

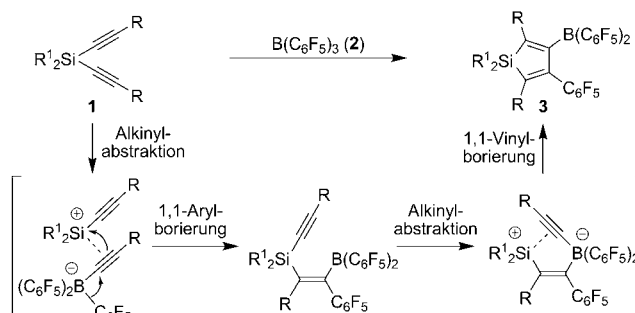
# Die 1,1-Carboborierung von Bis(alkinyl)phosphanen als Zugang zum Phospholgerüst\*\*

Juri Möbus, Quentin Bonnin, Kirika Ueda, Roland Fröhlich, Kenichiro Itami, Gerald Kehr und Gerhard Erker\*

Professor Dieter Hoppe zum 70. Geburtstag gewidmet

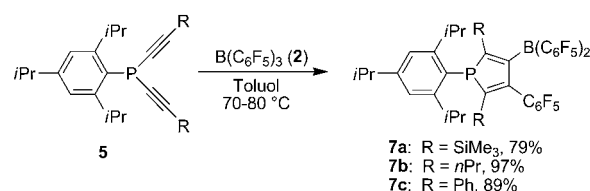
Phosphole sind eine Verbindungsklasse, die zunehmendes Interesse findet. Sie besitzen ein planares fünfgliedriges heterocyclisches Grundgerüst mit dem schweren Element der Gruppe 15 in einer nichtplanaren Koordinationsgeometrie. Daher sind Phosphole im Unterschied zu den Heteroarenen der Elemente der ersten Periode nur schwach aromatisch.<sup>[1]</sup> Es gibt deutlich weniger bewährte Synthesewege für Phosphole als für ihre Verwandten der Elemente der ersten Periode. Der von Mathey et al. beschriebene klassische Zugang über einen Additions-Eliminierungs-Weg<sup>[2]</sup> wurde um einige wenige Gruppe-4-Metalocen-vermittelte Alkinkupplungs-Phosphorylierungs-Sequenzen und ähnliche Reaktionen erweitert.<sup>[3]</sup> Phospholeinheiten finden zunehmend Verwendung z. B. in den Materialwissenschaften,<sup>[4]</sup> speziell in Verbindung mit Boran-basierten Akzeptorsubstituenten, die in Konjugation mit dem P-Donor stehen.<sup>[5]</sup> Auch starre konjugierte zwitterionische Phosphonium-Borat-Strukturen wurden kürzlich untersucht und sind von großem Interesse.<sup>[6]</sup> Wir haben nun eine neue sehr einfache Synthese gefunden, die 3-Boryl-substituierte Phosphole direkt aus den Bis-(alkinyl)phosphanen in einer Eintopfreaktion zugänglich macht. Einige repräsentative Beispiele werden hier beschrieben und charakterisiert, und ihre synthetische Verwendung wird geprüft.

Wir konnten kürzlich zeigen, dass Bis(alkinyl)silane (**1**) mit der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran (**2**) unter sehr milden Reaktionsbedingungen eine spezielle Variante der „Wrackmeyer-1,1-Carboborierungs“-Sequenz eingehen und die entsprechenden Borylsilole (**3**) in guten Ausbeuten liefern.<sup>[8,9]</sup> Die Reaktion durchläuft vermutlich eine Sequenz wie in Schema 1 gezeigt, die eine typische Abfolge von 1,1-Carboborierungen aktivierter Alkine beinhaltet.<sup>[10]</sup>



Schema 1. Silole durch 1,1-Carboborierung.

Die Arylbis(alkinyl)phosphane **5a–c** wurden durch Umsetzung des Ausgangsproduktes (tipp)PX<sub>2</sub> **4** (X = Cl, Br; tipp = 2,4,6-Triisopropylphenyl) mit den Alkynyllithium-Reagentien LiC≡C-R [R = SiMe<sub>3</sub> (**a**), n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (**b**), Ph (**c**)] hergestellt. Das Ausgangsmaterial MesitylIP(C≡C-SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6a**) wurde analog erhalten. Die Umsetzung des Bis-(alkinyl)phosphans **5a** mit einem Äquivalent B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bei 70 °C (2 h) in Toluol lieferte das Phosphol **7a** in 79 % Ausbeute (Schema 2). Verbindung **7a** zeigt die typische <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz einer trivalenten Bor-Lewis-Säure R-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bei δ = 63 ppm, ein <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei δ = 59.1 ppm



Schema 2. Phosphole durch 1,1-Carboborierung.

und <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanzen bei δ = –7.8 und –8.2 ppm. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse von **7a** (Abbildung 1) zeigt den nahezu planaren fünfgliedrigen Heterocyclus. Kennzeichnend sind die Phosphor-Kohlenstoff-Abstände P1-C1 und P1-C4 innerhalb des schwach aromatischen Heterocyclus, die kürzer sind als die exocyclische P-C(Aryl)-Bindung (Tabelle 1); die Koordinationsgeometrie des Phosphorzentrums ist nichtplanar. Die Koordinationsebene des trigonal-planar umgebenen Borzentrums ist deutlich gegen die Ebene des zentralen Fünfrings verdreht (Diederwinkel C1-C2-B1-C51: –52.0(6)°).

Die Reaktion von **5b** mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> verläuft analog bei 80 °C und führt zur Bildung von **7b** in nahezu quantitativer

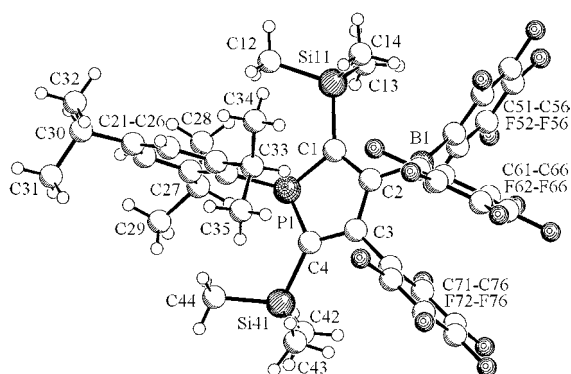
[\*] J. Möbus, Q. Bonnin, K. Ueda, Dr. R. Fröhlich, Dr. G. Kehr, Prof. G. Erker

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: erker@uni-muenster.de

K. Ueda, Prof. K. Itami  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602 (Japan)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung unserer Arbeit. J.M. dankt der NRW Research School (Universität Münster) für ein Stipendium. K.U. dankt JSPS und der International Research Training Group Münster/Nagoya für ein Stipendium und Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107398> zu finden.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur des Phosphols **7a** im Festkörper. Siehe Tabelle 1 für ausgewählte Bindungslängen und Winkel.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Strukturdaten der Phosphole **7** und **10**.<sup>[a]</sup>

	<b>7a</b>	<b>7b</b>	<b>10c</b>
P1-C1	1.772(4)	1.774(2)	1.788(2)
P1-C4	1.769(4)	1.779(3)	1.788(2)
P1-C21	1.821(4)	1.823(2)	1.836(2)
C1-C2	1.391(6)	1.387(3)	1.369(2)
C3-C4	1.380(5)	1.362(3)	1.369(3)
C2-C3	1.462(6)	1.464(3)	1.457(2)
C2-B1	1.550(6)	1.541(4)	–
Bindungswinkel			
Σ am P	328.1	321.5	314.7
Σ am B	359.9	360.0	–

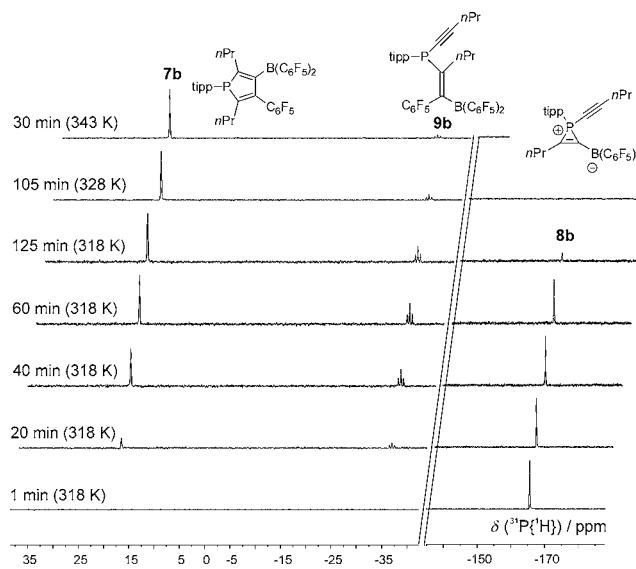
[a] Bindungslängen in Å, Winkel in Grad.

Ausbeute (97 %;  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 62$  ppm,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 16.5$  ppm),<sup>[11a]</sup> und wir konnten das Phosphol **7c** auf gleiche Weise ausgehend von **5c** und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  herstellen. Beide Phosphole wurden ebenfalls durch Röntgenkristallstrukturanalysen charakterisiert (siehe Tabelle 1 und die Hintergrundinformationen).

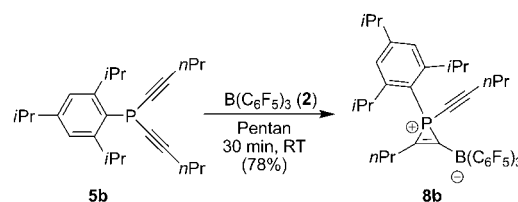
Für jede Umsetzung wurde der Reaktionsverlauf auch durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie direkt verfolgt. Die Reaktion von **5b** mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  soll hier als repräsentatives Beispiel dienen. Nach 1 min bei 318 K in  $[\text{D}_6]$ Benzol wurde die vollständige Umsetzung von **5b** und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zu einem neuen Reaktionsprodukt beobachtet, das durch eine typische  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = -166.2$  ppm charakterisiert ist.<sup>[12]</sup>

Bei 318 K wurden zwei Folgeprodukte aus **8b** gebildet, nämlich das Phosphol **7b** und ein weiteres Reaktionsprodukt [**9b**,  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -35.5$  ppm ( $t, J_{\text{PF}} \approx 41$  Hz)]. Diese beiden Folgeprodukte werden anfangs mit etwa der gleichen Geschwindigkeit gebildet, jedoch wird **9b** nach einiger Zeit ebenfalls verbraucht, um schließlich auch das stabile Phosphol **7b** zu liefern (siehe Abbildung 2). Die Reaktionsmischungen **5a**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und **5c**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  verhalten sich analog.

Es gelang uns, die Verbindung **8b** zu isolieren, indem wir die Reaktion strikt unter kinetischer Kontrolle durchführten (Schema 3).<sup>[11b]</sup> Die Reaktionsmischung **5b**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  wurde 30 min in *n*-Pentan bei Raumtemperatur gerührt, und das Produkt kristallisierte bei  $-35^\circ\text{C}$  aus. Es wurde in 78 % Ausbeute isoliert ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -166.2$  ppm,  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = -17.7$  ppm) und konnte als das Phosphirenium-Borat-Inter-

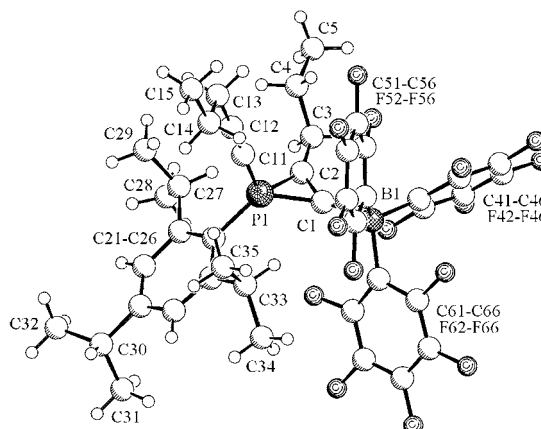


**Abbildung 2.** Reaktionsverlauf im **5b**/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -System, verfolgt durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ( $[\text{D}_6]$ Benzol, 81 MHz, 318 K bis 343 K).



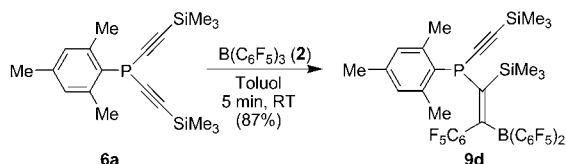
**Schema 3.** Bildung eines Phosphirenium-Borats.

mediat **8b** identifiziert werden. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 3) belegt die Bildung des zentralen dreigliedrigen phosphorhaltigen Heterocyclus mit den  $\sigma$ -Bindungen P-C1 und P-C2. Das Phosphoratom ist vierfach koordiniert, und der  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Substituent befindet sich am Kohlenstoffatom C1 des dreigliedrigen Rings.



**Abbildung 3.** Molekülstruktur des zwitterionischen Phosphireniumborats **8b** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P-C1 1.771(2), P-C2 1.734(2), P1-C11 1.726(2), P1-C21 1.793(2), C1-C2 1.323(3), C1-B1 1.623(3); C1-P1-C2 44.3(1), C11-P1-C21 110.4(1).

Das Folgeprodukt **9b** wurde nicht direkt isoliert, sondern über den Vergleich mit einem analogen Produkt in dem eng verwandten Mesityl-Phosphor-System identifiziert. Die Umsetzung von MesitylP(C≡C-SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6a**) mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in Toluol bei Raumtemperatur (5 min) und Kristallisation (aus *n*-Pentan) lieferte **9d** in 87% Ausbeute (Schema 4). Eine Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt, dass dieses Produkt durch die 1,1-Carboborierung einer der P-gebundenen Al-



Schema 4. Bildung des Produktes **9d**.

kineinheiten gebildet wurde (Abbildung 4). Die resultierende Phosphanylalken-Einheit ist *Z*-konfiguriert, während die andere Alkineinheit am Phosphoratom intakt geblieben ist.

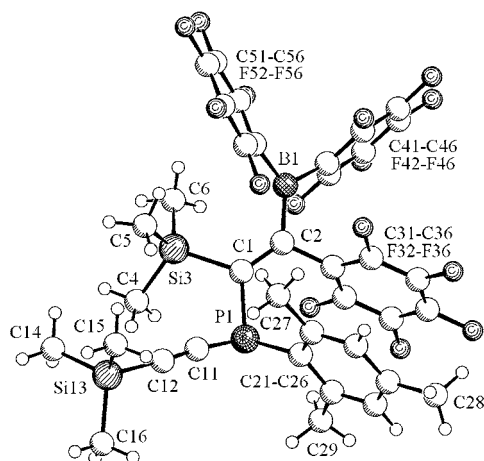
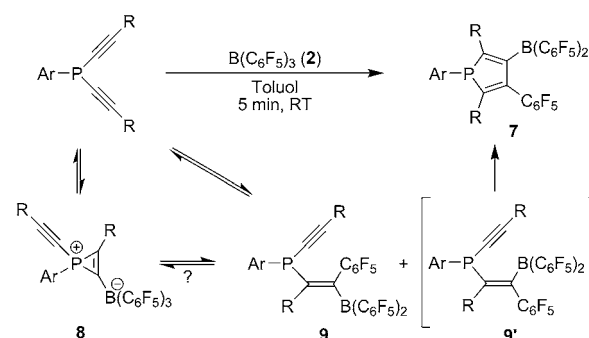


Abbildung 4. Molekülstruktur von **9d** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-C1 1.838(3), P1-C11 1.762(3), C1-C2 1.364(4), C11-C12 1.206(5), C2-B1 1.545(4), C1-Si3 1.931(3); P1-C1-C2 122.7(2)°, C1-C2-B1 128.6(3); Summe der Bindungswinkel an P1: 313.8.

Das Produkt **9d** zeigt eine typische <sup>11</sup>B-NMR-Resonanz bei  $\delta = 59$  ppm. Es zeigt einen Satz von <sup>19</sup>F-NMR-Signalen der B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe bei  $\delta = -126.3$  (*o*),  $-146.1$  (*p*) und  $-161.2$  ppm (*m*) und einen weiteren Satz von Signalen des C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten am Kohlenstoffatom C2 [ $\delta = -136.5$  (*o*),  $-155.6$  (*p*),  $-162.6$  ppm (*m*)]. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal von **9d** bei  $\delta = -33.5$  ppm<sup>[13]</sup> (*t*,  $J_{\text{PF}} \approx 34$  Hz) ist charakteristisch für diese Verbindungsklasse. Erhitzen von **9d** in [D<sub>6</sub>]Benzol (90°C, 1.5 h) liefert das Phosphol **7d** (siehe die Hintergrundinformationen).

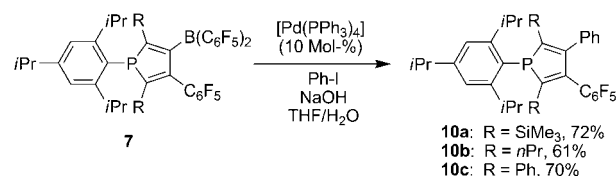
Diese Befunde zeigen an, dass Phosphanylgruppen als „aktivierende“ wandernde Gruppen in 1,1-Carboborierungen dienen können (Schema 5). Dies könnte durch die Stabilisierung der Phosphirenium-Untereinheit in den zwitterionischen Intermediaten (**8**) durch deren mutmaßliche „σ\*-Aro-



Schema 5. Möglicher Mechanismus der Phospholbildung (**7**) durch sequenzielle 1,1-Carboborierungen.

matizität“ bedingt sein, wie es für die analogen kationischen Stammverbindungen vorgeschlagen wurde.<sup>[14]</sup>

Die Phosphole (**7**), die sich so bereitwillig aus den Arylbis(alkinyl)phosphanen **5** und B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bilden, sind per se interessante Substanzen, darüber hinaus können sie aber auch als Reagentien für metallkatalysierte Kreuzkupplungen dienen.<sup>[9]</sup> Eine Umsetzung des Boryl-Phosphols **7a** mit Iodobenzol bei 65°C in THF unter typischen Suzuki-Miyaura-Bedingungen (10 Mol-% [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] als Katalysator, NaOH als Base) führte zur Bildung des Kreuzkupplungsprodukts **10a** (Schema 6). Analoge Umsetzungen der Phosphole **7b**



Schema 6. Kreuzkupplung mit den Borylphospholen.

und **7c** lieferten entsprechend die Verbindungen **10b** und **10c**. Die Verbindungen **10a** und **10c** wurden durch Röntgenkristallstrukturanalysen charakterisiert (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Das Phospholderivat **10c** (Abbildung 5) zeigt ein fünffach substituiertes Phospholgerüst, dessen Phenylgruppen an den Kohlenstoffatomen C1 und C4 von den Alkineinheiten der Ausgangsverbindung **5c** stam-

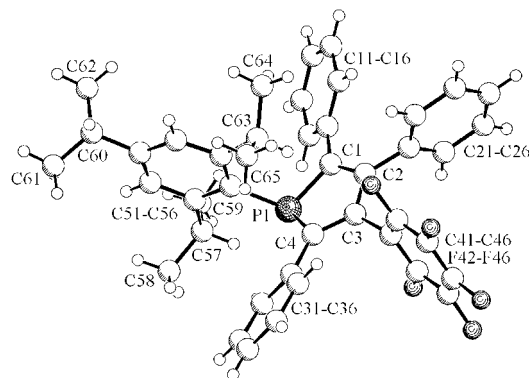


Abbildung 5. Molekülstruktur des Phosphols **10c** im Festkörper. Siehe Tabelle 1 für ausgewählte Bindungslängen und Winkel.

men, die Perfluorphenylgruppe an C3 wurde durch das Reagens  $B(C_6F_5)_3$  während der 1,1-Carbaborierung eingeführt, und die Phenylgruppe am Kohlenstoffatom C2 durch die abschließende Pd-katalysierte Kreuzkupplung (siehe Abbildung 4 und Tabelle 1).

Unsere Studie zeigt, dass unsere neue Variante der 1,1-Carbaborierungssequenz sehr vorteilhaft zur Synthese interessanter neuer Phosphor-derivate verwendet werden kann. Dies deutet darauf hin, dass die 1,1-Carbaborierung generell ein noch größeres Potenzial zur Herstellung neuartiger nützlicher olefinischer und heterocyclischer Borane hat als bisher angenommen. Die Erweiterung dieser vielversprechenden Entwicklung wird in unseren Laboratorien verfolgt.

Eingegangen am 20. Oktober 2011

Online veröffentlicht am 13. Januar 2012

**Stichwörter:** Borane · Carbaborierung · Kreuzkupplungen · Phosphole

- [1] a) D. B. Chesnut, L. D. Quin, *Heteroat. Chem.* **2007**, *18*, 754–758; b) E. Matthey, F. Mathey, A. Sevin, G. Frison, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1208–1213; c) D. Delaere, A. Dransfeld, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2631–2636.
- [2] a) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429–453; siehe auch: b) A. Marinetti, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5021–5024.
- [3] a) Y. Matano, M. Nakashima, H. Imahori, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4062–4065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4002–4005; b) Y. Matano, M. Nakashima, A. Saito, H. Imahori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3338–3341; c) Y. Matano, T. Miyajima, H. Imahori, Y. Kimura, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6200–6205; d) Y. Matano, T. Miyajima, T. Nakabuchi, Y. Matsutani, H. Imahori, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5792–5795; e) P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889; f) P. J. Fagan, W. A. Nugent, *Org. Synth.* **1992**, *70*, 272–275; g) P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310–2312.
- [4] a) Y. Matano, H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1258–1271; b) Y. Matano, A. Saito, T. Fukushima, Y. Takudome, F. Suzuki, D. Sakamaki, H. Kaji, A. Ito, K. Tanaka, H. Imahori, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8166–8170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8016–8020; c) A. Fukazawa, Y. Ichihashi, S. Yamaguchi, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1537–1540, zit. Lit.
- [5] a) O. Ekkert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4610–4616; b) J. Grobe, K. Lütke-Brochtrup, B. Krebs, M. Läge, H.-H. Niemeyer, E.-U. Würthwein, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 882–895; c) Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. Sun, T. B. Marder, I. D. Williams, L.-T. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 27–37.
- [6] A. Fukazawa, E. Yamaguchi, E. Ito, H. Yamada, J. Wang, S. Irle, S. Yamaguchi, *Organometallics* **2011**, *30*, 3870–3879.
- [7] B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 125–156.
- [8] a) J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3016–3018; b) G. Dierker, J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1080–1088.
- [9] a) C. Chen, T. Voss, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 62–65; b) C. Chen, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13594–13595; c) C. Chen, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3580–3582; d) C. Chen, F. Eweiner, B. Wibbeling, R. Fröhlich, S. Senda, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2199–2208.
- [10] B. Wrackmeyer, *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 188–208.
- [11] a) Synthese von **7b**: **6b** (0.52 mmol, 1 Äquiv.) und  $B(C_6F_5)_3$  (0.52 mmol, 1 Äquiv.) wurden in Toluol (25 mL) gelöst, und die Lösung wurde 1 h auf 80 °C erhitzt. Entfernen der flüchtigen Bestandteile, Aufnehmen in *n*-Pentan (10 mL), Entfernen unlöslicher Bestandteile durch Filtration und Eindampfen des Filtrats im Vakuum lieferten **7b** (0.50 mmol, 97 %) als orange-farbenes Öl, das bei längerem Stehen kristallisierte. Kristalldaten von  $C_{43}H_{37}BF_{15}P$ ,  $M = 880.51$ , monoklin,  $P2_1/c$  (No. 14),  $a = 13.4531(3)$ ,  $b = 32.5343(7)$ ,  $c = 9.3758(2)$  Å,  $\beta = 90.246(1)^\circ$ ,  $V = 4103.63(15)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.425$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.166$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1800$ ,  $Z = 4$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 223(2)$  K, 33333 Reflexe vermessen ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.66$  Å<sup>-1</sup>, 9543 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.036$ ) und 6764 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 557 verfeinerte Parameter,  $R = 0.062$ ,  $wR^2 = 0.158$ ,  $\text{GoF} = 1.054$ . b) Synthese von **8b**: **6b** (1.2 mmol, 1 Äquiv.) und  $B(C_6F_5)_3$  (1.2 mmol, 1 Äquiv.) wurden in *n*-Pentan (8 mL) vereinigt, die Lösung wurde 30 min bei RT gerührt, und das Produkt wurde bei -35 °C gefällt. Entfernen der überstehenden Lösung, Waschen mit kaltem *n*-Pentan (5 mL) und Trocknen im Vakuum lieferten **8b** (1.0 mmol, 78 %) als blassgelben Feststoff. Kristalldaten von  $C_{43}H_{37}BF_{15}P$ ,  $M = 880.51$ , triklin,  $P\bar{1}$  (No. 2),  $a = 10.7736(7)$ ,  $b = 11.1932(5)$ ,  $c = 19.2748(4)$  Å,  $\alpha = 74.564(2)^\circ$ ,  $\beta = 80.781(4)^\circ$ ,  $\gamma = 69.127(4)^\circ$ ,  $V = 2087.96(17)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.401$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.464$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 900$ ,  $Z = 2$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å,  $T = 223(2)$  K, 25680 Reflexe vermessen ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.60$  Å<sup>-1</sup>, 7119 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.044$ ) und 6360 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 549 verfeinerte Parameter,  $R = 0.044$ ,  $wR^2 = 0.121$ ,  $\text{GoF} = 1.021$ .
- [12] a) O. Ekkert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10482–10484; siehe auch: b) B. Wrackmeyer, G. Kehr, S. Willbold, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *590*, 93–103.
- [13] B. Wrackmeyer, S. Kundler, A. Ariza-Castolo, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *91*, 229–236.
- [14] A. Göller, H. Heydt, T. Clark, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5840–5846.