

Elektrosynthesen von wasserfreien Metallchlorid-Komplexen des Eisens, Cobalts und Nickels

*Herbert Lehmkuhl**, Klaus Mehler und Gerlinde Hauschild

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4300 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 5. Mai 1982

Es werden Elektrosynthesen von wasserfreien Metall(II)-chloriden des Fe, Co und Ni in ungeteilten Zellen mit Chlorwasserstofflösungen in Ethanol und unter Verwendung des betreffenden Metalls als löslicher Anode beschrieben. Aus den primär erhaltenen $MCl_2 \cdot nEtOH$ -Komplexen **1–3**, die mit Stromausbeuten von 83–100% entstehen, wird Ethanol durch THF zu **4–6**, durch Triorganophosphane zu **7–12** und durch $[N(C_4H_9)_4]Cl$ zu den Tetrachlorometallat(II)-Komplexen **13–15** verdrängt. Aus Nickel(II)-chlorid und Triphenylphosphan (1:3) wird durch elektrochemische Reduktion in THF Chlorotris(triphenylphosphan)nickel(I) (**18**) in 65proz. Ausbeute erhalten.

The Electro-Syntheses of Anhydrous Metal Chloride Complexes of Iron, Cobalt, and Nickel

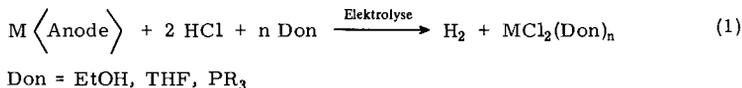
The electro-syntheses of the anhydrous metal(II) chlorides of Fe, Co, and Ni are described. The appropriate metal is present in the form of a sacrificial anode and the reaction is carried out in an undivided cell with ethanolic solutions of hydrogen chloride. The primary products, $MCl_2 \cdot nEtOH$ (**1–3**), are obtained in yields of 83–100% based upon the current consumed and are converted into **4–6** upon reaction with THF, into **7–12** upon reaction with triorganophosphanes and into the tetrachlorometallate(II) complexes **13–15** upon reaction with $[N(C_4H_9)_4]Cl$. Electrochemical reduction of nickel(II) chloride and triphenylphosphane (1:3) in THF leads to the formation of chlorotris(triphenylphosphane)nickel(I) (**18**) in 65% yield.

Wasserfreie Chloride von Eisen(II), Cobalt(II) und Nickel(II) werden vielfach als Ausgangsstoffe zur Synthese hydrolyseempfindlicher organischer Metallkomplexe dieser Elemente eingesetzt. Die Reaktivität der Chloride hängt jedoch stark von der Art der Herstellung und der Vorbehandlung ab^{1,2}. Zur Darstellung von Eisen(II)-chlorid wird gewöhnlich die Reduktion von sublimiertem Eisen(III)-chlorid mit Eisenpulver in z. B. THF empfohlen. Hier bereitet die Abtrennung des Eisenpulvers vom Produkt Schwierigkeiten.

Elektrosynthesen von Metall(II)-chlorid-Komplexen

Wir haben uns jetzt um eine einfache Elektrosynthese der wasserfreien Chloride bemüht, die von kompaktem Metall und Chlorwasserstoff ausgeht und als einziges Beiprodukt Wasserstoff liefert, s. Reaktionsgleichung (1). Die für einen glatten Verlauf der Elektrolyse notwendigen polaren, Lewis-basischen Lösungsmittel verhindern durch

Komplexierung die Bildung hochmolekularer, über Chlorid verbrückter Assoziate, deren von der Herstellungsart abhängiger Polymerisationsgrad sonst wahrscheinlich die unterschiedlichen Reaktivitäten der Metall(II)-chloride bedingt.



Als besonders gut zur Elektrosynthese von Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-chlorid geeignet erwiesen sich Chlorwasserstofflösungen in Ethanol. Bei einer spezifischen Leitfähigkeit von $8.3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (20°C) der 0.75 M Lösung erübrigt sich der Einsatz zusätzlicher Leitsalze. In der bereits früher beschriebenen ungeteilten Zelle³⁾ wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 20°C mit Zellenspannungen von 2.7–3.8 V und Stromdichten zwischen 10 und 20 mA · cm⁻² elektrolysiert. Als Anoden verwendeten wir Bleche aus dem Metall, dessen Chlorid hergestellt werden sollte, als Kathoden können das gleiche Metall oder auch andere, gegenüber dem Elektrolyten indifferente, leitende Materialien, wie z. B. Graphitelektroden, eingesetzt werden. Anodisch geht eine der Strommenge annähernd entsprechende Menge Metall in Lösung, während an der Kathode eine äquivalente Menge Wasserstoff entwickelt wird. Einzelheiten repräsentativer Versuche enthält Tab. 1. Für Arbeiten in größerem Maßstab können Zellenanordnungen mit mehreren nachschieb- bzw. ergänzbaren Anoden mit Erfolg verwandt werden^{3,4)}.

Aus den in Tab. 1 beschriebenen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Beim Eisen erfolgt neben der elektrochemischen Reaktion in geringem Maß auch chemischer Angriff des Chlorwasserstoffs auf die Eisenelektroden. Das Ausmaß ist an der Anode größer als an der Kathode und deutet darauf hin, daß die chemische Reaktion durch das an der Anode liegende positive Potential erleichtert wird.

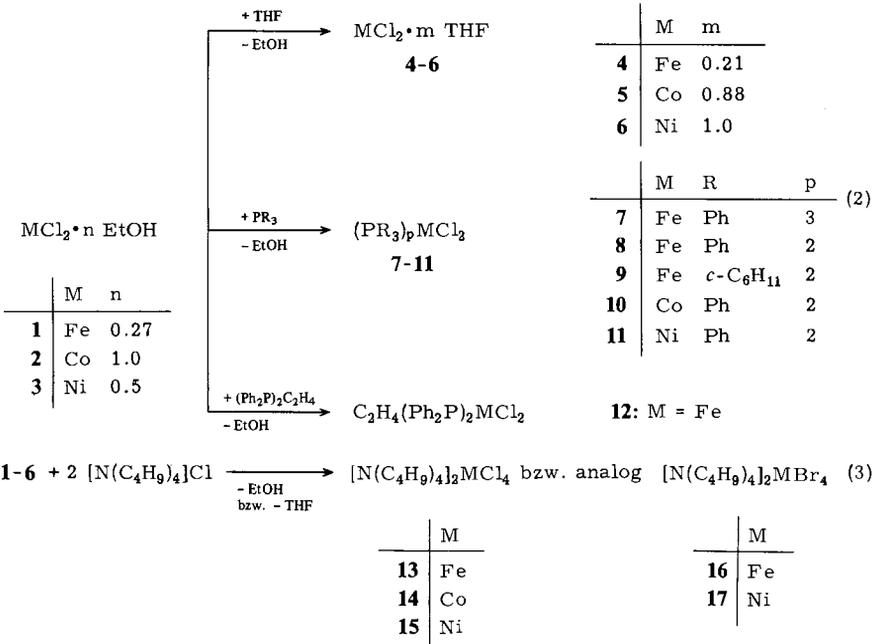
2. Beim Cobalt ist die Stromausbeute praktisch quantitativ.

3. Beim Nickel werden unter vergleichbaren Bedingungen ca. 13% des anodisch gelösten Metalls wieder an der Kathode abgeschieden (Tab. 1, Vers. Nr. 3). Die Erhöhung der Konzentration an Chlorwasserstoff (Tab. 1, Vers. Nr. 6) oder die Erniedrigung der Stromdichte (Vers. Nr. 4) haben keinen Einfluß auf das Ausmaß der kathodischen Nickelabscheidung. Dieses wird jedoch auf ca. 6% verringert, wenn gleichzeitig die HCl-Konzentration erhöht und die Ni-Konzentration im Elektrolyten vermindert werden (Tab. 1, Vers. Nr. 7).

Engt man nach Beendigung der Elektrolyse die Lösungen ein und trocknet die Rückstände i. Vak. bei 60°C, so erhält man Metall(II)-chlorid-Ethanol-Addukte der in Reaktionsschema (2) für 1–3 angegebenen Zusammensetzung.

Das in 1–3 gebundene Ethanol wird durch andere Lewis-Basen wie THF, Triphenyl- oder Tricyclohexylphosphan bzw. Halogenid-Ion verdrängt. Mit THF entstehen in diesem schwerlösliche Komplexe, die nach dem Trocknen i. Vak. bei 20°C die in Reaktionsschema (2) für 4–6 angegebenen Zusammensetzungen haben. 1 reagiert mit Triphenylphosphan je nach angewandter Phosphanmenge zu 7 oder 8⁵⁾ und mit Tricyclohexylphosphan bzw. Bis(1,2-diphenylphosphino)ethan zu 9 bzw. 12⁶⁾, s. Reaktionsschema (2). Aus 2 bzw. 3 bilden sich mit Triphenylphosphan die bekannten Komplexe 10 bzw. 11^{7,8)}, und aus 1–6 entstehen mit Tetrabutylammoniumchlorid die als Verbindungen

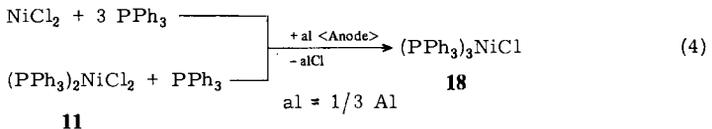
deungsklasse⁹⁾ bekannten Tetrachlorometallate(II) **13** – **15**, hier mit $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^\oplus$ als Gegenion, s. Reaktion (3). Analog erhält man die Tetrabromometallate(II) **16** und **17**.



Elektrosynthese von Chlorotris(triphenylphosphan)nickel(I) (**18**)

Es gibt eine Reihe elektroanalytischer Untersuchungen¹⁰⁻¹⁷⁾ zur Aufklärung des Mechanismus der Elektrosynthese von Tetrakis(triorganophosphan)nickel(0)¹⁸⁻²³⁾. Darin werden aufgrund polarographischer und spektroskopischer Befunde und abhängig von Art und Konzentration des Phosphans und vom Lösungsmittel Nickel(I)-Komplexe als Zwischenstufen angenommen. Nur in einem Fall¹⁶⁾ wurde Bromotris(triphenylphosphan)nickel(I) in unbestimmter Ausbeute isoliert und durch Elementaranalyse charakterisiert.

Im Verlauf dieser Arbeit haben wir gefunden, daß Chlorotris(triphenylphosphan)nickel(I) (**18**)²⁴⁾ durch Elektrosynthese in THF bei Verwendung von Al-Anoden in ungeteilter Zelle in 65% Ausbeute, bezogen auf oxidiertes Al, erhalten werden kann, s. Reaktion (4).



Dabei ist bemerkenswert, daß während der Elektrolyse wesentlich mehr Anodenmetall (Al) oxidiert wird als der Strommenge entspricht (1.55 mAq Al pro 1 mF). Wenn kein elektrisches Potential an den Elektroden liegt, wird dagegen keine chemische Reaktion zwischen **11**, PPh_3 und Al beobachtet.

Unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen können aus **7** bzw. **10** und PPh_3 die analogen Fe(II)- bzw. Co(II)-Komplexe nicht erhalten werden. Bei der elektrochemischen Reduktion von **7** überwiegt die Abscheidung von Eisenmetall, bei **10** gewinnt man nach Stromdurchgang von 1 Faraday pro mol **10** 58% des Ausgangsprodukts zurück, obwohl $(\text{PPh}_3)_3\text{CoCl}$ als stabil beschrieben und durch Reduktion von **10** bei Gegenwart von PPh_3 mit Natriumhydridborat, Zinkpulver bzw. durch Elektrolyse in geteilter Zelle synthetisiert²⁵⁾ worden ist.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Argon als Schutzgas mit getrockneten Lösungsmitteln in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

Elektrosynthesen der Metall(II)-chlorid-Ethanol-Addukte

Die Elektrolysen wurden in ungeteilten, zylindrischen Zellen durchgeführt, wie sie in Lit.²⁰⁾, S. 701, beschrieben sind. Als Elektrolyt dienten 1–2 M Lösungen von Chlorwasserstoff in Ethanol. Die wirksame Elektrodenfläche betrug 20–25 cm², der Elektrodenabstand 2.5 cm. Die experimentellen Einzelheiten enthält Tab. 1.

Metall(II)-chlorid-Ethanol-Addukte 1–3: Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die Lösungen bei 20°C/1 Torr eingeeengt und die festen Rückstände 2 h bei 60°C/0.0001 Torr getrocknet. Ausbeuten und Elementaranalysen enthält Tab. 2.

Metall(II)-chlorid-THF-Addukte 4–6: Je 6–10 g **1–3** wurden in 30 ml Tetrahydrofuran aufgeschlämmt, gerührt und filtriert. Die Niederschläge wurden 2 h bei 40°C/0.0001 Torr getrocknet. Ausbeuten und Elementaranalysen enthält Tab. 3.

Dichlorotris(triphenylphosphan)eisen(II) (7): 50 ml einer Ethanollösung mit 37.1 mmol **1** wurden mit 29.16 g (111.3 mmol) Triphenylphosphan 20 h unter Rühren bei 40°C gehalten, der ausgefallene weißblaue Feststoff wurde abfiltriert und 1 h bei 20°C/0.5 Torr getrocknet. Ausbeute und Elementaranalyse enthält Tab. 4.

Dichlorobis(triphenylphosphan)metall(II) 8, 10, 11: Ca. 30 ml einer Ethanollösung mit 25 mmol **1–3** wurden mit 50 mmol Triphenylphosphan 4 h unter Rühren bei 40°C gehalten, der ausgefallene Niederschlag von **8** (weißblau), **10** (hellblau) bzw. **11** (grün) wurde filtriert und bei 20°C/0.0001 Torr getrocknet. Die Ausbeuten und Elementaranalysen enthält Tab. 4.

Dichlorobis(tricyclohexylphosphan)eisen(II) (9): 60 ml einer Ethanollösung mit 21.4 mmol **1** wurden mit 14.1 g (50 mmol) Tricyclohexylphosphan 4 d bei 20°C gerührt, der hellblaue Niederschlag wurde abfiltriert, mit 5 ml Pentan gewaschen und 1 h bei 20°C/0.0001 Torr getrocknet.

[Bis(diphenylphosphino)ethan]dichloro-eisen(II) (12): Eine Suspension von 10.4 g (46.2 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 1.36 \text{ THF}$ und 18.4 g (46.2 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan wurden in 80 ml THF 16 h bei 20°C gerührt, über eine D2-Fritte filtriert und der Feststoff bei 20°C/0.0001 Torr getrocknet. Es wurden 14.6 g (27.8 mmol; 60%) **12** als beigefarbener Feststoff erhalten.

Bis(tetrabutylammonium)-tetrachlorometallat(II) 13–15: 50 ml einer Suspension von 30 mmol **4–6** in THF wurden mit 60 mmol $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Cl}$ 24 h bei 40°C unter Rühren gehalten. Die Niederschläge von **13** (farblos), **14** (blau) bzw. **15** (türkis) wurden abfiltriert und 2 h bei 20°C/0.0001 Torr getrocknet. Die Ausbeuten und Elementaranalysen enthält Tab. 5.

Bis(tetrabutylammonium)-tetrabromoferrat(II) (16) bzw. -nickelat(II) (17): 100 ml einer Suspension von 36 mmol FeBr_2 bzw. NiBr_2 in THF wurden mit 72 mmol $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{Br}$ 24 h bei 40°C

Tab. 1. Bedingungen und Ausbeuten bei der Elektrosynthese von Metall(II)-chloriden in Ethanol bei 20 °C

Vers.	Metall ^{a)}	HCl-Konz. [mol·l ⁻¹]		Spannung [V]		Strom- -stärke -dichte -menge [mA][mA·cm ⁻²][mF]		Gewichtsänderung [mÄq]		Metallchlorid in Lösung (in Klammern: berechnet) [%] ^{b)}	
		Anfang	Ende	Anfang	Ende	Anode	Kathode	Anode	Kathode		
1	Fe	1.0	0.38	2.7	3.8	300	14	67.2	-73.0	-1.4	73.4(74.4)
2	Co	1.0	0.43	2.9	3.7	300	17	67.2	-67.2	-0.4	66.9(67.6)
3	Ni	1.0	0.51	2.7	3.8	300	12	67.2	-67.5	+8.5	58.9(59.0)
4	Ni	1.0	0.53	1.5	1.9	70	4	67.2	-65.2	+8.3	57.0(56.9)
5	Ni	1.0	0.75	3.0	3.4	300	15	33.7	-33.4	+3.0	30.4(30.4)
6	Ni	2.0	1.03	2.7	4.0	300	15	134.4	-133.5	+17.0	111.8(116.5)
7	Ni	2.0	1.74	1.9	2.0	300	14	33.6	-34.0	+2.2	30.0(31.8)

a) Anode und Kathode aus dem gleichen Material. — b) Bezogen auf die aufgewandte Strommenge.

Tab. 2. Ausbeuten und Elementaranalysen der Metall(II)-chlorid-Ethanol-Addukte^{a)}
MCl₂·nEtOH

Verb. Nr.	n	Ausb. ^{b)} [%]	Metall (Molmasse)	Elementaranalyse			
				M	C	H	
1	0.27	97	Fe (139.2)	Ber.	40.12	4.66	1.17
				Gef.	40.28	4.41	1.19
2	1.0	93	Co (175.9)	Ber.	33.50	13.66	3.44
				Gef.	33.70	12.96	3.39
3	0.5	86	Ni (152.7)	Ber.	38.46	7.87	1.98
				Gef.	38.41	7.95	2.10

a) Bei 60 °C/0.0001 Torr 2 h getrocknet. — b) Bezogen auf elektrochemisch gelöstes Metall.

Tab. 3. Ausbeuten und Elementaranalysen der Metall(II)-chlorid-Tetrahydrofuran-Addukte^{a)}
MCl₂ · m THF

Verb. Nr.	m	Ausb. [%]	Metall (Molmasse)	Elementaranalyse				
				M	C	H	Cl	
4	0.21	92	Fe (141.9)	Ber.	39.36	7.11	1.19	49.97
				Gef.	39.28	6.96	1.31	50.04
5	0.88	77	Co (193.3)	Ber.	30.49	21.87	3.67	36.68
				Gef.	30.59	21.19	3.87	37.00
6	1.0	84	Ni (199.7)	Ber.	29.39	24.05	4.04	34.50
				Gef.	29.22	23.66	4.04	35.26

a) Bei 40°C/0.0001 Torr 2 h getrocknet.

Tab. 4. Ausbeuten und Elementaranalysen der Dichlorotris- bzw. -bis(triorganophosphan)metall(II)-Komplexe 7 – 12

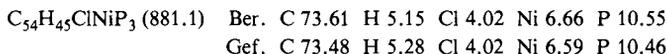
Verb. Nr.	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse					
			M	C	H	P	Cl	
7	83	C ₅₄ H ₄₅ Cl ₂ FeP ₃ (913.6)	Ber.	6.11	70.99	4.97	10.17	7.76
			Gef.	5.93	71.19	4.87	10.11	7.68
8	73	C ₃₆ H ₃₀ Cl ₂ FeP ₂ (651.4)	Ber.	8.57	66.38	4.64	9.51	10.89
			Gef.	8.46	66.48	4.58	9.62	10.78
9	69	C ₃₆ H ₆₆ Cl ₂ FeP ₂ (687.6)	Ber.	8.12	62.88	9.67	9.01	10.31
			Gef.	7.96	62.83	9.70	9.06	10.19
10	90	C ₃₆ H ₃₀ Cl ₂ CoP ₂ (654.4)	Ber.	9.01	66.07	4.62	9.47	10.84
			Gef.	8.89	66.09	4.67	9.58	10.71
11	88	C ₃₆ H ₃₀ Cl ₂ NiP ₂ (654.2)	Ber.	8.97	66.09	4.62	9.47	10.84
			Gef.	8.85	66.13	4.55	9.55	10.91
12	60	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₂ FeP ₂ (525.2)	Ber.	10.63	59.46	4.61	11.80	13.50
			Gef.	10.76	59.51	4.72	11.72	13.37

Tab. 5. Ausbeuten und Elementaranalysen der Bis(tetrabutylammonium)-tetrahalogenometallat(II)-Komplexe 13 – 17

Verb. Nr.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse					
				M	C	H	N	Hal	
13	83	117	[C ₃₂ H ₇₂ N ₂]FeCl ₄ (682.6)	Ber.	8.18	56.31	10.63	4.10	20.78
				Gef.	8.09	56.40	10.61	4.20	20.58
14	99	181	[C ₃₂ H ₇₂ N ₂]CoCl ₄ (685.7)	Ber.	8.59	56.05	10.58	4.09	20.68
				Gef.	8.58	56.03	10.39	4.29	20.80
15	81	> 300	[C ₃₂ H ₇₂ N ₂]NiCl ₄ (685.5)	Ber.	8.56	56.07	10.59	4.09	20.69
				Gef.	8.52	56.18	10.43	4.14	20.61
16	99	85	[C ₃₂ H ₇₂ N ₂]FeBr ₄ (860.5)	Ber.	6.49	44.67	8.43	3.26	37.15
				Gef.	6.02	44.70	8.29	3.19	37.08
17	93	91	[C ₃₂ H ₇₂ N ₂]NiBr ₄ (863.3)	Ber.	6.80	44.52	8.41	3.25	37.03
				Gef.	6.87	44.48	8.26	3.26	37.06

unter Rühren gehalten. Die Niederschläge von **16** (weißgelb) bzw. **17** (hellblau) wurden abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und 2 h bei 20°C/0.0001 Torr getrocknet. Ausbeuten und Elementaranalysen enthält Tab. 5.

Elektrosynthese von Chlorotris(triphenylphosphan)nickel(I) (18): In einer zylindrischen Zelle mit Ni-Kathode und Al-Anode wurde eine Suspension von 15.0 g (23 mmol) **11** in 80 ml THF, das 1.17 g $N(C_6H_5)_4Br$ als Leitsalz enthielt, bei 20°C und ca. 75 mA (anfänglich 100 V, im Verlauf der Elektrolyse auf 50 V absinkend) bei einem Elektrodenabstand von ca. 3 cm und einer Stromdichte von 4.3 mA·cm⁻² elektrolysiert. Nach Durchgang von 15.5 mF hatten sich 216.6 mg (24 mAq) Al aufgelöst. Die dunkelgrüne Reaktionslösung wurde 72 h bei -20°C gehalten. Nach Filtration bei 0°C trocknete man den gelben, feinkristallinen Feststoff bei 20°C/0.0001 Torr. Es wurden 13.6 g (15.5 mmol, 65% bezogen auf aufgelöstes Al) **18** erhalten.



- 1) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt-organische Verbindungen, Bd. 5, Teil 1, S. 359, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 2) F. H. Köhler, K. H. Doll, E. Fladerer und W. A. Geike, *Transition Met. Chem.* **6**, 126 (1981).
- 3) H. Lehmkuhl und W. Eisenbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 672.
- 4) W. Eisenbach und H. Lehmkuhl, *Chem.-Ing.-Techn.* **54**, 690 (1982).
- 5) ^{5a)} L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **90**, 391 (1960). – ^{5b)} K. Issleib und G. Döll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **305**, 1 (1960). – ^{5c)} G. Booth und J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2099.
- 6) M. J. Mays und P. L. Sears, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1873.
- 7) F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1780 (1961).
- 8) ^{8a)} W. Reppe und W. J. Schweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 104 (1948). – ^{8b)} K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **27**, 501 (1954).
- 9) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, ^{9a)} Kobalt Teil A, Ergänzungsband, S. 819. – ^{9b)} Nickel Teil B, Lieferung 3, S. 1082, Verlag Chemie, Weinheim.
- 10) M. Martelli, G. Pilloni, G. Zotti und S. Daolio, *Inorg. Chim. Acta* **11**, 155 (1974).
- 11) P. Rechberger, G. Gritzner und V. Gutmann, *Monatsh. Chem.* **108**, 57 (1977).
- 12) M. Troupel, Y. Rollin, C. Chevrot, F. Pfluger und J. F. Fauvarque, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, 50; (M) **1979**, 0601.
- 13) S. Sibille, J. C. Folest, J. Coulombeix, M. Troupel, J. F. Fauvarque und J. Perichon, *J. Chem. Res. (S)* **1980**, 268; (M) **1980**, 2201.
- 14) G. Bontempelli, F. Magno, B. Corain und G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.* **103**, 243 (1979).
- 15) A. A. Pozdeeva, N. R. Popod'ko, G. A. Tolstikov, S. I. Zhdanov, G. S. Igoshkina und U. M. Dzhemeliv, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1980**, 1547; engl. 1093.
- 16) G. Bontempelli, F. Magno, M. de Nobili und G. Schiavon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2288.
- 17) G. Bontempelli, F. Magno, G. Schiavon und B. Corain, *Inorg. Chem.* **20**, 2579 (1981); s. dort weitere Literatur.
- 18) Studiengesellschaft Kohle m. b. H. (Erf. H. Lehmkuhl), D. O. S. 2007076 (17.2.1970) [*Chem. Abstr.* **75**, 136570s (1971)].
- 19) H. Lehmkuhl und W. Leuchte, *J. Organomet. Chem.* **23**, C30 (1970).
- 20) H. Lehmkuhl, W. Leuchte und W. Eisenbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 692.
- 21) W. B. Hughes, *J. Org. Chem.* **36**, 4073 (1971).
- 22) T. Ohta, K. Ebina und N. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1321 (1971).
- 23) L. Horner, K. H. Dickerhof und J. Mathias, *Phosphorous Sulfur* **10**, 349 (1981).
- 24) P. Heimbach, *Angew. Chem.* **76**, 586 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 648 (1964).
- 25) M. Aresta, M. Rossi und A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **3**, 227 (1969).

[145/82]