17.01 (16.46), Te 20.72 (21.84).

7) **Triphenyltelluroniumdiphenyldithiophosphinat 7.** $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{PS}_2\text{Te}$ Ausbeute: 40% nach c), 66% nach d); C 57.22 (ber. 59.24), H 4.33 (4.14), S 10.10 (10.54), Te 20.20 (20.98); $^1\text{H-NMR}$ (ppm): 7.10–8.43 (m, 25 H, H-Aromaten).

LITERATUR

1. G. Gattow und W. Behrendt, *Carbon-Sulfides and their Inorganic and Complex chemistry*, Thieme Verlag Stuttgart 108 (1977).
2. O. Dahl, N. C. Gelting und O. Larson, *Acta Chem. Scand.* **23**, 3369 (1969).
3. O. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **25**, 3163 (1971).
4. R. Kramolowsky, *Angew. Chem.* **81**, 182 (1969).
5. H. Schumann, P. Jutzi und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **77**, 812 (1965).
6. H. Schumann und P. Jutzi, *Chem. Ber.* **101**, 24 (1968).
7. J. G. Noltes, *Rec. Trav. Chim.* **84**, 782 (1965).
8. J. Kopf, R. Lenck und R. Kramolowsky, *Angew. Chem.* **88**, 811 (1976).
9. F. G. Moers, D. H. M. W. Thewissen und J. J. Steggerda, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1321 (1977).
10. W. H. H. Günter, J. Nepywoda und Y. J. C. Chu, *J. Organomet. Chem.* **74**, 79 (1974).
11. W. Gee, R. A. Shaw und B. C. Smith, *Inorg. Synth.* **9**, 19 (1967).
12. K. Timmes und D. Harry, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **107**, 248 (1988).
13. K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.* **92**, 704 (1959).
14. W. Voskuil und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **82**, 302 (1963).
15. W. A. Higgins, P. W. Vogel und W. G. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1864 (1955).