

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>

ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN XX

Klaus Diemert^a; Wilhelm Kuchen^a; Jurgen Kutter^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf, Düsseldorf

To cite this Article Diemert, Klaus , Kuchen, Wilhelm and Kutter, Jurgen(1983) 'ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN XX', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 15: 2, 155 — 164

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073291

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073291>

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.

ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN XX¹

Bifunktionelle Aminophosphane $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ und $\text{Et}_2\text{N}(\text{R})\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{R})\text{NEt}_2$

KLAUS DIEMERT, WILHELM KUCHEN* und JÜRGEN KUTTER²

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf*

(Received August 11, 1982)

Bifunctional aminophosphanes $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ ($n = 1 - 10$) (**1**) and $\text{Et}_2\text{NP}(\text{R})[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{R})\text{NEt}_2$ ($n = 2 - 4$, R = Alkyl, Ph) (**2**), which are valuable intermediates in organophosphorus synthesis, are obtained by two methods. Because of the marked nucleophilicity of phosphorus in **1** and **2**, reactions with Lewis acids take place very smoothly as is shown by preparation of $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{X})[\text{CH}_2]_4\text{P}(\text{X})\text{NEt}_2$ (X = O, S, Se, Te, BH_3 , BBr_3) and $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_4(\text{CH}_3)\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^{2+}2\text{I}^-$. Fission of P—N bonds by PCl_3 , MeOH, H_2S and CS_2 affords $\text{Cl}_2\text{P}[\text{CH}_2]_4\text{PCl}_2$, $(\text{MeO})_2\text{P}[\text{CH}_2]_4\text{P}(\text{OMe})_2$, $(\text{MeO})\text{Et}_2\text{NP}[\text{CH}_2]_4\text{PNEt}_2(\text{OMe})$, the dithiophosphinate $[\text{S}_2\text{P}(\text{H})[\text{CH}_2]_4(\text{H})\text{PS}_2]^{2-} 2 \text{Et}_2\text{NH}_2^+$, and the dithiocarbamate $[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2\text{P}[\text{CH}_2]_4\text{P}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_2$. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spectra are discussed especially with regard to steric aspects in the synthesis of the chiral compounds **2** and their derivatives.

Die Darstellung der bifunktionellen Aminophosphane $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ ($n = 1 - 10$) (**1**) und $\text{Et}_2\text{N}(\text{R})\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{R})\text{NEt}_2$ ($n = 2 - 4$, R = Alkyl, Ph) (**2**), die sich als nützliche Zwischenprodukte bei phosphororganischen Synthesen erwiesen, erfolgte nach zwei Verfahren. Wegen der ausgeprägten Nucleophilie des Phosphors in diesen Verbindungen verlaufen ihre Reaktionen mit Lewisäuren äußerst glatt, wie am Beispiel der Darstellung von $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{X})[\text{CH}_2]_4\text{P}(\text{X})\text{NEt}_2$ (X = O, S, Se, Te, BH_3 , BBr_3) und $[(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_4(\text{CH}_3)\text{P}(\text{NEt}_2)_2]^{2+}2\text{I}^-$ gezeigt wird. PCl_3 , MeOH, H_2S und CS_2 bewirken eine Spaltung der PN-Bindungen unter Bildung von $\text{Cl}_2\text{P}[\text{CH}_2]_4\text{PCl}_2$, $(\text{MeO})_2\text{P}[\text{CH}_2]_4\text{P}(\text{OMe})_2$, $(\text{MeO})\text{Et}_2\text{NP}[\text{CH}_2]_4\text{PNEt}_2(\text{OMe})$, Dithiophosphinat $[\text{S}_2\text{P}(\text{H})[\text{CH}_2]_4(\text{H})\text{PS}_2]^{2-} 2\text{Et}_2\text{NH}_2^+$ und Dithiocarbaminat $[\text{Et}_2\text{NCS}_2]_2\text{P}[\text{CH}_2]_4\text{P}[\text{S}_2\text{CNEt}_2]_2$. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden diskutiert, insbesondere im Hinblick auf sterische Aspekte bei der Synthese von chiralen Phosphanen **2** und ihrer Derivate.

Als Chelatliganden für komplexchemische Untersuchungen² sowie als Zwischenprodukte bei der Synthese neuer phosphororganischer Verbindungen^{1,2} benötigen wir bifunktionelle Aminophosphane des Typs $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ (**1**) bzw. die chiralen Verbindungen $\text{Et}_2\text{NP}(\text{R})[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{R})\text{NEt}_2$ (**2**) mit unterschiedlicher Kettenlänge n .

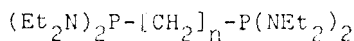
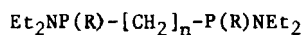
Bisher sind unseres Wissens nur wenige Vertreter dieser Stoffklasse, und zwar solche mit den Brückengliedern $p\text{—C}_6\text{H}_4$,³ CH_2 ,⁴ $(\text{CH}_2)_5$ ⁵ und $\text{C}\equiv\text{C}$,^{6,7} beschrieben worden.

DARSTELLUNG VON 1 UND 2

In Anlehnung an Literaturvorschriften zur Herstellung monofunktioneller Aminophosphane^{3,5-10} gelang uns die systematische Darstellung der Verbindungsreihe **1**

* Author to whom all correspondence should be addressed.

($n = 1 - 10$) nach Gleichung (1) ($n = 4 - 10$) bzw. nach Gleichung (2) ($n = 1 - 3$).

**1****2**

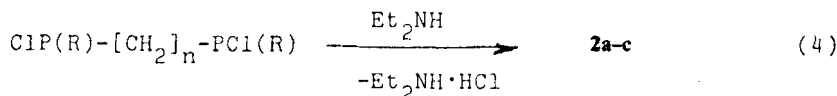
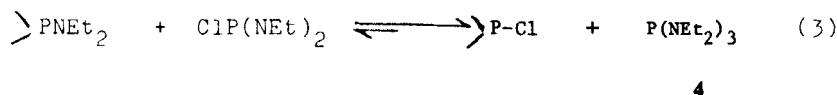
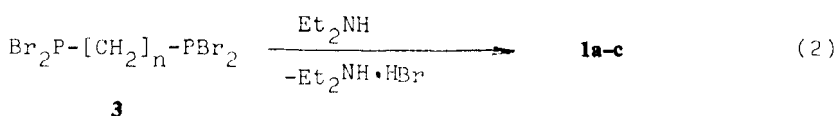
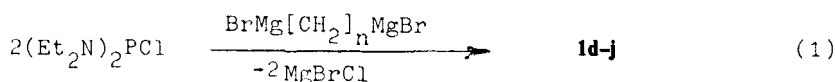
1	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

2	a	b	c	d	e	f
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

n	2	3	4	4	4	4
---	---	---	---	---	---	---

R	iPr	iPr	iPr	Me	Et	Ph
---	-----	-----	-----	----	----	----



Ersteres Verfahren ließ sich nur dann anwenden, wenn definierte Bis-Grignardverbindungen zugänglich waren (ab $n = 4$), anderenfalls wurde auf die zweite Darstellungsmethode zurückgegriffen, für die die bifunktionellen Bromphosphate **3** ($n = 1 - 3$) erforderlich sind. Diese lassen sich aus den analogen Chlorverbindungen sehr einfach mit Bromwasserstoff gewinnen.^{1,11,12}

Führt man die Reaktion nach Gleichung (1) in THF bei -25°C durch, so erhält man **1d-j** mit ca. 70% Ausbeute. Als Nebenprodukt entsteht stets $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$ (**4**), das aus einer Konkurrenzreaktion gemäß Gleichung (3)¹³ resultiert, sich aber durch Destillation bequem abtrennen läßt.

Optimale Ausbeuten an **1** resultierten unter den obigen Bedingungen. Höhere Temperaturen führten zur vermehrten Entstehung von **4** (bei Raumtemperatur bis zu ca. 50%).

Setzt man bei der Darstellung der kurzkettigen Verbindungen **1a–c** nach Gleichung (2) anstelle der Bromverbindungen **3** die Chloranalogen ein, so sind die Ausbeuten wesentlich geringer. So wurde z.B. **1a** im letzteren Falle nur mit 45% Ausbeute erhalten,⁴ während diese bei Verwendung der Bromverbindung 85% betrug.

Die 1, ω -Organdiylbis(diethylaminoorganylphosphane) **2d–f** entstehen analog Gleichung (1) mit $R(Et_2N)PCl$. Es gelang in diesem Falle jedoch nicht, die zur Bildung von $R(Et_2N)_2P$ führenden Nebenreaktionen ebenso wirksam wie bei der Synthese der Verbindungen **1** zurückzudrängen. Die Ausbeuten lagen daher hier nur bei maximal 50%. **2a–c** wurden nach Gleichung (4) aus den 1, ω -Organdiylbis(chlorisopropylphosphanen) erhalten.¹

1 und **2** sind farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten, die sich i. Vak. destillieren lassen. Sie lösen sich leicht in organischen Solvenzien. Unter Lichtausschluß und bei tieferer Temperatur im evakuierten Gefäß aufbewahrt, verändern sie sich selbst bei längerem Stehenlassen nicht merklich.

Ähnlich verhält sich auch die Verbindung $Et_2N(CH_3)P-C_6H_4P(CH_3)NEt_2$, die wir analog zu Vergleichszwecken herstellten.

SPEKTREN VON **1** UND **2**

¹H-NMR-, MS- und IR-Spektren von **1** und **2** sowie der anderen in dieser Arbeit erstmals beschriebenen Stoffe sind in Lit.² aufgeführt und ausführlich besprochen. Lediglich auf die ³¹P{¹H}-Spektren sei hier näher eingegangen.

Sämtliche Verbindungen **1** zeigen erwartungsgemäß ein einziges Resonanzsignal. Dies findet sich im Falle von **1c–j** lagekonstant bei $\delta_P = 88.0 \pm 0.2$ ppm, bei den kurzkettigen Verbindungen **1a** und **b** jedoch bei 81.3⁴ bzw. 90.7 ppm, wahrscheinlich infolge der hier größeren P—P-Wechselwirkung.^{14,15}

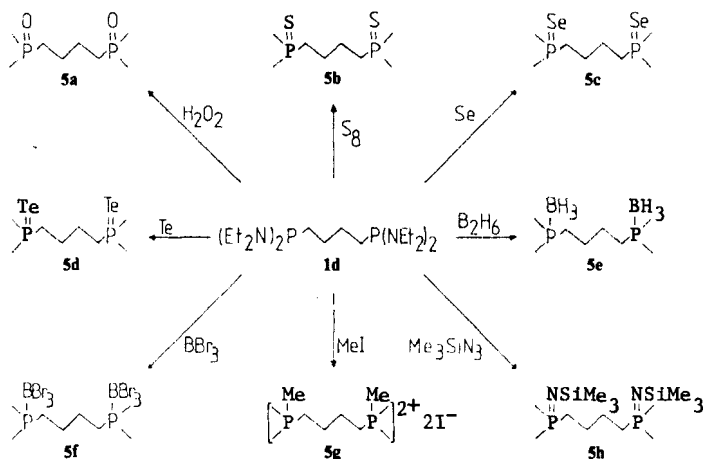
Es ist zu erwarten, daß die Verbindungen **2** infolge ihrer zwei chiralen Phosphoratome bei der Synthese als Gemisch der meso und rac-Form entstehen, die sich durch Singulett unterschiedlicher Lage zu erkennen geben sollten.^{16,17} Tatsächlich finden sich in den ³¹P{¹H}-Spektren von **2a** ($n = 2$) bzw. **2b** ($n = 3$) jeweils zwei Resonanzsignale (70.0 und 72.8 bzw. 67.2 und 67.6 ppm; C₆D₆), die sich den beiden Formen zuordnen lassen. Bei **2c–f** hingegen findet sich nur ein einziges Singulett, da vermutlich mit zunehmender Kettenlänge das $\Delta\delta_P$ beider Resonanzsignale so klein wird, daß unter unseren Aufnahmebedingungen keine Auflösung mehr erfolgt. In den oktaedrischen Metall(O)-Komplexen $(CO)_4M-cis(Et_2NP(Ph)-[CH_2]_4-P(Ph)NEt_2)$ ($M = Cr, Mo, W$) weist **2f** jedoch zwei Singuletts auf, da hier wieder eine stärkere Wechselwirkung zwischen den beiden chiralen Zentren infolge ihrer Koordination an das gleiche Zentralatom möglich ist, so daß unterschiedliche Resonanzsignale für meso- und rac-Form des Liganden resultieren.^{2,18}

REAKTIONEN

Die ausgeprägte Nucleophilie des Phosphors in den Organoaminophosphanen, bedingt durch den +M-Effekt der Aminogruppen und den +I-Effekt der Organyl-

reste, kommt auch in der hohen Reaktivität von **1** und **2** gegenüber elektrophilen Reagenzien zum Ausdruck. Einige Reaktionen von **1** wurden am Beispiel von **1d** untersucht.

Schema 1



Auffällig ist hierbei die bemerkenswerte Stabilität der Selen- **5c** und der Tellur-Verbindung **5d**. Beide schmelzen unzersetzt und können unter inerten Bedingungen, auch bei Lichtzutritt, lange Zeit ohne merkliche Veränderungen aufbewahrt werden. Selbst nach mehrstündigem Erwärmen ihrer Lösungen in Ether, der mit HCl-Gas gesättigt wurde, lassen sich beide Verbindungen unzersetzt zurückgewinnen. Dieses Verhalten kann auf die hohe Basizität des zugrunde liegenden Phosphans **1d** zurückgeführt werden.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren zeigen für **5a–d** Singuletts, die im Falle der Selen- und Tellurverbindung die charakteristischen Satelliten und Kopplungskonstanten¹⁹ aufweisen (**5c**: $^1J_{\text{P=Se}} = 774 \text{ Hz}$; **5d**: $^1J_{\text{P=Te}} = 1940 \text{ Hz}$). Bei **5d** treten die Satelliten jedoch nicht wie bei **5c** als scharfe Signale, sondern als breite Resonanzen (Halbwertsbreite ca. 300 Hz) auf. Dies trifft auch für das zu Vergleichszwecken hergestellte $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}(\text{Te})\text{Me}$ (**6**) zu ($^1J_{\text{P=Te}} = 1960 \text{ Hz}$).

Da nun das Spektrum von **5d** bei -25°C die Satelliten als scharfe Resonanzsignale zeigt, führen wir die Signalverbreiterung auf eine bereits bei Raumtemperatur langsam ablaufende intermolekulare Te-Austauschreaktion zurück. Eine Te-Übertragungsreaktion, allerdings unter Beteiligung von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$, wurde kürzlich auch im Falle von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PTe}$ postuliert.²⁰

Boran-Trimethylamin und BBr_3 setzen sich mit **1d** glatt zu den Diaddukten **5e** und **f** um. In Übereinstimmung mit der postulierten Konstitution, nämlich Anlagerung von BH_3 an P und nicht an N, finden sich bei **5e** die B–H-Valenzschwingungen bei $2410\text{--}2375 \text{ cm}^{-1}$, während sie in Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ bei $2360\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$ auftreten.^{21,22}

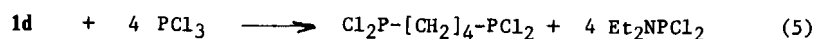
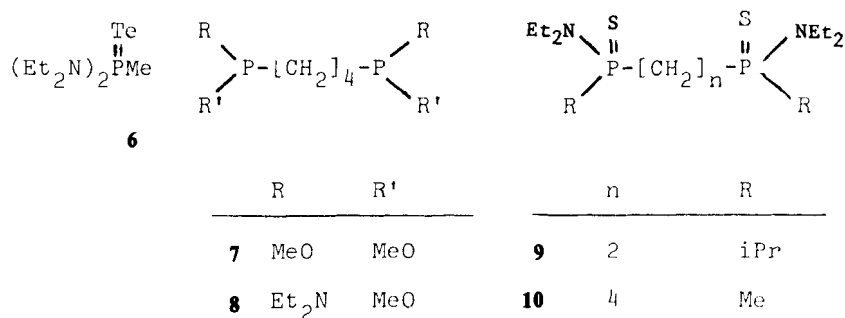
Die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{BP}}$ betragen bei **5e** 108 bzw. bei **5f** 196 Hz. Literaturwerte vergleichbarer Substanzen: $95\text{--}115^{23}$ bzw. $160\text{--}220 \text{ Hz}^{24}$.

Die Quartärisierung des Phosphors in **5g** ergibt sich einwandfrei aus dem ^1H -NMR-Spektrum: U.a. liegt die beobachtete chemische Verschiebung der Methylgruppe (Dublett, $^2J_{\text{PH}} \approx 13 \text{ Hz}$) mit 1.9 ppm im Erwartungsbereich für Phosphoniumsalze ($1.8\text{--}2.4 \text{ ppm}^{25}$), während bei Methylammoniumsalzen ein Bereich von

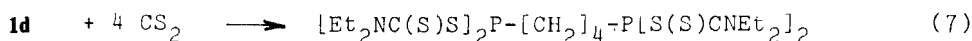
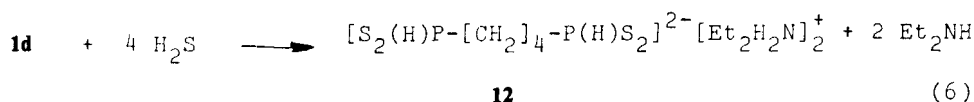
3.1–3.4 ppm gefunden wird.²⁶ δ_P ist gegenüber der Ausgangssubstanz deutlich hochfeldverschoben.

Das bei der Staudinger-Reaktion mit Trimethylsilylazid resultierende Phosphanimid **5h**, eine hochviskose Flüssigkeit, läßt sich im Hochvak. unzersetzt destillieren.

Über die Spaltung der P—N-Bindung in bifunktionellen Aminophosphanen mit Halogenwasserstoff, die zu 1, ω -Organdiylbis(dihalogenphosphanen) $X_2P-[CH_2]_n-PX_2$ ($X = Cl, Br$) führt, wurde bereits verschiedentlich berichtet.^{1,5,27} Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Umsetzung von **1** zu den Chlorverbindungen sehr glatt auch durch Äquilibrieren mit PCl_3 ¹³ gelingt. Beispielsweise erhält man 1,4-Butandiylbis(dichlorphosphan) (**11**) nach Gleichung (5) mit ca. 90% Ausbeute, wenn man aus dem Äquilibrierungsgemisch kontinuierlich das entstehende Dichlor(diethylamino)phosphan abdestilliert.



11



Ebenso glatt (90% Ausbeute) bildet sich beim Erwärmen von **1d** mit überschüssigem Methanol der Phosphonigsäureester **7**.²⁸ Führt man diese Reaktion in Gegenwart eines Lösungsmittels bei Raumtemperatur und mit verkürzter Reaktionszeit durch, so läßt sich gezielt ein Intermediärprodukt, nämlich 1,4-Butandiylbis(phosphonigsäure-methylester-diethylamid) (**8**) erhalten.

Mit H_2S gibt **1d** nach Gleichung (6) das Bis(diethylammonium)-Salz **12** der 1,4-Butandiylbis(dithiophosphinsäure) ($J_{\text{PH}} = 58 \text{ Hz}$), das beim Ansäuern schnell unter Schwefelwasserstoffentwicklung zerfällt und mit wässrigen Lösungen von Metallsalzen Metallsulfide an Stelle der erwarteten Dithiophosphinatokomplexe gibt. Mit CS_2 entsteht nach Gleichung (7) das phosphorylierte Dithiocarbinat **13**. Analoge Reaktionsweisen monofunktioneller Aminophosphane sind bekannt.^{29–32}

Wegen der im Vergleich zu **1** noch gesteigerten Nucleophilie des Phosphors in den Verbindungen **2** reagieren diese noch bereitwilliger mit Elektrophilen. Gibt man z.B. zu **2a** oder **d** in Toluol stöchiometrische Mengen von Schwefel, so beginnen diese Lösungen bereits nach wenigen Sekunden zu sieden, und es bilden sich quantitativ die entsprechenden 1, ω -Organdiylbis[(diethylamino)organylphosphansulfide] **9** und **10**, farblose Kristalle, die in einem größeren Temperaturintervall schmelzen. Dieses Schmelzverhalten läßt auch hier das Vorliegen eines Gemisches der meso- und rac-Formen vermuten.³³ Getrennte Resonanzsignale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum für beide Diastereomeren können allerdings wiederum nur für die kurzkettige Verbindung **9** ($n = 2$) erhalten werden und nicht bei **10** ($n = 4$). Der Wert $\Delta\delta_{\text{P}} = 0.5$ ppm ist damit im Falle dieser P^{V} -Verbindung noch kleiner als bei der P^{III} -Verbindung **2a** ($\Delta\delta_{\text{P}} = 2.0$ ppm), aus der sie hergestellt wurde. Ein solcher Effekt wurde auch bei Diphosphanen und den entsprechenden Diphosphandisulfiden beobachtet.^{34,35}

Die Reaktion von **2** mit HBr wurde von uns bereits beschrieben.¹

EXPERIMENTELLER TEIL

Die allgemeinen Arbeitsbedingungen sind die gleichen wie in Lit.^{1,2} Nach Literaturangaben wurden die Ausgangsverbindungen Bis(diethylamino)chlorphosphan,³⁶ Bis(diethylamino)methylphosphan³⁷ und Trimethylsilylazid³⁸ hergestellt.

1, ω -Organdiylbis[bis(diethylamino)phosphane] **1 (Tabelle 1).** Allgemeine Vorschrift 1: Zu einer Lösung von 200 ml 1, ω -Organdiylbis(magnesiumbromid) in 400 ml THF tropft man während 1.5 h bei -25°C 84.2 g (400 mmol) Bis(diethylamino)chlorphosphan in 100 ml THF. Man rührt sodann noch 1 h bei Raumtemp., tropft 250 ml Dioxan zu, filtriert vom Magnesiumhalogenid ab und wäscht dieses zweimal mit je 100 ml Ligroin ($30-50^\circ\text{C}$). Die vereinigten Filtrate werden bei Raumtemp. i.Vak. eingeengt und der Rückstand fraktioniert destilliert.

TABELLE 1

1, ω -Organdiylbis[bis(diethylamino)phosphane] **1**

	bis[bis(diethylamino)phosphan]	Sdp. ($^\circ\text{C}$) 0.1 Torr	Ausb. (%) Verfahren	δ_{P}^a ppm	Summenformel (Molmasse)		Analyse			
						C	H	N	P	
1a	1,1-Methandiyl-	97 ^b	85 ^b 2	81.3 ^b	$\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{P}_2$ (364.5)	—	—	—	—	
1b	1,2-Ethandiyl-	110	82 2	90.7	$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{P}_2$ (378.5)	Ber. 57.12 Gef. 56.73	11.72 11.88	14.80 14.81	16.37 16.40	
1c	1,3-Propandiyl-	117	80 2	87.8	$\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2$ (392.6)	Ber. 58.14 Gef. 58.00	11.81 11.62	14.27 14.31	15.78 15.80	
1d	1,4-Butandiyl-	125	70 1	87.9	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_2$ (406.6)	Ber. 59.08 Gef. 58.57	11.90 12.79	13.78 13.89	15.24 15.28	
1e	1,5-Pentandiyl-	133 ^c	64 ^c 1	87.9	$\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{P}_2$ (420.6)	Ber. 59.97 Gef. 59.74	11.98 12.05	13.32 13.60	14.73 14.60	
1f	1,6-Hexandiyl-	140	73 1	88.0	$\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{P}_2$ (434.6)	Ber. 60.80 Gef. 60.50	12.06 12.13	12.89 13.01	14.25 14.31	
1g	1,7-Heptandiyl-	153	71 1	88.1	$\text{C}_{23}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{P}_2$ (448.7)	Ber. 61.57 Gef. 61.48	12.13 12.18	12.49 12.44	13.81 13.61	
1h	1,8-Octandiyl-	161	68 1	88.1	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_2$ (462.7)	Ber. 62.30 Gef. 62.02	12.20 12.25	12.11 11.93	13.39 13.61	
1i	1,9-Nonandiyl-	171	67 1	88.2	$\text{C}_{25}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{P}_2$ (476.7)	Ber. 62.99 Gef. 63.16	12.26 12.31	11.75 11.64	12.99 12.80	
1j	1,10-Decandiyl-	174	64 1	88.2	$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{P}_2$ (490.7)	Ber. 63.64 Gef. 63.34	12.32 12.64	11.42 11.53	12.62 12.71	

^a 33% in Toluol.

^b Lit.⁴ Sdp. $98-100^\circ\text{C}/0.05$ Torr, Ausb. 45%, $\delta_{\text{P}} = 79$ (pur).

^c Lit.⁵ Sdp. $80-93^\circ\text{C}/2$ Torr, Ausb. 13.9%, $\delta_{\text{P}} = 88.1$ (pur).

TABELLE 2
1,ω-Organylbis[(diethylamino)organylphosphane] 2

	Sdp. (°C) 0.1 Torr	Ausb. (%) Verfahren	δ _P ppm	Summenformel (Molmasse)	C	Analys H	N	P
2a 1,2-Ethandylbis[(diethyl- amino)isopropylphosphan]	98	81	70.0/72.8 ^a	C ₁₆ H ₃₈ N ₂ P ₂ (320.4)	Ber. 59.97 Gef. 59.92	11.95 12.06	8.74 8.78	19.33 19.12
2b 1,3-Propan-dylbis[(diethyl- amino)isopropylphosphan]	118	72	67.2/67.6 ^a	C ₁₇ H ₄₀ N ₂ P ₂ (334.6)	Ber. 61.05 Gef. 61.18	12.06 12.21	8.38 8.51	18.52 18.41
2c 1,4-Butandylbis[(diethyl- amino)isopropylphosphan]	123	80	67.9 ^a	C ₁₈ H ₄₂ N ₂ P ₂ (348.7)	Ber. 62.04 Gef. 61.92	12.15 12.21	8.04 8.31	17.78 17.71
2d 1,4-Butandylbis[(diethyl- amino)methylphosphan]	81	36	42.6 ^b	C ₁₄ H ₃₄ N ₂ P ₂ (292.4)	Ber. 57.51 Gef. 57.54	11.72 11.85	9.58 9.52	21.19 21.00
2e 1,4-Butandylbis[(diethyl- amino)ethylphosphan]	90	46	57.2 ^b	C ₁₆ H ₃₈ N ₂ P ₂ (320.4)	Ber. 59.97 Gef. 60.12	11.95 12.06	8.74 8.62	19.33 19.26
2f 1,4-Butandylbis[(diethyl- amino)phenylphosphan]	157	53	45.0 ^b	C ₂₄ H ₃₈ N ₂ P ₂ (416.5)	Ber. 69.21 Gef. 69.41	9.20 9.30	6.73 6.72	14.87 14.62

^a 33% in C₆D₆.

^b Pur.

Allgemeine Vorschrift 2: Zu einer Lösung von 7.3 g (100 mmol) Diethylamin in Pentan tropft man bei -25°C während 30 min 12 mmol 1, ω -Organdiylbis(dibromphosphan) **3**. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. filtriert man vom entstandenen Ammoniumsalz ab, wäscht den Rückstand zweimal mit je 50 ml Pentan, engt Filtrat und Waschlösung mit je 50 ml Ligroin, ein und destilliert den Rückstand.

1, ω -Organdiylbis[diethylamino]isopropylphosphane] 2a–c (Tabelle 2). Eine Lösung von 5.0 mmol 1, ω -Organdiylbis(chlorisopropylphosphan) in 20 ml Ligroin (30 – 50°C) wird bei Raumtemp. innerhalb 1 h mit 1.8 g (26 mmol) Diethylamin in 50 ml Ligroin versetzt; man rührt noch 1 h bei Raumtemp., filtriert, wäscht den Rückstand zweimal mit je 50 ml Ligroin, engt die vereinigten Filtrate bei Raumtemp. ein und destilliert den Rückstand i.Vak.

1,4-Butandiylbis[diethylamino]organylphosphane] 2d–f (Tabelle 2). Zu 250 mmol 1,4-Butandiylbis(magnesiumbromid) in 50 ml THF tropft man bei -25°C innerhalb von 3 h 450 mmol des entsprechenden Chlor(diethylamino)organylphosphans. Nach Zugabe von 200 ml Dioxan und 50 ml Pyridin wird das Reaktionsgemisch noch 3 h bei Raumtemp. gerührt, der Niederschlag abfiltriert und zweimal mit je 100 ml Ligroin (60 – 80°C) gewaschen. Die vereinigten Filtrate engt man bei Raumtemp. ein und destilliert den Rückstand i.Vak.

1,4-Phenylbis[diethylamino]methylphosphan]. Zu einer Suspension von 1,4-Phenylbis(magnesiumbromid) (dargestellt aus 24.0 g Magnesium und 118.0 g 1,4-Dibrombenzol) in 900 ml THF und 800 ml Ligroin (60 – 80°C) werden bei Raumtemp. innerhalb von 2 h 83.1 g (540 mmol) Chlor(diethylamino)methylphosphan in 80 ml Ligroin (60 – 80°C) getropft. Man erwärmt sodann noch 1 h zum Rückfluß, filtriert das Magnesiumhalogenid ab, wäscht dieses mehrfach mit Ligroin und engt die vereinigten Filtrate bei Raumtemp. ein. Der Rückstand wird i.Vak. destilliert. Sdp. $101^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 146.8 g (47%)— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (33% in Toluol): $\delta = 48.1$. EI-MS: $m/e = 312$ (M^{+} , 7%). $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}_2$, (312.4). Ber. C, 61.52; H, 9.68; N, 8.97; P, 19.83. Gef. C, 61.44; H, 9.71; N, 9.10; P, 19.90.

1,4-Butandiylbis[diethylamino]phosphanoxid] (5a): 4.9 g (12.1 mmol) **1d** in 35 ml Toluol werden innerhalb von 2 h unter Eiskühlung mit 3.0 ml H_2O_2 (30 Proz.) versetzt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, i.Vak. eingengt und der Rückstand destilliert. Sdp. 123 – $124^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 4.6 g (87%)— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20% in Toluol): $\delta = 37.4$. EI-MS: $m/e = 438$ (M^{+} , 44%). $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$, (438.6). Ber. C, 54.77; H, 11.03; N, 12.77; P, 14.12. Gef. C, 54.60; H, 11.16; N, 12.68; P, 14.23.

1,4-Butandiylbis[bis(diethylamino)phosphansulfid] (5b): 4.4 g (11.0 mmol) **1d** werden in 40 ml Ligroin (60 – 80°C) mit 0.70 g (22.0 mmol) Schwefel unter Rühren während ca. 2 h auf ca. 50°C erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich farblose Kristalle ab, die mit wenig Ligroin (60 – 80°C) gewaschen werden. Schmp. 74°C , Ausb. 4.7 g (91%)— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20% in Toluol): $\delta = 83.4$. EI-MS: $m/e = 470$ (M^{+} , 47%). $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2$, (470.7). Ber. C, 51.03; H, 10.28; N, 11.90; P, 13.16; S, 13.62. Gef. C, 50.98; H, 10.35; N, 11.71; P, 13.21; S, 13.44.

1,4-Butandiylbis[bis(diethylamino)phosphanselenid] (5c): 3.6 g (8.9 mmol) **1d** werden in 35 ml Ligroin (60 – 80°C) mit 1.4 g (17.8 mmol) feingepulvertem, schwarzem Selen 2 h zum Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wird filtriert. Beim Abkühlen erhält man farblose Nadeln. Schmp. 99°C , Ausb. 3.2 g (64%)— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20% in Toluol): $\delta = 82.2$. EI-MS: $m/e = 566$ (M^{+} , 54%). $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_2\text{Se}_2$, (564.5). Ber. C, 42.56; H, 8.57; N, 9.93; P, 10.97; Se, 27.98. Gef. C, 42.41; H, 8.72; N, 9.66; P, 11.11; Se, 28.04.

1,4-Butandiylbis[bis(diethylamino)phosphantellurid] (5d): 2.3 g (6.0 mmol) **1d** und 1.5 g (12.0 mmol) feingepulvertes Tellur werden in 40 ml Ligroin (60 – 80°C) 1 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 40 ml Ligroin wird heiß filtriert und das Filtrat einige Zeit bei -30°C belassen. Hierbei scheiden sich allmählich farblose Nadeln ab, die man bei ca. -20°C abfiltriert und i.Vak. trocknet. Schmp. 118 – 120°C (Zers.), Ausb. 2.2 g (55%)— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20% in Toluol): $\delta = 51.5$. $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_2\text{Te}_2$, (661.8). Ber. C, 36.30; H, 7.31; N, 8.47; P, 9.36; Te, 38.56. Gef. C, 36.17; H, 7.39; N, 8.24; P, 8.93; Te, 38.20.

1,4-Butandiylbis[bis(diethylamino)phosphan-Boran] (5e): 3.4 g (8.3 mmol) **1d** und 1.2 g (16.6 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ werden in 25 ml Pentan 24 h zum Rückfluß erwärmt. Man engt zur Trockene ein und kristallisiert den Rückstand bei -30°C aus Ether. Schmp. 75°C , Ausb. 2.9 g (80%)— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20% in CH_2Cl_2): $\delta = 92.7$. $\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{N}_4\text{P}_2$, (434.2). Ber. C, 55.32; H, 12.53; N, 12.90; P, 14.27. Gef. C, 54.92; H, 12.38; N, 12.66; P, 14.03.

1,4-Butandiylbis[bis(diethylamino)phosphan-Bortribromid] (5f): Zu einer Lösung von 3.5 g (8.6 mmol) **1d** in 25 ml Toluol tropft man bei 0°C innerhalb von 2 h 4.5 g (18.0 mmol) Bortribromid in 10 ml Toluol. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und aus Methylenchlorid bei -30°C umkristallisiert. Schmp. 162 – 163°C , Ausb. 6.9 g (88%)— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20% in CH_2Cl_2): $\delta = 63.3$. $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{Br}_6\text{N}_4\text{P}_2$, (907.6). Ber. C, 26.47; H, 5.33; N, 6.17; P, 6.83; Br, 52.82. Gef. C, 26.54; H, 5.29; N, 6.31; P, 6.50; Br, 52.71.

1,4-Butandiylbis[bis(diethylamino)methylphosphoniumiodid] (5g): 3.6 g (8.7 mmol) **1d** in 30 ml Ligroin (60 – 80°C) werden innerhalb von 2 h bei Raumtemp. mit 15 ml Methyljodid versetzt. Der Niederschlag

wird abfiltriert, mit 15 ml Ligroin (60–80°C) gewaschen und bei –30°C aus Methylenchlorid umkristallisiert. Schmp. 185–187°C (Zers.), Ausb. 5.1 g (85%).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20% in CH_2Cl_2): $\delta = 61.4$.—FD-MS: $m/e = 563$ (M^{++} – I, 100%). $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{I}_2\text{N}_4\text{P}_2$, (690.5). Ber. C, 38.27; H, 7.88; N, 8.11; P, 8.97; I, 36.76. Gef. C, 37.97; H, 7.89; N, 7.85; P, 9.12; I, 36.40.

1,4-Butandiylbis[bis(diethylamino)phosphan(trimethylsilylimid)] (5h): Zu einer Lösung von 4.1 g (10.0 mmol) **1d** in 25 ml Benzol tropft man bei 0°C 2.3 g (20.0 mmol) Trimethylsilylazid in 10 ml Benzol. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. werden alle flüchtigen Anteile i.Vak. abgezogen, und der Rückstand wird destilliert. Sdp. 168–170°C/10 $^{-3}$ Torr, Ausb. 2.6 g (48%).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (20% in Toluol): $\delta = 17.5$.—EI-MS: $m/e = 581$ (M^{++} , 3%). $\text{C}_{26}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{P}_2\text{Si}_2$, (581.0). Ber. C, 53.75; H, 11.45; N, 14.47. Gef. C, 53.69; H, 10.81; N, 14.21.

Bis(diethylamino)methylphosphantellurid (6): 3.0 g (15.8 mmol) Bis(diethylamino)methylphosphan in 50 ml Ligroin (60–80°C) und 2.2 g (17.2 mmol) feingepulvertes Tellur werden 3 h zum Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß und kühlt das Filtrat auf –30°C ab. Innerhalb weniger Stunden scheiden sich blaßgelbe Kristalle ab, die man bei –20°C abfiltriert, mit wenig kaltem Ligroin wäscht und i.Vak. bei 0°C trocknet. Schmp. 11–12°C, Ausb. 1.9 g (38%).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50% in Benzol): $\delta = 34.0$. $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}_2\text{Te}$, (317.9). Ber. Te, 40.14. Gef. Te, 39.86.

1,4-Butandiylbis(dichlorphosphan) (11): 5.5 g (13.5 mmol) **1d** werden bei Raumtemp. innerhalb von 30 min mit 16.0 ml PCl_3 versetzt. Nach 1 h Rühren wird das überschüssige PCl_3 abgezogen und der Rückstand i.Vak. fraktioniert. Sdp. 60°C/0.1 Torr, Ausb. 3.2 g (91%).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (pur): $\delta = 194.0$.—Lit.³⁹: Sdp. 104°C/2 Torr; Ausb. 55–65%. $\delta_P = 192 \pm 1$.

1,4-Butandiylbis(phosphonigsäure-dimethylester) (7): In 16.0 ml siedendes Methanol werden innerhalb von 20 min 4.9 g (12.0 mmol) **1d** getropft, und die Lösung wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Alle flüchtigen Anteile werden sodann abgezogen, und der Rückstand wird i.Vak. destilliert. Sdp. 56°C/0.2 Torr, Ausb. 2.6 g (89%) (Lit.²⁸ 87–89°C/1 Torr, Ausb. 18.5%).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (pur): $\delta = 187.3$.

1,4-Butandiylbis(phosphonigsäure-methylester-diethylamid) (8): 4.0 g (9.8 mmol) **1d** und 2 ml Methanol in 30 ml Pentan werden nach 2 h Rühren i.Vak. von allen bei Raumtemp. flüchtigen Anteilen befreit, und der Rückstand wird destilliert. Sdp. 87°C/0.05 Torr, Ausb. 2.1 g (65%).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (pur): $\delta = 147.5$.—EI-MS: $m/e = 324$ (M^{++} , 3%). $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$, (324.8). Ber. C, 51.77; H, 10.69; N, 8.62; P, 19.07. Gef. C, 52.10; H, 10.78; N, 8.86; P, 18.92.

Diethylammoniumsalz der 1,4-Butandiylbis(dithiophosphinsäure) (12): Auf 12.0 g (30 mmol) **1d** in 90 ml Pentan kondensiert man bei –196°C 4.1 g (120 mmol) H_2S . Bei langsamen Erwärmen setzt ab ca. –80°C eine lebhafte Reaktion ein, während der sich das Ammoniumsalz als Niederschlag abscheidet. Man wäscht mehrfach mit je 20 ml Pentan und trocknet das farblose feinkristalline Produkt i.Vak., Schmp. 122–123°C (Zers.), Ausb. quantitativ.— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (10% in D_2O): $\delta = 35.4$. $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4$, (396.6). Ber. C, 36.34; H, 8.64; N, 7.06; P, 15.62; S, 32.34. Gef. C, 36.72; H, 8.68; N, 7.13; P, 15.72; S, 32.00.

1,4-Butandiylbis[dithiophosphonigsäure-bis(diethyldithiocarbamidsäure-thioanhydrid)] (13): Eine Mischung von 4.1 g (10 mmol) **1d** und 3.0 ml CS_2 wird bei Raumtemp. 2 h gerührt. Man beläßt die hellgelbe Lösung sodann 12 h bei 5°C, filtriert die hierbei ausfallenden Kristalle ab, wäscht mit 15 ml Benzol und kristallisiert aus Methylchlorid bei –30°C. Schmp. 124–125°C, Ausb. 5.9 g (83%).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (10% in CH_2Cl_2): $\delta = 12.2$. $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_8$. Ber. C, 40.54; H, 6.80; N, 7.88; P, 8.71; S, 36.07. Gef. C, 39.94; H, 6.86; N, 7.63; P, 8.50; S, 36.31.

1,2-Ethandiylbis[(diethylamino)isopropylphosphansulfid] (9): Eine Mischung aus 1.0 g (3.1 mmol) **2a**, 0.20 g (6.2 mmol) Schwefel und 5 ml Toluol wird 10 min bei Raumtemp. gerührt. Man zieht das Lösungsmittel i.Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Ligroin (60–80°C). Schmp. 106–115°C, Ausb. 1.1 g (92%).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (10% in C_6D_6): $\delta = 88.8$ und 89.3 .—EI-MS: $m/e = 384$ (M^{++} , 59%). $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$, (384.6). Ber. C, 49.97; H, 9.96; N, 7.28; P, 16.11; S, 16.67. Gef. C, 49.82; H, 9.81; N, 7.28; P, 16.20; S, 16.84.

1,4-Butandiylbis[(diethylamino)methylphosphansulfid] (10): 1.2 g (4.1 mmol) **2d** versetzt man allmählich mit 0.26 g (8.2 mmol) Schwefel. Nach der exothermen Reaktion resultiert beim Abkühlen ein farbloser Festkörper, der aus Ligroin (60–80°C) umkristallisiert wird. Schmp. 108–132°C, Ausb. 1.2 g (82%).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (10% in CH_2Cl_2): $\delta = 70.8$. EI-MS: $m/e = 292$ (M^{++} , 56%). $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$, (292.4). Ber. C, 47.17; H, 9.61; N, 7.86; P, 17.37; S, 17.99. Gef. C, 46.99; H, 9.23; N, 7.49; P, 17.21; S, 17.96.

DANK

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

LITERATUR

1. XIX.Mitteil.: K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, *Chem. Ber.*, **115**, 1947 (1982).
2. Teil der Dissertation J. Kutter, Universität Düsseldorf 1981.
3. B. G. Chantrell, C. A. Pearce, C. R. Toyer und R. Twaits, *J. Appl. Chem.*, **14**, 563 (1964).
4. M. Fild, J. Heinze und W. Krüger, *Chem.-Ztg.*, **101**, 259 (1977).
5. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1940 (1970).
6. W. Kuchen und K. Koch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **25**, 1189 (1970).
7. W. Kuchen und K. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **394**, 74 (1972).
8. A. B. Burg und P. J. Slotta, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1107 (1958).
9. K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.*, **92**, 2681 (1959).
10. H. Nöth und H. J. Vetter, *Chem. Ber.*, **96**, 1109 (1963).
11. M. Fild und R. Schmutzler in: *G. M. Kosolapoff/L. Maier, Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 4, Wiley Interscience, New York 1972.
12. A. Hinke, Dissertation, Universität Düsseldorf 1981.
13. J. R. Van Wazer und L. Maier, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 811 (1964).
14. W. Althoff, Dissertation, Universität Braunschweig 1975.
15. I. J. Colquhoun, S. O. Grim, W. McFarlane und J. D. Mitchell, *J. Mag. Res.*, **42**, 186 (1981).
16. A. A. M. Ali, G. Bocelli, R. K. Harris und M. Fild, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 638.
17. L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 275 (1962).
18. K. Diemert, W. Kuchen und J. Kutter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37**, 841 (1982).
19. R. K. Harris und B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1978.
20. W. W. Du Mont und H. J. Kroth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36**, 332 (1981).
21. J. G. Verkade, *Phosphorus Sulfur*, **2**, 251 (1976).
22. B. Rice, R. J. Galiano und W. J. Lehmann, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1222 (1957).
23. G. Jugie und J.-P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 838.
24. G. Jugie und J.-P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 2542.
25. A. P. Lane, D. A. Morton-Blake und D. S. Payne, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1492.
26. H. Suhr, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Springer, Berlin 1965.
27. A. B. Burg und R. I. Wagner, US-Pat. 2.934.564 (26.4.1960) [*Chem. Abstr.*, **54**, 18437 b (1960)].
28. M. Sander, *Chem. Ber.*, **95**, 473 (1962).
29. F. Seel, H. Keim und G. Zindler, *Chem. Ber.*, **112**, 2282 (1979).
30. H. J. Vetter und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **96**, 1308 (1963).
31. G. Oertel, H. Malz und H. Holtschmidt, *Chem. Ber.*, **97**, 891 (1964).
32. R. H. Cragg und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 82.
33. W. E. McEwen und K. D. Berlin, *Organophosphorus Stereochemistry*, Halsted Press, N.Y. 1975.
34. G. Tossing, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1979.
35. H. C. E. McFarlane, W. McFarlane und J. A. Nash, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 240.
36. *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. XII, S. 2, Thieme, Stuttgart 1970.
37. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 133 (1965).
38. D. Seyferth und S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.*, **141**, 173 (1977).
39. K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **376**, 37 (1970).