

Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 17¹⁾**Diphosphabutadiene***Rolf Appel**, *Volker Barth* und *Falk Knoch*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 22. Juni 1982

Die Umsetzung des silylierten Phosphaalkens **1** mit Hexachlorethan (**2**) ergibt das Chlorphosphaalken **3**, welches mit weiterem **1** unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung zum ersten 2,3-Diphosphabutadien **6** reagiert. Dieses läßt sich ebenfalls aus dem persilylierten Diphosphan **4** und 2,2-Dimethylpropionylchlorid (**5**) darstellen. Die spektroskopischen und Röntgenstrukturdaten von **6** werden diskutiert. Versuche zur Darstellung der 1,4-Diphosphabutadiene **11a, b** aus den Organylbis(trimethylsilyl)phosphanen **9a, b** und Oxalylchlorid (**10**) ergeben die entsprechend substituierten 3,4-Diphosphacyclobutene **12a, b**. Die Reaktion von **1** mit Phosgen (**14a**) und dem Isocyanidchlorid **14b** liefert anstelle der erwarteten 1,3-Diphosphabutadiene **16a, b** die 1,3-Diphosphacyclobutene **17a, b**, deren Struktur durch die Röntgenbeugungsanalyse von **17a** gesichert ist. Die Bildung der Cyclobutene **12a, b** und **17a, b** wird diskutiert.

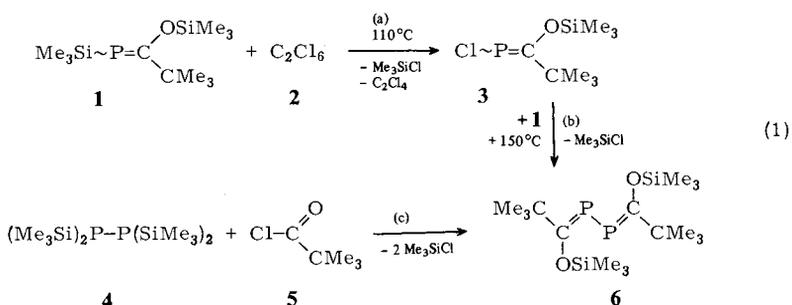
Low Coordinated Phosphorus Compounds, 17¹⁾**Diphosphabutadienes**

The reaction of the silylated phosphoalkene **1** with hexachloroethane (**2**) yields the chlorophosphoalkene **3**, which reacts with additional **1** under chlorotrimethylsilane elimination to give the first 2,3-diphosphabutadiene **6**. This can be prepared as well from the persilylated diphosphane **4** and 2,2-dimethylpropionyl chloride (**5**). The spectroscopic and x-ray data of **6** are discussed. Experiments for the preparation of the 1,4-diphosphabutadienes **11a, b** from the organylbis(trimethylsilyl)phosphanes **9a, b** and oxalyl chloride yield the correspondingly substituted 3,4-diphosphacyclobutenes **12a, b**. The reaction of **1** with phosgene and isocyanide dichloride **14b** yields instead of the expected 1,3-diphosphabutadienes **16a, b** the 1,3-diphosphacyclobutenes **17a, b**, whose structure is affirmed by x-ray structure determination of **17a**. The formation of the cyclobutenes **12a, b** and **17a, b** is discussed.

Bei unseren Untersuchungen über Phosphaalkene²⁾ sind wir mehrfach auf überraschende Analogien zwischen der PC- und der CC-Doppelbindung gestoßen. Das Auffinden von Phospha-Cope-Umlagerungen^{3,4)} und Diels-Alder-Reaktionen⁵⁾ veranlaßte uns, weitere Systeme mit mehreren PC-Doppelbindungen zu synthetisieren und deren Eigenschaften zu studieren. Aufgrund der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten an der konjugierten Doppelbindung haben wir uns zunächst für Diene vom Diphosphabutadien-Typ interessiert. Von den drei Möglichkeiten, die PC-Doppelbindungen in den Diphosphabutadienen zu verknüpfen, haben wir zuerst die Synthese von 2,3-Diphospha-1,3-butadienen versucht. Hierzu boten sich zwei Synthesewege an, neben der

P–P-Verknüpfung von P-funktionellen Phosphaalkenen noch die gleichzeitige Einführung von zwei PC-Doppelbindungen in einem entsprechend substituierten Diphosphan, z. B. durch 1,2-Eliminierung²⁾.

Als schonende Methode zur P–P-Verknüpfung hat sich in unserem Arbeitskreis die Umsetzung von *P*-silylierten tertiären Phosphanen mit Hexachlorethan bewährt⁶⁾. Wir haben dieses Verfahren auf Phosphaalkene übertragen und das *P*-silylierte Phosphaalken **1**⁷⁾ mit Hexachlorethan (**2**) im Verhältnis 2:1 umgesetzt. Es wurde der prinzipiell gleiche Reaktionsverlauf beobachtet, wie er von silylierten Phosphanen bekannt ist. Unterschiedlich zu den 3-fach koordinierten Silylphosphanen läuft der P–P-Verknüpfungsschritt (Gl. 1b) nicht spontan, sondern nur sehr langsam ab, wodurch die Isolierung der Zwischenstufe **3** möglich wurde. Setzt man **1** mit Hexachlorethan im Molverhältnis 1:1 um, so entsteht das Chlorphosphaalken **3**, das zur präparativen Darstellung des Phosphabutadiens **6** am besten als Rohprodukt mit der stöchiometrischen Menge **1** in Substanz bei 150°C umgesetzt wird.



Der zweite Syntheseweg nach Gl. (1c) ist als präparative Methode weniger empfehlenswert, da das Diphosphan **4** schwer zugänglich ist^{8,9)} und die Ausbeute bei der Umsetzung mit Pivaloylchlorid (**5**) nur 40% beträgt.

Die Struktur des Phosphabutadiens **6** ist außer durch die übersichtliche Synthese noch durch eine Röntgenbeugungsanalyse und NMR-spektroskopische Befunde gesichert. Nach den NMR-Spektren liegt nur eines der sechs möglichen Stereoisomeren (unter der Voraussetzung eingeschränkter Drehbarkeit um die P–P-Bindung) vor. Wenn die Struktur in Lösung mit der im Feststoff übereinstimmt, handelt es sich dabei um die *Z,Z*-konfigurierte Form mit *s-trans*-Anordnung.

Tab. 1. Die wichtigsten Abstände und Winkel in **6**. Standardabweichungen in Klammern

Abstände	[pm]	Winkel	[°]
P1C1	168.4(5)	C1C11	153.9(5)
P1'C1'	169.2(5)	C1'C11'	153.9(5)
P1P1'	217.1(5)	O1Si1	166.0(5)
C1O1	136.4(5)	O1'Si1'	166.1(5)
C1'O1'	134.7(5)		
		C1P1P1'	100.3(4)
		C1'P1'P1	100.7(4)
		P1C1O1	127.1(4)
		P1'C1'O1'	126.7(4)
		P1'C1'C11'	120.7(4)
		O1'C1'C11'	111.6(4)
		O1'C1'Si1'	112.5(4)
		C1O1Si1	138.0(4)
		C1'O1'Si1'	138.7(4)

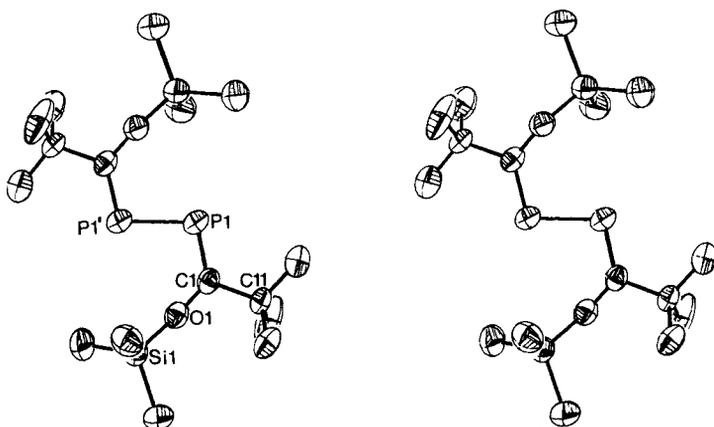


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 ohne H-Atome

Tab. 2. P-P- und P=C-Abstände von Verbindungen mit ähnlichen Strukturelementen

	P-P [pm]	P=C [pm]	Literatur
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{C} \quad \text{C}=\text{P} \quad \text{P}=\text{C} \quad \text{CMe}_3 \\ \text{Me}_3\text{SiO} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{OSiMe}_3 \end{array}$	---	169.5	11)
$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \quad \quad \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C}=\text{P}-\text{Ph} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{P}(\text{Ph})-\text{(Ph)}\text{P} \end{array}$	223	168.6	4)
$\begin{array}{c} \text{P}(\text{Ph})\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{C} \\ \\ \text{N}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{SiMe}_3 \end{array}$	---	170.2	2)
$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \\ \text{N} \quad \quad \quad \text{Ph} \\ / \quad \quad \quad \backslash \\ \text{Ph}-\text{P}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{P} \quad \quad \quad \text{OSiMe}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{Ph} \end{array}$	---	172.1	2)
$\begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \\ \text{P}=\text{C} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$ $\text{(Me}_3\text{C)}_2\text{P}-\text{P}=\text{C}$	223	168	2)
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me}_3\text{C}-\text{C} \quad \quad \quad \text{C}-\text{CMe}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{P} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{Ph} \quad \quad \quad \text{Ph} \end{array}$	221.1	---	12)

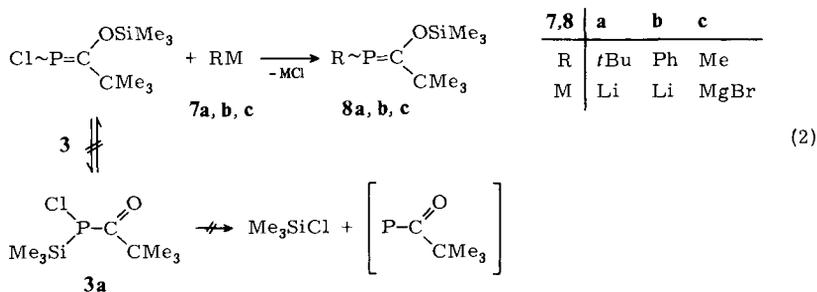
Am Stereobild wird auch deutlich, daß neben der *trans*-Stellung der freien Elektronenpaare auch die Sperrigkeit der Substituenten an C1 und C1' die *s-trans*-Anordnung begünstigt. Im Unterschied zu reinen Carba-1,3-dienen, bei denen die *trans*-Konformeren dann gegenüber den anderen Rotameren bevorzugt sind, wenn die Einfachbindung partiellen Doppelbindungscharakter hat, zeigt **6** kaum Konjugation über die P–P-Bindung. Mit 168.8 ± 0.5 pm für die PC-Doppelbindungen und 217.1 ± 0.5 pm für die P–P-Einfachbindung weichen die Abstände nicht signifikant von den bisher gefundenen Werten von etwa 169 pm²⁾ für die PC-Doppelbindung und der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien von 220 pm¹⁰⁾ für die P–P-Bindung ab.

Auch die Spektren lassen keine Rückschlüsse auf eine Konjugation zu. Die ³¹P-NMR-Verschiebung liegt mit 132 ppm ebenso wie die ¹³C-NMR-Verschiebung der Doppelbindungskohlenstoffatome mit 220 ppm im Erwartungsbereich ähnlicher Moleküle²⁾.

6 ist ein stabiler gelber Feststoff, der unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit monatelang aufbewahrt und ohne Zersetzung mehrere Stunden auf 200 °C erhitzt werden kann. Temperaturabhängige ³¹P-NMR-Spektren zeigen, daß **6** zwischen –130 und +130 °C nicht in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit einem seiner möglichen Stereoisomeren steht.

Struktur und Eigenschaften von **3**

Das gemäß Gl. (1a) fast quantitativ erhältliche Chlorphosphaalken **3** (Integration des ³¹P-NMR-Spektrums) kann im Vakuum unzersetzt destilliert werden. Mit der vorgeschlagenen Struktur stehen die ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren sowie das Fehlen einer C=O-Bande im IR-Spektrum im Einklang. Dies trifft auch für die Substitutionsreaktionen an **3** mit Lithium- bzw. Magnesiumorganylanen zu **8a–c** zu. Eine Abspaltung von Chlortrimethylsilan aus der Ketoform **3a**, die bei Molekülen mit dem Strukturelement –P=C–OSiMe₃ in Betracht zu ziehen ist¹³⁾, konnte nicht beobachtet werden. Dies läßt sich mit der durch das Chloratom herabgesetzten Basizität des Phosphoratoms erklären, wodurch die Rückverschiebung der Trimethylsilylgruppe verhindert wird.



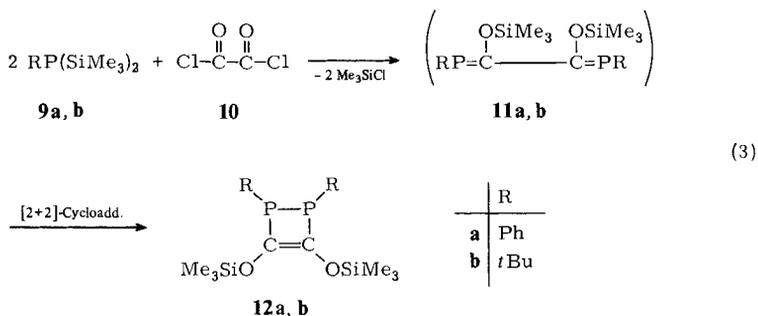
3 liegt nach Aussage aller NMR-Spektren nur in einer von zwei möglichen stereoisomeren Formen vor. Eine zuverlässige Zuordnung läßt sich zur Zeit noch nicht treffen, da die wenigen Röntgenbeugungsuntersuchungen noch nicht sinnvoll mit den spektroskopischen Daten korreliert werden können²⁾.

3 ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die unter Argon mehrere Wochen unzersetzt haltbar ist. Säurespuren katalysieren die Zersetzung zu einem Produkt unbekannter

Struktur. Entgegen den Erfahrungen bei der Chlorierung von Silylphosphanen mit Hexachlorethan (**2**)⁶ ließ sich **3** bisher nicht durch Spaltung von **6** mit **2** darstellen.

1,4-Diphospha-1,3-butadiene

Bei Versuchen, offenkettige 1,4-Diphosphabutadiene **11a, b** durch Reaktion der Organylbis(trimethylsilyl)phosphane **9a, b** mit Oxalylchlorid (**10**) darzustellen (Gl. 3)¹⁴, läßt sich die zweifache Chlortrimethylsilan-Abspaltung und auch die 1,3-Verschiebung der beiden Trimethylsilylgruppen zwar beobachten, die ³¹P-NMR-Signale der Produkte bei -31.5 und -18.5 ppm schließen das Vorliegen von zweifach koordinierten P-Atomen aber eindeutig aus. Zusammen mit den IR-spektroskopischen Daten weisen sie die Verbindungen als Diphosphacyclobutene **12a, b** aus, von denen jeweils nur eine der beiden möglichen stereoisomeren Formen gebildet wird.



Tab. 3. Strukturrelevante spektroskopische Daten von **12a, b**. Aufnahmebedingungen im exp. Teil

12	³¹ P{ ¹ H}-NMR [ppm]	¹³ C{ ¹ H}-NMR [ppm]		IR (C=C) [cm ⁻¹]
		Si-C	P-C=C	
a	-31.5	1.0 (s)	135.7 (pt) $J_{\text{PC}} + J_{\text{PPC}} = 37.1$ Hz	1605
b	-18.5	0.6 (s)	134.7 (pt) $J_{\text{PC}} + J_{\text{PPC}} = 18.5$ Hz	1600

1,3-Diphosphabutadiene

Für die Synthese der 1,3-Diphosphabutadiene sollten Phosphan-substituierte Phosphaalkene, wie wir sie durch Reaktionen von Organylbis(trimethylsilyl)phosphanen mit Phosgen und Isocyaniddichloriden erhalten haben^{2,15}, geeignet sein. Mit Säurechloriden sollten sich aus den Phosphaalkenen **15a, b** 1,3-Diphosphabutadiene gewinnen lassen.

Da die Umsetzung von **14a, b** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (**13**) nicht zu den gewünschten Verbindungen **15a, b** führte¹⁶, setzten wir das Phosphan **1** in seiner Keto- (**1a**)¹⁷ und Enolform mit **14a, b** um. Dabei wurden in beiden Fällen gleiche und einheitliche Stoffe erhalten. Eingehende spektroskopische Untersuchungen (u.a. Tripelresonanzexperimente) ergaben zusammen mit einer Röntgenstrukturanalyse für **17a**, daß es sich bei den Reaktionsprodukten nicht um die Phosphadiene **16a, b**, sondern um die Diphosphacyclobutene **17a, b** handelt.

Das Stereobild zeigt **17a** in Form eines der beiden möglichen Stereoisomeren. Es ist die allein vorliegende Form, da die in Lösung aufgenommenen NMR-Spektren **17a, b** als sterisch einheitlich ausweisen.

Temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren ergaben, daß **17a, b** zwischen -100 und $+130^\circ\text{C}$ nicht im Gleichgewicht mit dem anderen Stereoisomeren stehen. Daher ist die Annahme, daß **17a** in Lösung die gleiche Struktur wie im festen Zustand besitzt, gerechtfertigt. Der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen P2C1P1 und C2P1C1 beträgt 7.5° .

Eine spektroskopische Besonderheit zeigt **17b** in Form einer über sechs Bindungen gehenden ^{19}F - ^{31}P -Kopplung von $^6J = 11.8$ Hz mit dem dreifach koordinierten Phosphor P2 (Indizierung des Ringgerüsts wie bei **17a**). Der gleich weit entfernte Phosphor P1 zeigt auch bei Hochauflösung keine Kopplung. Dies und die teilweise aus dem Rahmen fallenden ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten, deren Zuordnung durch Tripelresonanzexperimente an **17a** erfolgte und die für **17b** übernommen wurde, sind sicher auf die stark fixierte Ringstruktur zurückzuführen, da man nicht mehr durch freie Rotation gemittelte Kopplungen beobachtet. Die Diphosphacyclobutene **17a, b** sind die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse, bei denen die PC-Doppelbindung in ein gespanntes viergliedriges Ringsystem eingebaut ist. Um so erstaunlicher ist ihre spontane fast quantitative Bildung (Integration des ^{31}P -NMR-Spektrums). Beide sind leuchtend gelbe kristalline Feststoffe, die unter Argonatmosphäre monatlang keine Zersetzung zeigen. **17a** ist gegen feuchte Luft wesentlich empfindlicher als **17b**.

Diskussion

Das 2,3-Diphosphabutadien **6** liegt zwar in der *s-trans*-Konformation vor (Torsionswinkel um die P–P-Bindung 180°), welche auch die stabilste Konformation von 1,3-Butadienen besonders dieses Substitutionsgrades ist, jedoch wird hier die Drehbarkeit um die Achse der P–P-Einfachbindung schon von den freien Elektronenpaaren der Phosphoratome eingeschränkt. Die Geometrie des Moleküls würde zwar die Wechselwirkung der beiden p_π -Orbitale über die P–P-Einfachbindung zulassen, ob aber die Konjugation einen möglicherweise geringen Beitrag zur Stabilisierung des Moleküls leistet, kann anhand der Abstände nur schwer entschieden werden. Zwar liegt der P–P-Abstand mit 217.1 ± 0.5 pm an der unteren Grenze des Streubereichs bekannter P–P-Einfachbindungen^{10b)}, jedoch weisen die beiden P=C-Doppelbindungen mit 168.8 ± 0.5 pm Werte auf, die mit den Werten eines Moleküls mit ähnlich strukturierteren P=C-Doppelbindungen übereinstimmen¹¹⁾, wobei das Material an Strukturdaten über die P=C-Doppelbindung bisher noch sehr begrenzt ist. Analoge Reaktionen zu 1,3-Butadienen (Diels-Alder, Cyclisierung) konnten wir mit **6** bisher noch nicht durchführen. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß **6** von -130 bis $+130^\circ\text{C}$ in der *s-trans*-Form vorliegt, die genannten Reaktionen aber die *s-cis*-Orientierung des Moleküls erfordern.

Die Bildung der Diphosphacyclobutene **12a, b** und **17a, b** überrascht nur auf den ersten Blick. Ziel der Umsetzungen war die Darstellung der offenkettigen Diphosphabutadiene **11a, b** und **16a, b**; jedoch ist aus der Kohlenstoffchemie bekannt, daß Butadiene sich thermisch durch electrocyclische Reaktionen in Cyclobutene umwandeln las-

sen. Diese Reaktionen verlaufen immer dann streng stereospezifisch, wenn sie konzentriert ablaufen.

Auch die Bildung der Diphosphacyclobutene **12a, b** und **17a, b** ist unserer Meinung nach am besten durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition der intermediären Phosphabutadiene **11a, b** und **16a, b** zu erklären, obwohl es uns bisher nicht gelang, diese spektroskopisch nachzuweisen oder durch Zugabe von Dienophilen zum Reaktionsgemisch abzufangen. Dies wird durch die Beobachtung erklärt, daß in fast allen bisher untersuchten Fällen die 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe erst bei $-10-0^{\circ}\text{C}$ einsetzt, die Cyclisierung aber möglicherweise sehr viel geringere Temperaturen benötigt und bei -10°C schon mit einer Geschwindigkeit abläuft, die keine beobachtbaren stationären Konzentrationen an **11a, b** und **16a** mehr zuläßt. Augenfällige Parallelen zur Chemie reiner Kohlenstoffgerüste zeigt die Stereochemie der Diphosphacyclobutenbildung: es entsteht jeweils nur eines der beiden möglichen Stereoisomeren in fast quantitativer Ausbeute (Integration des ^{31}P -NMR-Spektrums). Dies könnte durch entsprechende Orientierung in einer bisher unbekanntem Zwischenstufe erfolgen und durch die Raumbeanspruchung der Substituenten gesteuert sein. Im Falle der 1,3-Diphosphacyclobutene **17a, b** zeigen Stereobetrachtungen jedoch, daß das entsprechende andere Stereoisomere trotz der voluminösen Reste möglich sein sollte. Im Falle der 3,4-Diphosphacyclobutene **12a, b** zeigte sich, daß eine bei hohen Temperaturen synthetisierte Verbindung, die sich von **12a** nur durch die beiden Substituenten der beiden Ringkohlenstoffatome unterscheidet, bei Raumtemperatur als Stereoisomerenpaar vorliegt¹⁸⁾.

Die Gesamtheit der bisherigen Ergebnisse (sterisch einheitliche Cope-Umlagerungen^{3,4)}, Diels-Alder-Reaktionen⁵⁾ und intramolekulare Cycloadditionen) spricht für die Möglichkeit der Beteiligung von $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungen an pericyclischen Reaktionen, so daß möglicherweise auch die hier beschriebenen Cyclisierungen einen konzentrierten electrocyclischen Verlauf nehmen. Die Möglichkeit von Cycloreversionen der Vierringe wird zur Zeit noch untersucht.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeitsoperationen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Phosphaalken **17**¹⁷⁾, Silylphosphane **9a**¹⁹⁾ und **9b**¹⁷⁾, Isocyaniddichlorid **14b**²⁰⁾ und MeMgBr (**7c**)²¹⁾ wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. Die Metallalkyle **7a, b** wurden in Form handelsüblicher Lösungen verwendet. – NMR-Spektren: ^{31}P -NMR: Varian CFT 20, FT 80A, 32.4 MHz, H_3PO_4 ext., ^{13}C -NMR: Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int., ^1H -NMR: Bruker WH 90, Varian EM 390, 90.0 MHz, TMS int., einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

Chlor[2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]phosphan (3): Zu einer siedenden Lösung von 7.9 g (30 mmol) **1** in 20 ml Toluol werden innerhalb von 1 h unter Rühren 7.1 g (30 mmol) **2**, gelöst in 35 ml Toluol, getropft. Nach weiteren 1.5 h Kochen unter Rückfluß werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Reaktionsprodukte bei 25°C und 15 Torr abgezogen. Das zurückbleibende blaßgelbe Öl wird i. Vak. über eine 30-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Ausb. 4.4 g (65%), Sdp. $42^{\circ}\text{C}/0.4$ Torr. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 182.3$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.3$ (s, SiC), 28.2 (d, $J_{\text{P}=\text{CC}} = 16.1$ Hz, CCH_3), 42.5 (d, $J_{\text{P}=\text{CC}} = 27.8$ Hz, CCH_3), 219.0

(d, $J_{P=C} = 98.9$ Hz, =C). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.3$ (s, SiCH_3), 1.06 (d, $J_{PH} = 3.6$ Hz, CCH_3).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClO}_2\text{PSi}$ (224.7) Ber. C 42.75 H 8.07

Gef. C 43.70 H 8.09 Molmasse 224 und 226 (MS)

1,2-Bis[2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]diphosphan (6)

a) Zu einer siedenden Lösung von 17.3 g (66 mmol) **1** in 40 ml Toluol werden unter Rühren innerhalb von 1.5 h 15.63 g (66 mmol) **2** in 100 ml Toluol getropft. Anschließend wird weitere 3 h unter Rückfluß gekocht, dann werden alle flüchtigen Anteile bei 25°C und 15 Torr abgezogen. Zum verbleibenden Rohprodukt **3** werden weitere 17.3 g (66 mmol) **1** ohne Lösungsmittel gegeben, und das Reaktionsgefäß wird über ein kurzes Glasrohr mit einer gekühlten Vorlage verbunden. Dann wird 18 h bei 150°C gerührt, wobei das gebildete Chlortrimethylsilan in die Vorlage destilliert. Nach dem Abkühlen wird der Kristallbrei mit 35 ml *n*-Pentan gerührt. Dabei fällt **6** als gelber Niederschlag aus. Nach Abfiltrieren über eine geschlossene Fritte wird mit wenig *n*-Pentan (–20°C) nachgewaschen. Aus dem Filtrat läßt sich durch Einengen und Abkühlen weiteres **6** gewinnen. Ausb. 18.7 g (75%), Schmp. 88°C.

b) Zu einer Lösung von 3.0 g (8.5 mmol) **4** in 15 ml *n*-Pentan wird bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 20 min eine Lösung von 2.05 g (17.0 mmol) **5** in 15 ml *n*-Pentan getropft. Nach 12 h Rühren und Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemp. werden bei 10^{-3} Torr alle flüchtigen Anteile entfernt (1 h). Der Rückstand wird aus *n*-Pentan (36°C, –20°C) umkristallisiert, über eine geschlossene Fritte abfiltriert und mit wenig kaltem *n*-Pentan nachgewaschen. Wiederholtes Einengen und Abkühlen der Mutterlauge ergibt weiteres **6**. Ausb. 1.28 g (40%), Schmp. 88°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 132.2$ (s, P–P). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.63$ (pt, $J_{P=\text{COSiC}} + J_{PP=\text{COSiC}} = 8.8$ Hz, SiC), 29.6 (pt, $J_{P=\text{CCC}} + J_{PP=\text{CCC}} = 13.9$ Hz, CCH_3), 44.7 (pt, $J_{P=\text{CC}} + J_{PP=\text{CC}} = 26.4$ Hz, =CC), 220.3 (dd, $J_{P=C} = 70.2$, $J_{PP=C} = 69.0$ Hz, =C). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.44$ (pt, $J_{PH} + J_{PPH} = 2.4$ Hz, SiCH_3), 1.27 (pt, $J_{PH} + J_{PPH} = 2.1$ Hz, CCH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (378.6) Ber. C 50.76 H 9.59 P 16.36 Si 14.84

Gef. C 50.01 H 9.50 P 16.30 Si 14.50 Molmasse 378 (MS)

*Röntgenstrukturanalyse von 6**: Geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemp. gesättigten Lösung von **6** in *n*-Pentan gewonnen. $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 907.2(2)$ pm, $b = 1285.6(3)$ pm, $c = 1680.3(4)$ pm, $\alpha = 72.162^\circ(18)$, $\beta = 85.034^\circ(20)$, $\gamma = 71.209^\circ(20)$. Zellvolumen $1765.9(8) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 3$ (!). Daraus berechnet sich eine Dichte von 1.07 g/cm³.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 6151 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- K_α , Graphitmonochromator). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 2866 Strukturaktoren mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome konstant gehalten. Der *R*-Wert konvergierte bei Verfeinerung von 352 Parametern gegen 0.078 ($R_w = 0.053$). Es wurden Atomformfaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **6** und **17a** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50274, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von **6**.
Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z	U		x	y	z	U
P 1	.71417(20)	.18363(14)	.05000(10)	C 12'	1.08565(64)	.23471(60)	-.20544(40)	.1128(43)	
P 1'	.77190(20)	.31929(14)	-.04812(10)	C 13	.40996(61)	.26911(61)	.21283(41)	.1166(42)	
O 1	.62895(35)	.36409(26)	.11575(19)	C 13'	.91287(88)	.42982(53)	-.20366(40)	.1095(46)	
O 1'	.86521(37)	.13896(27)	-.11301(19)	C 14	.67458(72)	.18422(52)	.27734(32)	.0831(38)	
Si 1	.74289(18)	.43869(13)	.12420(10)	C 14'	.82539(74)	.31827(54)	-.27565(33)	.0916(38)	
Si 1'	.75750(20)	.06165(14)	-.12468(10)	CT 1	.94726(57)	.34510(47)	.13650(37)	.0717(33)	
C 1	.64253(54)	.25303(42)	.12206(30)	.0453(26)	CT 1'	.83982(78)	.00568(52)	-.21393(36)	.0909(40)
C 1'	.84895(56)	.24928(42)	-.11982(31)	.0477(27)	CT 2	.67701(76)	.49110(49)	.21746(35)	.0856(38)
C 11	.57441(58)	.19495(43)	.20434(30)	.0522(28)	CT Z	.55369(59)	.15587(49)	-.14558(38)	.0809(36)
C 11'	.91888(59)	.30873(43)	-.20094(30)	.0533(28)	CT 3	.71082(69)	.56476(44)	.03135(34)	.0768(34)
C 12	.57732(85)	.07536(50)	.20905(38)	.1018(43)	CT 3'	.78076(73)	-.06092(45)	-.02981(33)	.0808(35)

Anisotrope Temperaturfaktoren

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P 1	.0779(13)	.0635(12)	.0461(11)	-.0235(10)	.0161(10)	-.0276(10)
P 1'	.0815(13)	.0630(12)	.0503(12)	-.0262(10)	.0177(10)	-.0292(10)
O 1	.0490(23)	.0533(23)	.0495(24)	-.0139(20)	.0066(19)	-.0138(19)
O 1'	.0605(25)	.0502(23)	.0490(24)	-.0167(20)	.0053(19)	-.0154(21)
Si 1	.0550(11)	.0486(11)	.0496(11)	-.0135(09)	.0052(09)	-.0174(09)
Si 1'	.0629(12)	.0513(11)	.0554(12)	-.0203(09)	.0064(09)	-.0168(09)

Umsetzung von **3** mit Metallalkylen **7a** – **c**: Da sich **8a** – **c** besser durch Reaktion von **5** mit entsprechend substituierten Bis(trimethylsilyl)phosphanen darstellen lassen²²⁾, wurden die Reaktionen nicht in präparativem Maßstab durchgeführt. Zu einer Lösung von 1.0 g (4.5 mmol) **3** im gleichen Lösungsmittel (3 ml) wie das entsprechende Metallalkyl wurde unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 15 min eine Lösung mit 4.5 mmol **7a** – **c** getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurden **8a** – **c** im Rückstand NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Proben²²⁾ identifiziert. Die Umsetzungen verlaufen nach NMR-Beobachtungen fast quantitativ.

1,2-Diphenyl-3,4-bis(trimethylsilyloxy)-1,2-diphospheten (12a) und 1,2-Bis(1,1-dimethylethyl)-3,4-bis(trimethylsilyloxy)-1,2-diphospheten (12b): Zu einer Lösung von 25.4 g (23.4 g) (0.10 mol) **9a** (**9b**) in 125 ml *n*-Pentan werden unter Rühren bei –15 °C (–30 °C) innerhalb von 2 h 6.35 g (0.050 mol) Oxalylchlorid (**10**) in 75 ml *n*-Pentan getropft. Man läßt unter Rühren aufwärmen, zieht bei Raumtemp. das Lösungsmittel ab und rührt zur Entfernung der letzten flüchtigen Anteile 2 h bei 10^{–3} Torr. Man erhält so spektroskopisch reines **12a** (**12b**). Zur Kristallisation wird **12a**, **b** bei 40 °C in wenig Acetonitril gelöst und die Lösung sehr langsam auf –30 °C abgekühlt. Dabei kristallisiert **12a**, **b** aus und wird über eine geschlossene Fritte abfiltriert. Einengen des Filtrats und mehrfache Wiederholung des Abkühlvorganges ergibt weiteres **12a**, **b**.

12a: Ausb. 17.8 g (85%), Schmp. 54 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆H₆/C₆D₆): δ = –31.5 (s, P–P). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 1.0 (s, SiC), 126.4 – 137.2 (m, Aromaten-C), 135.7 (pt, J_{PC} + J_{PPC} = 37.1 Hz). – IR (Film): 1605 cm^{–1} (C=C).

C₂₀H₂₈O₂P₂Si₂ (418.6) Ber. C 57.39 H 6.74

Gef. C 56.26 H 6.98 Molmasse 415 (Kryoskop. in Benzol), 418 (MS)

12b: Ausb. 17.9 g (95%), Schmp. 44 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆H₆/C₆D₆): δ = –18.5 (s, P–P). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 0.6 (s, SiC), 29.0 (pt, J_{PCC} + J_{PPCC} = 18.7 Hz, CH₃), 29.4 (pt, J_{PC} +

$J_{\text{PPC}} = 25.8$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$, 134.7 (pt, $J_{\text{PC}} + J_{\text{PPC}} = 18.5$ Hz, $C=C$). – IR (Film): 1600 cm^{-1} ($C=C$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (378.6) Ber. C 50.76 H 9.58 O 8.45 P 16.36 Si 14.84

Gef. C 49.40 H 9.43 O 8.29 P 16.50 Si 15.20 Molmasse 378 (MS)

Die zu geringen Kohlenstoffanalysenwerte werden nicht durch Verunreinigungen verursacht. Die Summe der Analysenwerte für **12b** beträgt 98.82%. Eine Fremdelementbestimmung ergab einen Chlorgehalt $<0.2\%$ für **12a, b**.

1-[2-(1,1-Dimethylethyl)-2,4-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-diphosphet-1(2H)-yl]-2,2-dimethyl-1-propanon (17a): Zu einer Lösung von 26.2 g (0.10 mol) **1** in 180 ml *n*-Pentan wird bei 30°C unter Rühren innerhalb von 2.5 h eine Lösung von 4.95 g (0.050 mol) Phosgen (**14a**) in 40 ml Toluol getropft. Nach weiteren 2 h Rühren bei 30°C und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert. **17a** kristallisiert in der Vorlage. Ausb. 15.2 g (75%), Sdp. $88^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, Schmp. 49°C . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 104.1$ (d, $J_{\text{PCP}} = 16.2$ Hz, P – C – P), 279.1 (d, $J_{\text{PCP}} = 16.2$ Hz, P = C). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) (Atom-Bezifferung wie in Abb. 2): $\delta = -0.4$ (dd, $J_{\text{P1COSiC}} = 3.7$, $J_{\text{P2COSiC}} = 0.4$ Hz, Si2C), 3.4 (dd, $J_{\text{P1COSiC}} = 3.7$, $J_{\text{P2COSiC}} = 0.7$ Hz, Si1C), 26.4 (d, $J_{\text{P2CCC}} = 3.4$ Hz, C3CCH₃), 26.9 (dd, $J_{\text{P1CCC}} = 4.8$ Hz, $J_{\text{P2CCC}} = 8.5$ Hz, C2CCH₃), 40.7 (dd, $J_{\text{P1CC}} = 9.8$, $J_{\text{P2CC}} = 14.5$ Hz, C2C), 48.4 (dd, $J_{\text{P1CC}} = 0.9$ Hz, $J_{\text{P2CC}} = 26.4$ Hz, C3C), 79.9 (dd, $J_{\text{P1C}} = 27.2$, $J_{\text{P2C}} = 1.3$ Hz, C2), 220.8 (dd, $J_{\text{P1PC}} = 11.3$, $J_{\text{P2C}} = 76.6$ Hz, C3), 223.2 (dd, $J_{\text{P1C}} = 53.2$, $J_{\text{P2C}} = 11.6$ Hz, C1). – IR (C_2Cl_4): 1653 cm^{-1} ($C=O$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2\text{Si}_2$ (406.6) Ber. C 50.22 H 8.92 P 15.23 Si 13.81

Gef. C 50.21 H 9.03 P 15.80 Si 14.00 Molmasse 406 (MS)

*Röntgenstrukturanalyse von 17a**: Geeignete Kristalle entstehen bei der Kristallisation des destillierten Produkts. $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}_2\text{Si}_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pca2_1$

Tab. 6. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von **17a**.
Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z	U	x	y	z	U
P 1	-.04194 (07)	.55456 (21)	.28602 (10)	C 22	.05139 (33)	.39813 (98)	.16079 (30)	.1520 (50)
P 2	-.04413 (06)	.31801 (13)	.34933 (08)	C 23	.09906 (33)	.62761 (66)	.22441 (40)	.1300 (44)
C 1	-.07989 (26)	.41803 (64)	.28998 (20)	C 41	.02608 (25)	.51294 (67)	.40930 (35)	.0786 (32)
C 2	.00737 (25)	.45510 (64)	.34058 (32)	C 42	.05851 (33)	.41779 (74)	.45040 (33)	.1107 (44)
O 1	-.12957 (17)	.38831 (39)	.26593 (21)	C 43	-.02437 (29)	.56340 (80)	.44545 (34)	.1379 (44)
Si 1	-.16327 (07)	.45447 (21)	.19935 (09)	C 44	.06111 (28)	.63399 (70)	.39281 (37)	.1174 (40)
C 11	-.11712 (23)	.44394 (94)	.12771 (31)	C 3	-.01844 (24)	.18847 (67)	.28917 (32)	.0635 (29)
C 12	-.18109 (32)	.62322 (67)	.21748 (33)	O 3	-.03346 (18)	.19479 (45)	.23147 (24)	.0871 (21)
C 13	-.22585 (28)	.35091 (76)	.19227 (44)	C 31	.01272 (23)	.07315 (55)	.31688 (27)	.0613 (25)
O 2	.05626 (15)	.41541 (35)	.30563 (19)	C 32	.04734 (28)	.01462 (69)	.26727 (32)	.1169 (40)
Si 2	.08839 (08)	.45483 (23)	.23580 (10)	C 33	-.02947 (31)	-.02675 (71)	.33099 (45)	.1412 (48)
C 21	.15500 (25)	.37212 (81)	.24538 (38)	C 34	.04961 (26)	.11028 (71)	.37306 (32)	.0922 (34)

Anisotrope Temperaturfaktoren						
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P 1	.0620 (13)	.0635 (16)	.0854 (15)	.0173 (13)	-.0021 (11)	.0109 (13)
P 2	.0476 (10)	.0793 (14)	.0521 (10)	.0143 (11)	-.0019 (09)	.0048 (11)
O 1	.0420 (28)	.0817 (39)	.0941 (35)	.0436 (29)	-.0126 (26)	.0047 (27)
Si 1	.0529 (13)	.0821 (17)	.0674 (13)	.0107 (13)	-.0020 (11)	.0131 (14)
O 2	.0455 (26)	.0502 (33)	.0643 (30)	.0014 (25)	-.0022 (24)	.0003 (24)
Si 2	.0560 (13)	.1026 (20)	.0703 (14)	.0142 (15)	.0083 (11)	-.0058 (15)
O 3	.1078 (38)	.0800 (38)	.0736 (35)	-.0079 (33)	-.0358 (31)	.0114 (34)

*) Siehe Fußnote S. 946.

mit den Gitterkonstanten $a = 2420.5(5)$ pm, $b = 1028.0(1)$ pm, $c = 1996.8(4)$ pm. Zellvolumen $4696.4 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$ (2 Moleküle in der asymmetrischen Einheit). Daraus berechnet sich eine Dichte von 1.09 g/cm³.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 4523 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- K_α , Graphitmonochromator). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 3741 Strukturfaktoren mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Absorptions- und Extinktionskorrekturen wurden nicht vorgenommen. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome konstant gehalten. Der R -Wert konvergierte bei Verfeinerung von 505 Parametern gegen 0.060 ($R_w = 0.042$). Es wurden Atomformfaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

1-[2-(1,1-Dimethylethyl)-4-[[2-(trifluormethyl)phenyl](trimethylsilyl)amino]-2-(trimethylsilyloxy)-1,3-diphosphet-1(2H)-yl]-2,2-dimethyl-1-propanon (**17b**): 26.2 g (0.10 mol) **1** und 12.1 g (0.050 mol) **14b** werden 24 h bei Raumtemp. in Substanz gerührt. Nach Zugabe von 30 ml *n*-Pentan und Abkühlen auf -20°C wird der gelbe Niederschlag von **17b** über eine geschlossene Fritte abgesaugt und mit wenig *n*-Pentan (-30°C) nachgewaschen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch wiederholtes Einengen und Abkühlen weiteres **17b** gewinnen. Ausb. 22 g (80%), Schmp. 110°C . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$) (Atom-Numerierung wie in Abb. 2): $\delta = 104.5$ (dq, $J_{\text{PCP}} = 16.9$, $J_{\text{FP2}} = 11.8$ Hz, P2), 240.8 (d, $J_{\text{PCP}} = 16.9$ Hz, P1). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.9$ (d, $J_{\text{P1COSiC}} = 7.3$ Hz, Si2C), 3.6 (dd, $J_{\text{P1COSiC}} = 4.4$, $J_{\text{P2COSiC}} = 0.6$ Hz, Si1C), 26.2 (d, $J_{\text{P2CCC}} = 5.1$ Hz, C3CCH₃), 26.9 (dd, $J_{\text{P1CCC}} = 4.8$, $J_{\text{P2CCC}} = 8.4$ Hz, C2CCH₃), 41.3 (dd, $J_{\text{P1CC}} = 9.5$, $J_{\text{P2CC}} = 14.6$ Hz, C2C), 48.5 (dd, $J_{\text{P1CC}} = 0.9$, $J_{\text{P2CC}} = 29.3$ Hz, C3C), 76.3 (dd, $J_{\text{P1C}} = 27.3$, $J_{\text{P2C}} = 1.8$ Hz, C2), 123.9 (q, $J_{\text{FC}} = 275$ Hz, CF₃), 126.5–133.3 (m, Phenyl-C), 206.7 (dd, $J_{\text{P1C}} = 52.4$, $J_{\text{P2C}} = 12.8$ Hz, C1), 223.0 (dd, $J_{\text{P1CPC}} = 11.3$, $J_{\text{P2C}} = 71.4$ Hz, C3). – IR (C_2Cl_4): 1659 cm⁻¹ (C=O).

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{NO}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (549.7) Ber. C 52.44 H 7.33

Gef. C 52.71 H 7.24 Molmasse 549 (MS)

Umsetzung der Ketoform 1a mit 14a, b: **1a** wurde bei -30°C in *n*-Pentan aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid²³) und **5** hergestellt¹⁷). Bei -30°C wurde unter Rühren innerhalb von 0.5 h eine stöchiometrische Menge **14a, b** in der sechsfachen Menge *n*-Pentan zugetropft und anschließend bei -15°C gerührt. Nach 5 h hatte **14a** quantitativ zu **17a** reagiert. **14b** reagierte auch nach 24 h nicht. Die Identifizierung der Produkte erfolgte NMR-spektroskopisch.

- 1) 16. Mittel.: R. Appel, M. Huppertz und A. Westerhaus, Chem. Ber. **116**, 114 (1983).
- 2) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
- 3) R. Appel, V. Barth, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **91**, 936 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 873 (1979).
- 4) R. Appel, V. Barth und M. Halstenberg, Chem. Ber. **115**, 1617 (1982).
- 5) R. Appel, S. Korte, M. Halstenberg und F. Knoch, Chem. Ber. **115**, 3610 (1982).
- 6) R. Appel, K. Geisler und H. F. Schöler, Chem. Ber. **110**, 376 (1977).
- 7) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. **430**, 66 (1977).
- 8) G. Fritz und W. Hölderich, Naturwissenschaften **62**, 573 (1975).
- 9) H. Schumann und R. Fischer, J. Organomet. Chem. **88**, C13 (1975).
- 10) ^{10a}) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 218, Verlag Chemie, Weinheim 1973. – ^{10b}) D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974.

- 11) G. Becker und O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 53 (1978).
- 12) G. Becker, O. Mundt und M. Rössler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 55 (1980).
- 13) G. Becker, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 121 (1978).
- 14) R. Appel und V. Barth, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1923.
- 15) R. Appel und V. Barth, *Angew. Chem.* **91**, 497 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 469 (1979).
- 16) V. Barth, Dissertation, Univ. Bonn 1983.
- 17) G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 42 (1978).
- 18) R. Zimmermann, Diplom-Arbeit, Univ. Bonn 1980.
- 19) R. Appel und K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **112**, 61 (1976).
- 20) E. Kühle, E. Anders und G. Zumach, *Angew. Chem.* **79**, 663 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 649 (1967).
- 21) J. Colange und R. Marey, *Org. Synth., Coll. Vol.* **IV**, 601 (1963).
- 22) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 242 (1976).
- 23) G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **442**, 104 (1976).

[197/82]