

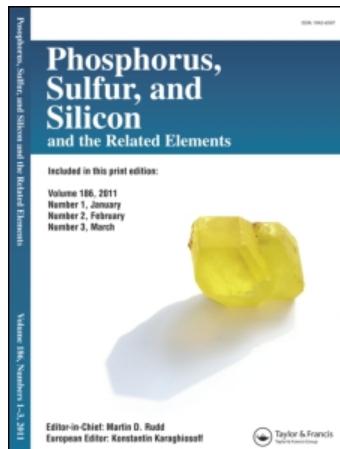
This article was downloaded by:

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>

KOMPLEXCHEMISCHER AUFBAU VON ACYLUND SULFINYLPHOSPHANEN DURCH UMSETZUNGEN DES SILYLPHOSPHANLIGANDEN IN $I(CO)_4Mn\{PPh_2iMe_3\}$ MIT ACETYL- UND SULFINYLDERIVATEN

Guido Effinger^a, Ingo-Peter Lorenz^a

^a Institut für anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Bundesrepublik, Deutschland

To cite this Article Effinger, Guido and Lorenz, Ingo-Peter(1990) 'KOMPLEXCHEMISCHER AUFBAU VON ACYLUND SULFINYLPHOSPHANEN DURCH UMSETZUNGEN DES SILYLPHOSPHANLIGANDEN IN $I(CO)_4Mn\{PPh_2iMe_3\}$ MIT ACETYL- UND SULFINYLDERIVATEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 47: 3, 335 – 340

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008037987

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008037987>

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.

KOMPLEXCHEMISCHER AUFBAU VON ACYL- UND SULFINYLPHOSPHANEN DURCH UMSETZUNGEN DES SILYLPHOSPHANLIGANDEN IN $\text{I}(\text{CO})_4\text{Mn}\{\text{PPh}_2\text{SiMe}_3\}$ MIT ACETYL- UND SULFINYLDERIVATEN

GUIDO EFFINGER und INGO-PETER LORENZ

*Institut für anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle
18, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland*

(Received June 12, 1989)

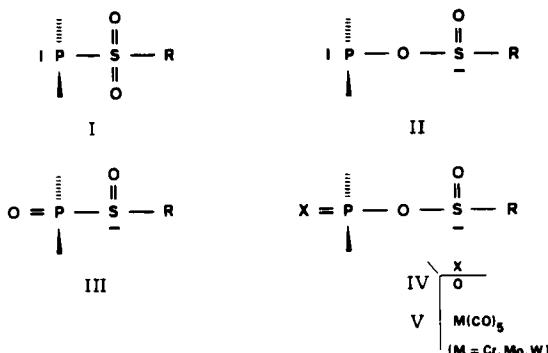
Die Silylgruppe im Trimethylsilyldiphenylphosphan-Komplex $\text{I}(\text{CO})_4\text{Mn}\{\text{PPh}_2\text{SiMe}_3\}$ lässt sich mit den Acetyl- bzw. Sulfinylderivaten $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ bzw. RS(O)Cl ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ = Adamantyl) in Toluol unter Bildung der neuen Acetyl- bzw. Sulfinylphosphan-Komplexe $\text{I}(\text{CO})_4\text{Mn}\{\text{PPh}_2\text{E(O)R}\}$ ($\text{E} = \text{C}$: $\text{R} = \text{CF}_3$; $\text{E} = \text{S}$: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$) austauschen. Durch die koordinative Blockierung des freien Elektronenpaares am Phosphor wird die Komplexstabilisierung der im freien Zustand instabilen ($\text{E} = \text{C}$) bzw. bisher unbekannten ($\text{E} = \text{S}$) Atomgruppierungen ermöglicht.

The silyl group of the trimethylsilyldiphenylphosphane complex $\text{I}(\text{CO})_4\text{Mn}\{\text{PPh}_2\text{SiMe}_3\}$ can be substituted easily on reaction with the acetyl- or sulfinyl derivatives $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ or RS(O)Cl ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ = Adamantyl), respectively, in toluene to form the new acetyl- and sulfinyl-phosphane complexes $\text{I}(\text{CO})_4\text{Mn}\{\text{PPh}_2\text{E(O)R}\}$ ($\text{E} = \text{C}$: $\text{R} = \text{CF}_3$; $\text{E} = \text{S}$: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$). The complex stabilization of these molecules, which are unstable ($\text{E} = \text{C}$) or hitherto unknown ($\text{E} = \text{S}$) in the free state, is only accomplished by blocking the free electron pair on phosphorus by coordination.

Key words: Complex stabilization of acyl- and sulfinylphosphanes; trifluoroacetylphosphane complex; sulfinylphosphane complexes; Me_3SiX -elimination; substitution reactions on silylphosphane ligands.

EINLEITUNG

Die "Komplexstabilisierung" ist ein aktuelles und nützliches Konzept in der Organometallchemie, ermöglicht sie doch den präparativen Zugang zu reaktiven bzw. instabilen Molekülen. Substituentenabhängig gehören auch einige Acylphosphanen dazu, aber speziell sind Sulfinyl- und Sulfonylphosphanen solche Moleküle; sie sind im Gegensatz zu ihren Homologen, den Sulfin- und Sulfonylamiden, nicht stabil und bisher unbekannt. Zahlreiche Syntheseversuche^{1–7} scheiterten vermutlich an den störenden intramolekularen Redoxreaktionen vom Arbusov-Michaelis-Typ.^{8,9} Es gibt bisher lediglich spektroskopische Hinweise für das in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen intermediäre Auftreten von Sulfinylphosphiniten (Typ V),¹⁰ den Bindungsisomeren (Typ II) von Sulfonylphosphanen (Typ I) (vgl. Schema 1). Bei der Erzeugung aus Phosphanliganden zerfallen sie jedoch in Diphosphoxan-Komplexe und Sulfinylsulfone.¹⁰ Schon vor einiger Zeit konnte ebenfalls im eigenen Arbeitskreis die Bildung von analogen



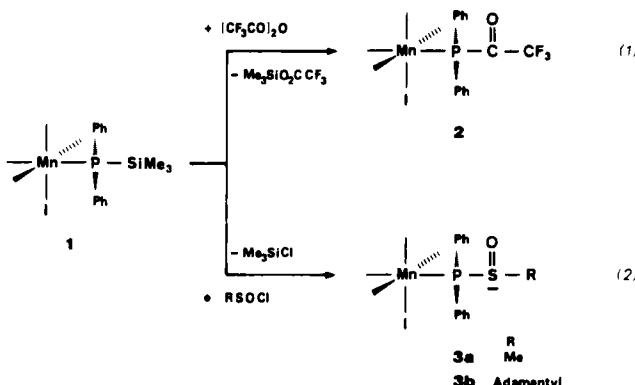
Verbindungen des fünfwertigen Phosphors in Form der ebenfalls instabilen Sulfinylphosphanoxide III^{11,12} und Sulfinylphosphinate IV¹³ nachgewiesen werden.

Auf der Suche nach geeigneten Edukten für die Komplexstabilisierung von Sulfonyl- und Sulfinylphosphanen haben wir kürzlich einige Silylphosphankomplexe des Typs $X(CO)_4Mn\{PPh_{3-n}(SiMe_3)_n\}$ ($n = 1-3$) synthetisiert;¹⁴ besonders der relativ stabile *cis*-Tetracarbonyliodo(trimethylsilyldiphenylphosphan)-Komplex schien uns als Edukt für entsprechende Substitutionsreaktionen am Phosphanliganden geeignet zu sein; wegen der Silyl- als guter Abgangsgruppe erhofften wir uns eine milde und saubere Reaktionsführung. Im folgenden berichten wir über beispielhafte Umsetzungen des Iodo-Komplexes mit Carbonsäure- und Sulfinsäurederivaten, um zunächst einmal die Tendenz zur Eliminierung der Trimethylsilylgruppe von koordinierten Phosphanliganden zu untersuchen.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Darstellung der Acylphosphane erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von sekundären Phosphanen mit Anhydriden¹⁵ oder besser von Phosphiden bzw. Silylphosphanen mit Acylhalogeniden;^{16,17} über Substitutionsreaktionen lassen sich die Acylphosphane, vor allem ihre z. Tl. sehr instabilen Halogenoacetyl-Derivate¹⁸ in die schützende Koordinationssphäre von Übergangsmetallen einführen und dort stabilisieren.¹⁹⁻²¹ In vorliegenden Falle wird der Trifluoroacetylphosphanligand gezielt am Metallkomplex aufgebaut: Eine Lösung des Silylphosphankomplexes **1** in Toluol wird bei 25°C unter Rühren mit Trifluoroacanthanhydrid versetzt; der Ablauf der Reaktion gemäß Gl. (1) wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird mit Toluol/Petrolether umkristallisiert, wobei rote Kristalle des gewünschten Trifluoroacetylphosphankomplexes **2** analysenrein ausfallen. Die nicht sehr oxidationsempfindliche Verbindung **2** löst sich gut in polaren organischen Solventien, zersetzt sich bei 121°C und ist hydrolyseempfindlich.

Nach der erfolgreichen Umsetzung von **1** mit $(CF_3CO)_2O$ wurden analoge Reaktionen von **1** mit den Sulfinylchloriden $RS(O)Cl$ ($R = Me$, Adamantyl) in



Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt; es tritt tatsächlich Chlorsilanabspaltung unter Bildung der Sulfinylphosphan-Komplexe **3a,b** gemäß Gl. (2) ein; da offensichtlich Nebenreaktionen stören, lassen sich die Produkte **3a,b** nur durch Reinigung über Säulenchromatographie in analysenreiner Form fassen, und die Ausbeuten sind nicht überragend. Im zunächst anfallenden Produktgemisch ließen sich stets auch die Verbindungen $\text{I}(\text{CO})_4\text{MnPPh}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{H, Cl, OH, OSiMe}_3$) nachweisen, aber abtrennen. Sulfinylchloride wirken demnach ebenso chlorierend wie SOCl_2 , SO_2Cl_2 oder RSO_2Cl , was die gewünschte Produktbildung stört; ebenso kann eine hydrolytische Zersetzung nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Die Bildung der Phosphinito-P-Komplexe $\text{I}(\text{CO})_4\text{MnPPh}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH, OSiMe}_3$) ist wohl auf partielle Oxidation der Phosphanliganden in $\text{I}(\text{CO})_4\text{MnPPh}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{H, SiMe}_3$) durch das Sulfinylchlorid zurückzuführen.

Damit gelang es erstmals, Sulfinylphosphane als Liganden in der schützenden Koordinationsphäre von Übergangsmetallen aufzubauen. In der Literatur sind als Verbindungen von dreiwertigem Phosphor und vierwertigem Schwefel bisher nur die Spezies $\text{Ph}_2\text{P}=\text{S(O)OSiMe}_3$ und $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{SO}$ erwähnt, aber keinesfalls abgesichert worden.²² Wegen der ausgeprägten Reduktionswirkung von dreiwertigem Phosphor und der damit zu erwartenden Reduktion der Schwefelkomponente scheint die Realisierung solcher Moleküle im freien Zustand nicht vielversprechend. Durch Komplexierung der Phosphane und der damit verbundenen Blockierung des freien Elektronenpaares am Phosphor sind derartige Redoxreaktionen von Sulfinyl- bzw. auch Sulfonylphosphan-Liganden naturgemäß ausgeschlossen. Daß sich Silylphosphanliganden als Edukte besser eignen als sekundäre Phosphane in Gegenwart von Basen,¹⁰ ist einerseits auf die gute Abgangsgruppe zurückzuführen, andererseits auf die störende Konkurrenzreaktion, weil Sulfinylchloride mit Basen Sulfine $\text{RHC}=\text{S}=\text{O}^{23,24}$ bzw. Salze des Typs $[\text{R}_3\text{NS(O)R}]X^{25}$ bilden.

SPEKTROSKOPISCHE DATEN

Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen **2** und **3a,b** ergeben sich durch exakte Analysenwerte und spektroskopische Ergebnisse (vgl. Tabelle I). Im FD-Massenspektrum des Acylphosphan-Komplexes **2** erscheint der Molekülpeak

TABELLE I

Einige spektroskopische Daten der Komplexe **2** und **3a,b**

Komplex	IR [cm ⁻¹] $\nu(\text{CO})^a$	$\nu(\text{EO})^b$	¹ H-NMR δ [ppm] ^c	³¹ P{ ¹ H}-NMR δ [ppm] ^d	FD-MS m/e
2	2084 m, 2013 sst 1995 sch, 1959 st	1717 st (E = C)	7,3–7,7 m (C ₆ H ₅)	60,2 s	576 [M] ⁺
3a	2082 m, 2010 sst, 1993 sst, 1956 st	1080 m-st (E = S)	7,3–7,7 m (C ₆ H ₅) 2,7 s (CH ₃)	90,0 s	542 [M] ⁺
3b	2079 m, 2009 sst, 1992 sch, 1955 st	1040 m-st (E = S)	7,3–7,7 m (C ₆ H ₅) 2,2–2,7 m (C ₁₀ H ₁₅)	77,4 s	662 [M] ⁺

^a In Toluol; ^b fest/KBr; ^c in C₆D₆; ^d in Toluol bei –40°C.

bei $m/e = 576$, daneben nur noch ein Signal bei $m/e = 282$ für das einzige flüchtige Bruchstück, das freie Acylphosphan. Die FD-Massenspektren der Sulfinylphosphan-Komplexe **3a,b** weisen ebenfalls die Molekülpeaks bei $m/e = 542$ (**3a**) bzw. 662 (**3b**) auf, der erste Hinweis auf die Existenz koordinierter Sulfinylphosphane.

In den IR-Spektren sämtlicher Komplexe wird im $\nu(\text{CO})$ -Bereich das typische Bandenmuster einer cis-konfigurierten Tetracarbonylstufe (mit den Rassen 3A' + A" bei C₂-Symmetrie) beobachtet; die einzelnen Wellenzahlen sind relativ lagekonstant und sind auch kaum von denen des Eduktes **1** zu unterscheiden. Wie schon früher¹⁴ festgestellt, zeigen die zusätzlichen Substituenten X am Diphenylphosphan-Liganden trotz groß Variationsbreite kaum einen Einfluß auf die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von Komplexen des Typs Y(CO)₄MnPPh₂X (X = H, SiMe₃, OH, Cl und jetzt C(O)CF₃ bzw. S(O)R; Y = Halogen). Die "Carbonylbande" des Acylkomplexes erscheint bei 1717 cm⁻¹, die $\nu(\text{SO})$ -Absorption der Sulfinylphosphan-Liganden bei 1080 cm⁻¹ für **3a** bzw. 1040 cm⁻¹ für **3b**.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **2** und **3a,b** weisen das von den Phenylprotonen stammende Multiplett zwischen 7,7–7,3 ppm auf; die Sulfinylphosphan-Komplexe verursachen zusätzliche Signale. In **3a** liegt das wegen fehlender Kopplung auftretende Singulettignal für die Methylprotonen bei 2,7 ppm und ist damit im Vergleich zum Methansulfinylchlorid lediglich um 0,6 ppm hochfeldverschoben; in **3b** erscheint das typische Multiplett der Adamantylprotonen gegenüber dem des Ausgangschlorids nur geringfügig hochfeldverschoben bei 2,2–2,7 ppm.

In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren werden lediglich Singulettsignale registriert; für den CF₃C(O)PPh₂-Liganden in **2** ist dies zunächst überraschend, aber auch beim Oxid CF₃C(O)P(O)Ph₂²⁶ treten keine J_{PCCF} -Kopplungen auf; für **2** erscheint es bei 60,2 ppm, während die Signale bei 90,0 bzw. 77,4 ppm von **3a** bzw. **3b** den beiden koordinierten Sulfinylphosphanan zugeordnet werden. Durch den Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen den Acetyl- bzw. Sulfinylrest resultieren Tieffeldsignalverschiebungen von 90 bzw. nahezu 120 ppm im Vergleich zum Edukt **1** ($\delta = -26,3$ ppm¹⁴). Ein Vergleich mit den freien Liganden ist wegen der im freien Zustand nicht existierenden Sulfinylphosphane nur im Falle des Trifluoracetylphosphans ($\delta = 17,6$ ppm, q; $^3J = 16$ Hz²⁶), bei dem durch Kom-

plexierung eine signifikante Tieffeldverschiebung von ca. 40 ppm eintritt, möglich.

EXPERIMENTELLES

Sämtliche Umsetzungen und nachfolgende Operationen erfolgten unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre (Schlenkrohr-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel wurden stets frisch und sorgfältig getrocknet. Das Edukt **1** wurde aus $\text{IMn}(\text{CO})_5$ ²⁷ und $\text{PPh}_2(\text{SiMe}_3)_2$ ²⁸ dargestellt,¹⁴ die Sulfinylchloride RS(O)Cl erhält man durch Chlorierung einer 1:2-Mischung von Me_2S_2 und Acetanhydrid mit Chlorgas ($\text{R} = \text{CH}_3$)²⁹ bzw. von Adamantan mit SOCl_2 in Gegenwart von AlCl_3 ($\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{15}$);³⁰ $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ wurde käuflich erworben (Merck).

Die spektroskopischen Messungen erfolgten an folgenden Geräten: IR: Perkin-Elmer-Spektralphotometer des Typs 598 mit Dateneinstellung 3600; $^1\text{H-NMR}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Bruker WP 80 und AC 80 (Meßfrequenz 80,13 und 32,39 MHz, int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85% $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{D}_2\text{O}$ bzw. d_6 -Aceton); FD-MS: Varian MAT 711 A.

1. Tetracarbonyliodo(trifluoracetyl)diphenylphosphan(mangan(I)) (2). Zu einer Lösung von 751 mg (1,36 mmol) **1** in 30 ml Toluol fügt man 0,19 ml = 0,29 g (1,36 mmol) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ hinzu. Nach mehrstündigen Röhren bei ca. 25°C wird das Solvens abgezogen, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Nach dem Umkristallisieren mit Toluol und Petrolether (60/90) im 1:2-Mengenverhältnis resultieren bei -30°C rote Kristalle **2**; Ausbeute 0,48 g = 62%, $\text{Fp} = 121^\circ\text{C}$ (Zers.). Gef. C 37,70 H 1,78 I 21,63 $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{IMnO}_5\text{P}$ (576,08) Ber. C 37,52 H 1,74 I 22,02.

2. Sulfinylphosphan-Komplexe des Typs $\text{I}(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{PPh}_2\text{S(O)R})$. Allgemeine Vorschrift: In eine Lösung von 0,70 g (1,25 mmol) **1** in 25 ml Toluol wird bei ca. 25°C langsam die äquimolare Menge des Sulfinylchlorids in 10 ml Toluol unter ständigem Röhren zugetropft. Bereits ca. 30 min nach beendetem Zugabe zeigt sich $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch die vollständige Umsetzung von **1** an. Anschließend wird eine säulenchromatographische Trennung von mitentstandenen Chlorierungs-, Oxidations- und Hydrolyseprodukten an Kieselgel (0,06–0,20 mm) vorgenommen, die sich wegen sehr ähnlicher R_F -Werte schwierig gestaltet; eine Wiederholung liefert eine orangefarbene Zone, aus der nach dem Einengen ein orangefarbener Feststoff resultiert.

2.1 Tetracarbonyliodo(methansulfinyl)diphenylphosphan(mangan(I)) (3a). 123 mg CH_3SOCl , Ausbeute 257 mg = 38%, $\text{Fp} = 96^\circ\text{C}$ (Zers.). Gef. C 37,91 H 2,45 I 22,98 S 5,82 $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{IMnO}_5\text{PS}$ (542,16) Ber. C 37,63 H 2,39 I 23,41 S 5,90.

2.2 Tetracarbonyliodo(adamantansulfinyl)diphenylphosphan(mangan(I)) (3b). 273 mg $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{SOCl}$, Ausbeute 373 mg = 45%, $\text{Fp} = 103^\circ\text{C}$ (Zers.). Gef. C 47,23 H 3,90 I 18,89 S 4,86 $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{IMnO}_5\text{PS}$ (662,35) Ber. C 47,11 H 3,77 I 19,16 S 4,83.

DANK

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Universitätsbund der Universität Tübingen in dankenswerter Weise unterstützt.

LITERATUR

1. H. Schindlbauer, *Mh. Chemie* **96**, 1012 (1965); H. Schindlbauer and W. Prikoszovich, *Mh. Chemie* **99**, 1792 (1968).
2. M. Schmidt und H. Bipp, *Sitzber. Ges. Beförder. Ges. Naturwiss. Marburg* 83/84, 523 (1961/62).
3. H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.* **49**, 149 (1973).
4. S. Chan und H. Goldwhite, *Phosphorus Sulfur* **4**, 33 (1978).
5. E. Sinn und E. Naumann, *Z. Chem.* **6**, 338 (1986).
6. B. Miller, *Top. Phosphorus Chem.* **2**, 165 (1965).
7. Y. Segal und E. Casida, *Tetrahedron Letters* **23**, 139 (1982).
8. B. A. Arbusov, *Pure Appl. Chem.* **9**, 307 (1964); *Z. Chem.* **14**, 41 (1974).
9. A. K. Bhattacharya und G. Thyagarajan, *Chem. Rev.* **81**, 415 (1981).

10. C. Zeiher, J. Mohyla, I.-P. Lorenz und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **286**, 159 (1985).
11. J. K. Thekumpampil, Dissertation Universität Tübingen 1980.
12. I.-P. Lorenz, J. K. Thekumpampil und C. Zeiher, *Inorg. Chim. Acta* **79B**, 197 (1983).
13. M. Gutensohn, Staatsexamensarbeit Universität Tübingen 1980.
14. G. Effinger, W. Hiller und I.-P. Lorenz, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1315 (1987).
15. E. Lindner und H. Kranz, *Chem. Ber.* **101**, 3438 (1968).
16. E. Lindner und H. Lesiecki, *Z. Naturforsch.* **33b**, 849 (1978).
17. E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, *Angew. Chem.* **94**, 395 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 355 (1982).
18. E. Lindner, R. D. Merkle und H. A. Mayer, *Chem. Ber.* **119**, 645 (1986).
19. E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, *Chem. Ber.* **115**, 2478 (1982).
20. E. Lindner und D. Hübner, *Chem. Ber.* **116**, 2574 (1983).
21. E. Lindner, R. D. Merkle, W. Hiller und E. Fawzi, *Chem. Ber.* **119**, 659 (1986).
22. E. W. Abel und I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1105.
23. G. Optiz, *Angew. Chem.* **79**, 161 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 107 (1967).
24. B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **101**, 1 (1982); B. Zwanenburg und B. G. Lenz in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Bd. E 11 (G. Thieme Verlag Stuttgart 1985) S. 918–920.
25. W. A. Sheppard und J. Diekmann, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1893 (1964).
26. E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermeier, *Angew. Chem.* **89**, 276 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 269 (1977).
27. G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3 (F. Enke Verlag Stuttgart 1981) 3. Aufl., S. 1950.
28. R. Appel und K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **112**, 61 (1976).
29. I. B. Douglass und R. V. Norton, *J. Org. Chem.* **33**, 2104 (1968).
30. H. Stetter, M. Krause und W. Last, *Chem. Ber.* **102**, 3357 (1969).