

Metallabutatriene des Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-mangan(I)-Fragments

Heinz Berke

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 10. Juli 1979

Die Darstellung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2 = \text{C} = \text{C} = \text{CR}_2$ -Komplexen **2** ($\text{R} = \text{t-Bu}$, C_6H_{11} , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_5) wird beschrieben. Ihre thermischen Eigenschaften und Spektren werden diskutiert. Eine Nebenreaktion bei dieser Synthese führt zum Dimethylvinyliden-Komplex **5**. Dieser wird für die Umsetzung von **1** mit Methylolithium zum Hauptprodukt.

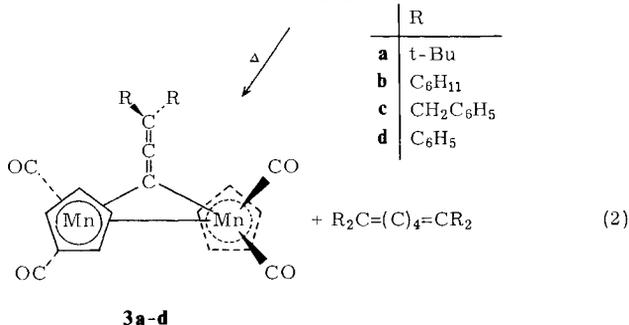
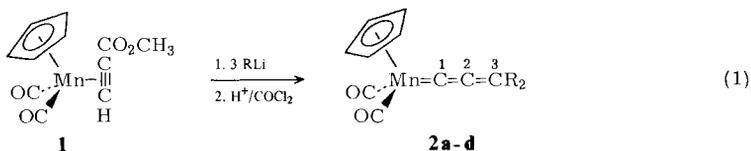
Metallabutatrienes with a Dicarbonyl(cyclopentadienyl)manganese(I) Fragment

The synthesis of $\text{CpMn}(\text{CO})_2 = \text{C} = \text{C} = \text{CR}_2$ complexes ($\text{R} = \text{t-Bu}$, C_6H_{11} , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_5) are described. Their thermal properties and spectra are discussed. A side reaction of this synthesis leads to the dimethylvinylidene complex **5**. It becomes the main product in the reaction of **1** with methylolithium.

Carbenkomplexe vom Typ $\text{M} - \text{CXY}$ sind durch das Auffinden einer großen Zahl von Vertretern zu einer Selbstverständlichkeit in der Organometallchemie geworden. Metallgebundene Allenylidenreste, welche ebenfalls zu carbenoiden Spezies zählen, wurden jedoch bislang nur selten beschrieben^{1,2)}. Unter den möglichen Synthesewegen für solche Allenyliden-Komplexe kommt vor allem eine nucleophile Substitution von Propiolsäureestern zu disubstituierten, tert. Propargyl-Alkoholen mit anschließender H_2O -Eliminierung in Betracht³⁾. Während Alkylgrignardverbindungen mit Propiolsäureestern unter 1,4-Anlagerung reagieren^{4,5)} und deshalb für die angestrebte Synthese nicht in Betracht kommen, reagieren Organolithiumreagenzien mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen im allgemeinen unter 1,2-Addition an die Carbonylfunktion⁶⁾. Die Ergebnisse einer früheren Mitteilung²⁾ weisen darauf hin, daß komplexgebundene Propiolsäureester durch lithiumorganische Basen ausschließlich an der Esterfunktion angegriffen werden. In der vorliegenden Arbeit wird über die Anwendung dieses Syntheseweges für unterschiedlich substituierte Allenylidenreste und über wesentliche Nebenreaktionen berichtet.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Bei der Einwirkung von Organolithiumbasen auf Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(propiolsäure-methylester)mangan(I) (**1**) in Ether (-80°C) im Molverhältnis 3:1 beobachtet man nach Aufwärmen auf Raumtemperatur nur schwach gefärbte Lösungen. Durch anschließende Behandlung mit Protonenquellen wie HCl oder Phosgen vertieft sich die Farbe und zeigt das Auftreten der Diorganylallenyliden-Komplexe vom Typ **2** an.



Die Isolierung der Verbindungen **2a–d**, die bei Raumtemperatur in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind, erfolgt nach chromatographischer Abtrennung durch Umkristallisation oder Sublimation.

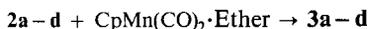
Aus der Chemie der organischen Cumulenverbindungen ist bekannt, daß höhersubstituierte Reste an den Kettenenden zu höherer Stabilität verhelfen. Durch Verwendung von primären, sekundären und tertiären Lithiumalkylen sowie von Phenyllithium als nucleophile Reaktionspartner wurde untersucht, inwieweit dieser Befund auf metallgebundene Cumulen-Derivate übertragbar ist. Hierzu wurden die Zersetzungen der Verbindungen **2a–d** thermoanalytisch unter Inertgas verfolgt. Hierbei überrascht zunächst die erstaunlich hohe thermische Belastbarkeit dieser Verbindungsklasse (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Thermoanalytische Daten der Verbindungen **2a–d**

Verbindung	Schmp. [°C]	Umwandlung [°C]	Zersetzung [°C]	Farbe
2a	123	167	172	rotbraun
2b	125	143	180	rotbraun
2c	24	95	95	orangerot
2d	—	125	174	rotviolett

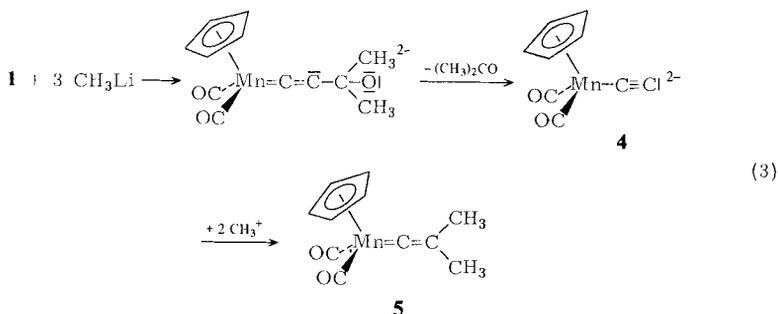
Oberhalb des Schmelzpunktes beobachtet man noch vor dem totalen Zusammenbruch der Komplexsphäre eine definierte exotherme Umwandlung, bei der wahrscheinlich entsprechend Gleichung (2) zweikernige Komplexe mit brückenständigen Allenylenliganden unter Freisetzung von dimerisiertem Cumulenyliden gebildet werden. Bei **d** findet diese Reaktion bereits im festen Zustand statt.

Zweikernige Verbindungen vom Typ **3** wurden über den Weg



dargestellt⁷⁾. Die thermische Entfernung des Allenylenrestes erfolgt offensichtlich stufenweise und ist gegenüber einer CO-Dissoziation bevorzugt. Die Hexapentaene

wurden im Falle der Thermolyse von **2a**, **b** und **c** nach Gleichung (2) im Rückstand massenspektrometrisch identifiziert. Die Stabilität der Mn-Allenyliden-Bindung in den Komplexen **2a**, **b** und **c** folgt, wie erwartet, dem Substitutionsgrad des Alkylrestes. Aus den obigen Resultaten kann für die Dimethylverbindung $\text{CpMn}(\text{CO})_2 = \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ thermische Labilität extrapoliert werden. Insofern standen Versuche zur Darstellung eines analogen Dimethylallenylidenkomplexes unter einem schlechten Vorzeichen. Die Reaktion von **1** mit 3 mol CH_3Li in analoger Weise zu Gl. (1) führt tatsächlich nicht zu den gewünschten Verbindungen vom Typ **2a–d**, sondern zu polymeren Produkten, die sich vermutlich über einen Vinylidenkomplex bilden. Neutralisiert man das Reaktionsprodukt mit Methyllithium analog Gl. (1) nicht mit HCl oder COCl_2 , sondern mit $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ als Lewissäure, so läßt sich in der Tat nach Chromatographie Dicarbonyl-(cyclopentadienyl)(dimethylvinyliden)mangan(I) (**5**) isolieren, das offensichtlich nach Gl. (3) entstanden ist.



Die Konstitution der hellroten Kristalle von **5** wurde spektroskopisch gesichert. **5** ist der erste neutrale Dialkylvinyliden-Komplex^{8–12}. Das Auftreten des Zwischenprodukts **4** mit σ -gebundenem Acetylid-Liganden erscheint plausibel, nachdem die vergleichbare Bildung von 1-Alkinen durch Abbau des Kohlenstoffgerüsts bereits beschrieben ist¹³.

In geringen Mengen (Ausb. < 1 %) konnte **5** auch aus Reaktionsansätzen zur Synthese von **2b** und **d** isoliert werden, die mit $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ versetzt worden waren. **5** könnte also nach einem analogen Reaktionsschema wie Gl. (3) gebildet werden.

Die Ketonabspaltung nach Gl. (3) ist für die höher substituierten Propargylalkoholate jedoch offenbar gegenüber der Bildung der Allenylidenkomplexe nur von untergeordneter Bedeutung.

Spektren

IR-Spektren: Neben den zwei Valenzschwingungen der CO-Gruppierungen treten in **2a–d** die charakteristischen Banden der Allenyliden-Reste auf (Tab. 2).

Die C–O-Valenzschwingungen von **2a–d** sind mit Ausnahme von **2c** praktisch lagekonstant. Die Sonderstellung von **2c** korreliert mit dem ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 4). Dieses zeigt ein hohes Ladungsdefizit am metallgebundenen Kohlenstoff der Cumulenkette an, welches offensichtlich über das Metallzentrum auf die CO-Bindungen rückwirkt. Bei den Cumulenschwingungen zeigt **2d** die größte Abweichung, was vermutlich durch die ausgeprägteren π -Donoreigenschaften des

Phenylrestes verursacht wird. Die Vinylidenbande von **5** liegt wesentlich höher als diejenige vergleichbarer kationischer Komplexe⁸⁾.

Tab. 2. IR-Daten der Verbindungen **2a–d** und **5** im 5–6- μ -Bereich (Lösungen n-Hexan, [cm⁻¹])

Verbindung	$\nu_s(\text{C}-\text{O})$ (st)	$\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$ (st)	$\nu_{as}(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ (s)	bzw. $\nu(\text{C}-\text{C})$ (s)
2a	1995	1940	1922	
2b	1994	1940	1925	
2c	2010	1953	1922	
2d	1995	1945	1909	
5	1999	1946		1690

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Die Konstitutionen von **2a–d** werden durch die Protonen-NMR-Spektren gestützt. Diese zeigen charakteristische Resonanzen für die Cyclopentadienylgruppen und für die jeweiligen Cumulensubstituenten R (Tab. 3). Die Integrationen entsprechen 2 Resten pro Cyclopentadienyleinheit.

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **2a–d** und **5**. δ relativ zu TMS, 25°C

Verbindung	Lösungsmittel	C ₅ H ₅	R
2a	C ₆ D ₆	4.57	1.33
2b	CDCl ₃	4.88	1.28, 1.46, 1.78, 2.26
2c	[D ₈]THF	4.78	1.44, 7.37*
2d	CCl ₄	5.12	7.14*, 7.34*, 7.68*
5	CDCl ₃	4.84	1.7

* = Multiplett

Für die kationischen, isoelektronischen Eisen-Verbindungen ist das Methylsignal zu höherem Feld verschoben und liegt bei 0.9 ppm⁸⁾.

Die Interpretation der ¹³C-Spektren der Komplexe **2** im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften kann wie jede solche Erörterung von Übergangsmetallverbindungen nur mit Vorbehalt vorgenommen werden¹⁴⁾. Das Störungsglied der homologen Reihe **2a–d** liegt im organischen Teil. Eine Abschätzung von Trends bei elektronischen Effekten sollte deshalb mit geringerem Risiko verbunden sein.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen der ¹³C-Resonanzen für die Komplexe **2a–d** (δ relativ TMS)

Komplex	C-1	C-2	C-3	CO	Cp	R	Solvens	Temp. [°C]
2a	331.2	167.0	213.6	229.5	88.4	31.6	C ₆ D ₆	25
2b	323.4	169.5	202.3	230.2	88.8	26.1–47.3	CDCl ₃	–30
2c	382.4	140.2	—	229.6	90.2	142.8, 130.3, 128.0, 119.8, 45.2	[D ₈]THF	–30
2d	304.5	139.8	223.3	230.3	90.0	141.5, 129.8, 128.4, 127.0	CD ₂ Cl ₂	–30

Den alternierenden Kohlenstoffen C-1 und C-3 wurden die Resonanzen bei tiefstem Feld zugeschrieben¹⁵⁾. Dieses Vorgehen steht in Übereinstimmung mit der getroffenen Zuordnung an einem Allenyliden-Komplex des Chroms¹⁾ und den analogen Erscheinungen alternierender Kohlenstoffe in Cumulen-Ketten¹⁶⁾. Tab. 4 weist eine Streuung der chemischen Verschiebungen für

das metallgebundene Allenylidenkohlenstoffatom C-1 aus, während die Resonanzen der restlichen Koordinationspartner am Mangan innerhalb der Fehlergrenze lagekonstant bleiben. Die Atome C-1 und C-3 in **2a–d** sind offensichtlich elektronisch stark gekoppelt (vgl. Lit.¹⁷⁾). Nur so ist die erhebliche Einflußnahme des σ - bzw. π -Donorvermögens der R-Reste auf die C-1-Resonanzen zu verstehen.

Die *Massenspektren* bestätigen die Molmassen der Verbindungen **2** durch das Auftreten der Molekülpeaks. Die Molekel werden fragmentiert unter sukzessiver Abgabe von CO zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{C}_3\text{R}_2]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}\text{C}_3\text{R}_2]^+$. Die folgend mögliche Abgabe von C_5H_5 findet nur im Falle von **2c** statt; bei den Verbindungen **2a, b, d** spaltet sich statt dessen R ab zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}\text{C}_3\text{R}]^+$. Die nächsten herausragenden Stationen sind für alle Komplexe $m/e = 120$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}]^+$ und 55 $[\text{Mn}^+]$.

Ein Nebenfragmentierungsweg führt über die Cumulenabspaltung zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]^+$ und folgend über CO-Eliminierung zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MnCO}]^+$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}]^+$.

Als organisches Fragment tritt stets $[\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2]^+$ auf, diese Partikel stellt im Falle von **2c** möglicherweise auch wegen der Tropyliumbildung den Basispeak dar. Wird die Aufnahme der Spektren bei erhöhter Temperatur durchgeführt, so beobachtet man mit Ausnahme von **2d** auch die Molekülpeaks der Hexapentaene. Das sehr einfache Massenspektrum von **5** ist zunächst auch durch den sukzessiven Verlust von 2 CO-Gruppen charakterisiert. Im weiteren tritt der Vinylidenrest, dann Cp aus.

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Universität Konstanz* für ihre finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. *t*-BuLi, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, CH_3Li und $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ waren handelsübliche Produkte. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Li}$ ¹⁸⁾ in Toluol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li}$ ¹⁹⁾ in Ether wurden durch Literatursynthesen erhalten und nach Säure/Basentitrimetrischer Bestimmung eingesetzt. Die Darstellung von **1** erfolgte nach bekannter Vorschrift²⁾.

¹H-NMR-Spektren: Jeol, Typ JNM-MH-100, 100 MHz. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker, Typ WP 80, akkumuliert. — Massenspektren: Varian, MAT 112; Ionenquellentemp. 230°C, Ionisierungsenergie 70 eV. — Thermoanalytische Untersuchungen: Simultanthermoanalysegerät STA 409 der Firma Netzsch.

1. *Darstellung der Komplexe 2a–d*: 520 mg (2.0 mmol) **1** werden bei -80°C in absol. Ether mit 6.0 mmol Organolithiumlösung umgesetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird mit äquivalenten Mengen HCl oder COCl_2 in Ether neutralisiert. Nach Abziehen des Ethers wird zweimal mit Petrolether (Siedebereich $40–60^\circ\text{C}$) extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach individuellen Vorschriften.

a) *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(3,3-di-tert-butylallenyliden)mangan(I) (2a)*: Die Petroletherlösung, nach der obigen Vorschrift erhalten, wird bei Raumtemp. auf eine Chromatographiesäule mit Aluminiumoxid, Akt. III–IV, aufgetragen. Die Petrolethereluate der orangebraunen Zone werden im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der Rückstand bei 50°C sublimiert. Ausb. 587 mg (90%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{MnO}_2$ (326.3) Ber. C 66.25 H 7.10 Mn 16.84

Gef. C 66.08 H 7.34 Mn 16.70 Molmasse 326 (MS)

b) *Dicarboxyl(cyclopentadienyl)(3,3-dicyclohexylallyliden)mangan(I) (2b)*: Die Lösung von **2b** in Petrolether wird bei -30°C an Al_2O_3 , Akt. III – IV, chromatographiert. Das Eluat der orangebraunen Zone wird i. Vak. zu einer bei Raumtemp. konzentrierten Lösung eingedampft und bei -70 bis -80°C zur Kristallisation gebracht. Die braunschwarzen Kristalle werden abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 318 mg (42 %).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{MnO}_2$ (378.3) Ber. C 69.85 H 7.19 Mn 14.52
Gef. C 69.95 H 7.55 Mn 14.27 Molmasse 378 (MS)

c) *Dicarboxyl(cyclopentadienyl)(3,3-dibenzylallyliden)mangan(I) (2c)*: Die Lösung von **2c** in Petrolether wird bei -40°C in Petrolether/Toluol (19:1) an Kieselgel chromatographiert. Das Eluat der orangenen Zone wird eingedampft. Der ölige Rückstand wird in wenig Petrolether aufgenommen. Man läßt zunächst bei -40°C , nach einem Tag bei -80°C kristallisieren. Sofortiges Abkühlen auf -80°C führt zu einem orangeroten aber ebenso analysenreinen Öl. Ausb. 205 mg (25 %).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{MnO}_2$ (394.25) Ber. C 73.12 H 4.86 Mn 13.93
Gef. C 72.96 H 4.85 Mn 13.40 Molmasse 394 (MS)

d) *Dicarboxyl(cyclopentadienyl)(diphenylallyliden)mangan(I) (2d)*: Die Petroletherlösung von **2d** wird in Petrolether an einer Säule mit Al_2O_3 , Akt. III – IV, bei 10°C chromatographiert. Das Eluat wird konzentriert, bis sich Kristalle bilden und dann bei -80°C belassen. Nach 2 – 3 Tagen können schwarzviolette Rauten isoliert werden. Ausb. 315 mg (43 %).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{MnO}_2$ (366.2) Ber. C 72.14 H 4.13 Mn 15.00
Gef. C 72.09 H 4.23 Mn 14.89 Molmasse 366 (MS)

2. *Dicarboxyl(cyclopentadienyl)(dimethylvinyliden)mangan(I) (5)*: 520 mg (2.0 mmol) **1** werden in 100 ml Ether bei -80°C mit 3 mmol CH_3Li -Lösung in Ether zur Reaktion gebracht. Danach wird 0.5 h bei Raumtemp. gerührt und der Ether i. Vak. abgezogen. Es wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit 3 mmol $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ in CH_2Cl_2 versetzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule bei -25°C mit Petrolether/ CH_2Cl_2 (9:1) chromatographiert. Das blaßorangene Eluat von **5** wird eingedampft. Umkristallisieren aus Petrolether bei -80°C oder Sublimation bei Raumtemp. liefert rotorangene Blättchen. Ausb. 189 mg (41 %) reines **5**.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{MnO}_2$ (230.1) Ber. C 57.41 H 4.82 Mn 23.87
Gef. C 57.45 H 4.88 Mn 23.61 Molmasse 230 (MS)

Bildung von 5 aus 1 durch Umsetzung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ oder $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Li}$: 520 mg (2.0 mmol) **1** wird wie oben beschrieben mit 6 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ - oder $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Li}$ -Lösung versetzt. **5** wird bei der Chromatographie als erste Zone abgefangen, wie oben aufgearbeitet und durch jeweils Massen- und IR-Spektroskopie identifiziert. Ausbeuten in beiden Fällen 4 mg ($< 1\%$).

3. *Thermoanalytische Messung der Zersetzung von 2a – d*: Mit einer Aufheizrate von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und einem Schutzgasstrom von 5 l/h werden die Komplexe **2a – d** von 18 auf 250°C gebracht. Für **2a – c** wird zunächst ein endothermes DTA-Signal beobachtet, das als Schmp. identifiziert wurde, danach folgen für **2a – d** zwei exotherme Signale, die im Falle von **2c** überlappen. Der Rückstand der Thermoanalyse wird in Aceton gelöst. Nach Filtrieren wird massenspektroskopisch untersucht, wobei für **3a – c** die Molekülpeaks der Hexapentaene auftreten.

Literatur

- 1) E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler und G. Huttner, *Angew. Chem.* **88**, 683 (1976); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **15**, 623 (1976).
- 2) H. Berke, *Angew. Chem.* **88**, 684 (1976); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **15**, 684 (1976).
- 3) H. Berke, *Z. Naturforsch.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 4) H. S. Rhinesmith, *J. Org. Chem.* **40**, 1773 (1975).
- 5) K. B. Becker, *J. Org. Chem.* **42**, 2647 (1977).
- 6) B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1974; R. E. Lutz, C. L. Dickerson, W. J. Welstead und R. G. Bass, *J. Org. Chem.* **28**, 711 (1963).
- 7) H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 8) H. Davidson und J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7763 (1978).
- 9) M. I. Bruce, A. G. Swincer und R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **171**, C5 (1979).
- 10) M. I. Bruce und R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **161**, C1 (1978); A. Davison und J. P. Solar, ebenda **155**, C8 (1978).
- 11) A. N. Nesmeyanov, G. G. Aleksandrov, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **110**, C36 (1976); A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin und N. S. Obezuyuk, ebenda **137**, 55 (1977); N. E. Kolobova, A. B. Antonova, O. M. Khitrova, M. Yu. Antipin und Yu. T. Struchkov, ebenda **137**, 69 (1977).
- 12) H. Berke, in Vorbereitung.
- 13) V. Jäger, M. Murray, U. Niedballa und H. G. Viehe, *Alkine, Di- und Polyine, Allene und Cumulene in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V/2a, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 14) J. Evans und J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **13**, 3042 (1974).
- 15) In einer vorläufigen Mitteilung waren diese Tieffeldresonanzen von **2a** den Kohlenstoffatomen C-1 und C-2 zugeordnet worden. Die nun vorliegende Reihe **2a – d** steht mit der obigen Zuordnung besser im Einklang. Für C-3 in **2c** konnte trotz erheblicher Akkumulationen von Spektren keine Resonanz gefunden werden. Eine zufällige Koinzidenz mit dem Signal der CO-Gruppen kann nicht ausgeschlossen werden.
- 16) J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie und R. Steur, *Tetrahedron Lett.* **1973** 1371.
- 17) C. E. Dykstra, C. A. Parsons und C. L. Oates, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1962 (1979).
- 18) Foote Mineral Co., Erf. W. N. Smith jr. US-Pat. 3649701 (14. März 1972), [*Chem. Abstr.* **76**, 127151z (1972)].
- 19) D. Seyferth, R. Suzuki, C. J. Murphey und C. R. Sabet, *J. Organomet. Chem.* **2**, 431 (1964).