

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 2 · SEITE 427 – 862

Dieses Heft wurde am 3. Februar 1984 ausgegeben.

Übergangsmetallketen-Verbindungen, XIV¹⁾

Phosphino- und Arsinoketene – neuartige Liganden in Übergangsmetallkomplexen

*Mathias Wolfgruber, Werner Sieber und Fritz R. Kreißl**

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 19. April 1983

Die Synthese phosphor- und arsensubstituierter Ketene und deren Stabilisierung als neuartige Liganden in Übergangsmetallkomplexen (**2a–5b**) gelang durch Umsetzung von η^2 -Ketenylkomplexen η^5 -C₅H₅(CO)[P(CH₃)₃]W[η^2 -C(R)CO] (**1a, 1b**) mit Alkyl- oder Arylhalogenphosphanen bzw. -arsanen. Diese Additions-Umlagerungsreaktionen verlaufen zumindest im Fall der phosphorsubstituierten Vertreter über isolierbare Zwischenstufen, in welchen die Phosphinoketene als η^3 -Liganden fungieren.

Transition Metal Ketene Compounds, XIV¹⁾

Phosphino- and Arsinoketenes – Novel Ligands in Transition Metal Complexes

The first synthesis of phosphorus and arsenic substituted ketenes and its stabilization as novel ligands in transition metal complexes (**2a–5b**) succeeded on reacting η^2 -ketenyl complexes η^5 -C₅H₅(CO)[P(CH₃)₃]W[η^2 -C(R)CO] (**1a, 1b**) with alkyl- or arylhalogenphosphanes and -arsanes. This addition-rearrangement reaction proceeds at least in case of the phosphorus substituted representatives *via* isolable intermediates, where the phosphinoketenes act as η^3 -ligands.

Ihren vielfältigen Bindungs- und Reaktionsmöglichkeiten verdankt die Keteneinheit zunehmendes Interesse in der metallorganischen Chemie. Komplexe mit π -gebundenem Ketenliganden wurden bereits von einer ansehnlichen Anzahl von Übergangsmetallen dargestellt^{2a–g)}. Das Kumulensystem $\text{>C}=\text{C}=\text{O}$ kann in übergangsmetallsubstituierten

Chem. Ber. **117**, 427 – 433 (1984)

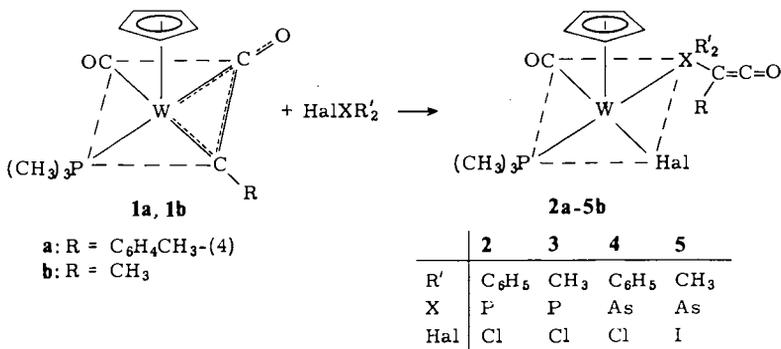
© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984

0009 – 2940/84/0202 – 0427 \$ 02.50/0

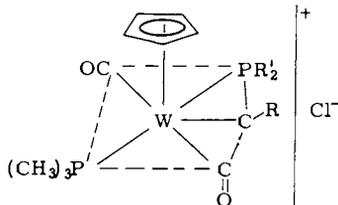
Ketenen^{3a-e)} auch über eine σ -Bindung an das Metall fixiert vorliegen. Darüber hinaus findet man bei η^2 -Ketenylkomplexen eine formale Kombination beider Bindungsarten^{3b,c,4)}. Mit der Synthese phosphor- und arsensubstituierter Ketene⁵⁾ kommt nun als weitere Möglichkeit die Bindung über das Heteroatom hinzu. Die in der Koordinationssphäre von Wolfram gebildeten Phosphino- und Arsinoketene stellen unseres Wissens neben einigen wenigen Phthalimidoketenen^{6,7)} die bislang einzigen Beispiele für die Bindung eines Elementes der V. Hauptgruppe an den terminalen Ketenkohlenstoff dar. Dies scheint bemerkenswert, da eine Vielzahl von Ketenen beschrieben ist, welche Heteroatome aus den benachbarten Gruppen IV (Si, Ge, Sn)⁸⁻¹⁰⁾, VI (O, S)^{11,12)} oder VII (F, Cl, Br)^{13,14)} tragen. Phosphoranylidenketene $R_3P=C=C=O$ ¹⁵⁾ und deren Metallkomplexe¹⁶⁾ sind dagegen den Yliden zuzurechnen.

Präparative Ergebnisse

In der Abspaltung der Ketenfunktion aus η^2 -Ketenylkomplexen η^5 -C₅H₅(CO)[P(CH₃)₃]-W[η^2 -C(R)CO] (**1a**, **1b**) mittels halogenhaltiger Verbindungen wie Thionylchlorid¹⁷⁾ oder Dichlormethan¹⁸⁾ deutete sich bereits ein Weg zur Darstellung neuartiger Keten-derivate an. In Analogie hierzu führte die Umsetzung mit halogenierten Phosphanen und Arsanen in Dichlormethan bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu den Phosphino- und Arsinoketenkomplexen **2a-5b**.

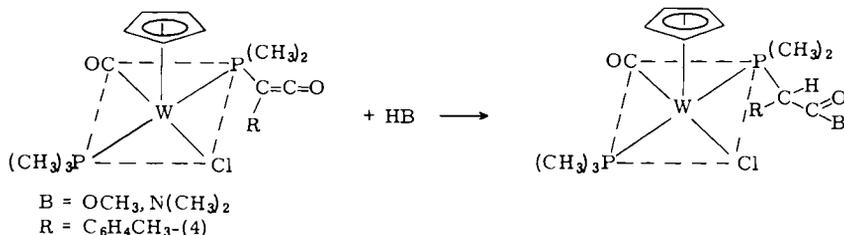


Bei Trockeneistemperatur läßt sich als Zwischenstufe ein ionischer Komplex mit einem neuartigen W-C-P-Dreiringsystem¹⁹⁾ isolieren.



In diesem Wolframaphosphabicyclobutanon-Kation ist die Phosphinoketeneinheit bereits als η^3 -Ligand vorgebildet. Erwärmen auf Raumtemperatur führt unter nucleophilem Angriff des Chlorid-Ions am Metall zum entsprechenden Ketenkomplex.

Die Ketenstruktur wurde für **3a** zusätzlich durch Addition von Methanol (B = OCH₃) und Dimethylamin (B = N(CH₃)₂) abgesichert⁵⁾.



Die diamagnetischen Komplexverbindungen **2a**–**5b** fallen als orangerote bis rotbraune, in Dichlormethan, Ether oder Pentan lösliche Feststoffe an. Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalyse, IR- sowie ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR- und durch Massenspektren gesichert.

Spektroskopische Untersuchungen

Einen ersten Hinweis auf die Struktur der neuartigen Komplexe liefern die IR-Lösungsspektren im νCO -Bereich (Tab. 1). Neben einer intensiven Metallcarbonylschwingung im zu erwartenden Bereich²⁰⁾ enthalten sie die für Ketene charakteristische, sehr intensive und scharfe Absorption um 2100 cm^{-1} (zum Vergleich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 2105 cm^{-1}).

Tab. 1. νCO -Absorptionen der Komplexe **2a**–**5b** in Dichlormethan (cm^{-1})

Verbindung	2a	2b	3a	3b	4b	5a	5b
$\nu\text{C}=\text{C}=\text{O}$	2100	2107	2110	2112	2098	2095	2090
W–CO	1770	1768	1765	1765	1769	1776	1775

In den ^1H -NMR-Spektren (Tab. 2) der Kettenverbindungen **2a**–**5b** finden sich vier bzw. fünf Signale mit den zu erwartenden Intensitäten und Multiplizitäten. Gegenüber den Ausgangsverbindungen (**1a**, **1b**) ist vor allem eine deutliche Abschirmung der Cyclopentadienylprotonen zu verzeichnen, die zwanglos auf den zusätzlichen Donorliganden am Zentralmetall zurückgeführt werden kann. Bei den methylsubstituierten Komplexen **2b**–**5b** erfährt die Keten- CH_3 -Gruppe eine drastische Hochfeldverschiebung um ca. 1 ppm, im Einklang mit der hohen Ladungsdichte am terminalen Ketenkohlenstoffatom.

Tab. 2. ^1H -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 , δ -Werte rel. $\text{CDHCl}_2 = 5.4\text{ ppm}$, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern

Verb.	R'	R	C_5H_5	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$
2a	8.00–7.35 (m)	7.01 (s) 2.35 (s)	5.06 (d; 1.0)	1.68 (d; 9.8)
2b	8.03–7.53 (m)	1.85 (s)	5.18 (d; 2.0)	1.81 (d; 9.0)
3a	1.73 (d; 8.4)	7.18 (s) 2.44 (s)	5.24 (d; 1.0)	1.68 (d; 9.4)
3b	1.77 (d; 8.5)	1.90 (s)	5.28 (d; 1.4)	1.64 (d; 9.2)
4b	7.73–7.35 (m)	1.83 (s)	5.22 (d; 1.6)	1.75 (d; 9.5)
5a	1.89 (d; 3.0)	7.30 (s) 2.47 (s)	5.16 (d; 1.2)	1.92 (d; 9.0)
5b	1.86 (s)	1.86 (s)	5.21 (d; 1.6)	1.87 (d; 9.4)

Tab. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2a**–**5b** in CD_2Cl_2 bei -20°C . Chemische Verschiebungen rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ ppm, Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern

	W – CO	Keten-CO	R/R'	C_3H_5	Keten-C	PCH_3
2a	a)	186.8 (d; 24.4)	136.7 – 125.6;	21.0	a)	16.6 (d; 31.7)
2b	256.7 (dd; 21.0; 19.7)	185.1 (19.6)	134.4 – 127.9;	11.3	63.0 (d; 41.8)	16.3 (d; 33.3)
3a	256.0 (dd; 22.0; 22.0)	184.8 (d; 21.5)	138.5 – 126.1;	16.4 (d; 36.1)	39.2 (d; 39.6)	17.4 (d; 33.2)
3b	256.9 (dd; 20.9; 20.9)	186.8 (d; 20.9)	21.6 14.7; (d; 35.5)	8.3	26.4 (d; 41.7)	16.9 (d; 32.9)
4b	256.6 (d; 21.8)	185.0	136.0 – 129.0;	9.9	20.4	16.7 (d; 35.1)
5a	253.2 (d; 22.0)	182.9	137.9 – 125.6;	15.5	31.3	20.3 (d; 35.4)
5b	253.8 (d; 22.0)	186.3	21.4 14.1 (d; 9.8)	8.6	10.4 (d; 7.8)	20.3 (d; 34.2)

a) Signal wurde nicht eindeutig gefunden.

Tab. 4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2b**–**5b** in CD_2Cl_2 , rel. H_3PO_4 ext., Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern

	2b	3a	3b	4b	5a	5b
$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	-9.09 (51.8) ^a (244.1) ^b	-11.85 (48.8) ^a (261.2) ^b	-11.01 (45.8) ^a (262.5) ^b	-11.47 (271.6) ^b	-23.95 (268.5) ^b	-24.96 (262.5) ^b
PR_2	29.10 (51.8) ^a (256.3) ^b	-2.96 (48.8) ^a (266.1) ^b	-3.14 (45.8) ^a (277.2) ^b			
$T(^{\circ}\text{C})$	-70	30	30	30	-30	-30

a) $^2J(^1\text{P}-^31\text{P})$. – b) $^1J(^{183}\text{W}-^31\text{P})$.

Bei den ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 3) kommt den Signalen beider Ketenkohlenstoffatome eine besondere Bedeutung zu. Diese werden in einem hierfür typischen Verschiebungsbereich gefunden (zum Vergleich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}^1=\text{O}$: $\delta\text{C-1} = 201.3$, $\delta\text{C-2} = 47.0^{21}$). Im Fall der Phosphorketenkomplexe werden diese Signale infolge ^{31}P - ^{13}C -Kernspinwechselwirkung mit $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) \approx 40$ Hz und $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) \approx 20$ Hz in Dubletts aufgespalten. Für die chemische Verschiebung der zentralen Ketenkohlenstoffatome findet sich in dieser Reihe keine signifikante Abhängigkeit von der Art der Substituenten an der Kumuleneinheit. Die Lage des Signals für das terminale Keten-C-Atom zeigt demgegenüber erwartungsgemäß eine deutliche Abhängigkeit von den Gruppen XR'_2 und R. So liegen die Resonanzen der methylsubstituierten Vertreter **2b**–**5b** stets bei höheren Feldstärken als bei den entsprechenden Tolylderivaten **2a**–**5a**. Der Wechsel vom Heteroatom Phosphor zum schwereren Homologen Arsen bewirkt eine zunehmende Abschirmung des terminalen Ketenkohlenstoffatoms. Vergleichbare Effekte wurden auch an Si-, Ge- und Sn-²²) oder Mo- und W-substituierten Ketenen^{3c)} gefunden.

Die protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 4) der Phosphinoketenkomplexe **2b**–**3b** weisen jeweils zwei Dubletts, die der Arsinoketenverbindungen **4b**–**5b** nur ein Singulett für die Trimethylphosphangruppe auf. Die Tatsache, daß alle Signale von Wolframsatelliten begleitet sind, beweist, daß die Koordination der Phosphinoketenliganden über das Phosphoratom an das Zentralmetall erfolgt.

Die Ketenkomplexe **2a**–**5b** zeigen beim elektronenstoßinduzierten Zerfall (Tab. 5) jeweils das Molekülion M^+ . Bevorzugt wird hieraus der intakte Ketenligand unter Bildung des Fragmentions $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W Hal} |^+$ abgespalten. Die weitere Fragmentierung wird durch den Verlust von Kohlenmonoxid eingeleitet und führt zum Bruchstück $\text{C}_5\text{H}_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W Hal} |^+$. Neben den wolframhaltigen Ionen beobachtet man bei allen Komplexen einen intensiven Peak bei der Masse des Ketenliganden. Dessen Auftreten dürfte auf dem thermischen Zerfall der Ketenkomplexe vor der Ionisierung beruhen.

Tab. 5. Massenspektren der Komplexe **2a**–**5b**, EI (70 eV), Ionenquellentemp. 160 °C (m/z , rel. Intensitäten in Klammern)

	2a	2b	3a	3b
M^+	704(2)	628(18)	580(27)	504(75)
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W Hal} ^+$	388(18)	388(100)	388(57)	388(57)
$\text{C}_5\text{H}_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W Hal} ^+$	360(51)	360(37)	360(100)	360(100)
$\text{R}'_2\text{X}(\text{R})\text{C}=\text{C}=\text{O} ^+$	316(25)	240(75)	192(8)	116(16)
	4b	5a	5b	
M^+	672(1)	716(1)	640(7)	
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W Hal} ^+$	388(2)	480(4)	480(23)	
$\text{C}_5\text{H}_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W Hal} ^+$	360(3)	452(5)	452(26)	
$\text{R}'_2\text{X}(\text{R})\text{C}=\text{C}=\text{O} ^+$	284(46)	236(100)	160(38)	

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. G. Alt (Universität Bayreuth) für NMR-Messungen sowie Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 283 B, LiF-Optik. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol PMX 60. – ¹³C-NMR-Spektren: Jeol FX 60 und Jeol FX 90-Q. – ³¹P-NMR-Spektren: Bruker HFX 90. – Massenspektren: Varian MAT 311 A. Die angegebenen Massen beziehen sich auf die Isotope ³⁵Cl und ¹⁸⁴W.

Alle Arbeiten wurden in gereinigter Argonatmosphäre mit getrockneten (Na/K-Legierung, P₄O₁₀) und Ar-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

a) *Carbonylchloro(η⁵-cyclopentadienyl)((diphenylphosphino)(4-methylphenyl)keten)(trimethylphosphan)wolfram (2a)*: Eine Lösung von 0.92 g (1.9 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan versetzt man bei Raumtemp. mit 0.32 ml (1.8 mmol) Chlor(diphenyl)phosphan, wobei die Farbe von Dunkelrot nach Orangerot umschlägt. Aus dieser Lösung wird **2a** mit 100 ml Pentan extrahiert und durch mehrmaliges Waschen mit Pentan bei –40 °C gereinigt. Trocknen i. Hochvak. ergibt **2a** als orangefarbenes Pulver. Ausb. 1.05 g (79%).

C₃₀H₃₁ClO₂P₂W (704.8) Ber. C 51.12 H 4.43

Gef. C 51.18 H 4.50 Molmasse 704 (MS, ³⁵Cl, ¹⁸⁴W)

b) *Carbonylchloro(η⁵-cyclopentadienyl)((diphenylphosphino)methylketen)(trimethylphosphan)wolfram (2b)*: Wie unter a) beschrieben werden 1.2 g (2.45 mmol) **1b** mit 0.42 ml (2.35 mmol) Chlor(diphenyl)phosphan umgesetzt. Die analoge Aufarbeitung ergibt **2b** als orangefarbenes Pulver. Ausb. 1.3 g (84%).

C₂₄H₂₇ClO₂P₂W (628.7) Ber. C 45.85 H 4.33 P 9.85 W 29.24

Gef. C 45.86 H 4.49 P 9.31 W 29.04 Molmasse 628 (MS, ³⁵Cl, ¹⁸⁴W)

c) *Carbonylchloro(η⁵-cyclopentadienyl)((dimethylphosphino)(4-methylphenyl)keten)(trimethylphosphan)wolfram (3a)*: Zu einer Lösung von 1.3 g (2.7 mmol) **1a** in 25 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. 0.3 ml Chlor(dimethyl)phosphan und rührt 1 h. Nach Entfernen überschüssigen Halogenphosphans i. Hochvak. extrahiert man das Rohprodukt mit Ether/Pentan. Die weitere Reinigung durch Umkristallisieren und Trocknen i. Hochvak. ergibt **3a** als rotorangefarbenes Pulver. Ausb. 1.3 g (82%).

C₂₀H₂₇ClO₂P₂W (580.7) Ber. C 41.37 H 4.68

Gef. C 41.67 H 4.84 Molmasse 580 (MS, ³⁵Cl, ¹⁸⁴W)

d) *Carbonylchloro(η⁵-cyclopentadienyl)((dimethylphosphino)methylketen)(trimethylphosphan)wolfram (3b)*: Wie bei c) beschrieben werden 0.8 g (1.96 mmol) **1b** mit 0.21 ml Chlor(dimethyl)phosphan umgesetzt und aufgearbeitet. Rotorangefarbenes Pulver. Ausb. 0.9 g (91%).

C₁₄H₂₃ClO₂P₂W (504.6) Ber. C 33.33 H 4.49

Gef. C 33.64 H 4.70 Molmasse 504 (MS, ³⁵Cl, ¹⁸⁴W)

e) *Carbonylchloro(η⁵-cyclopentadienyl)((diphenylarsino)methylketen)(trimethylphosphan)wolfram (4b)*: Wie unter a) beschrieben bringt man 1.1 g (2.7 mmol) **1b** mit 0.47 ml (2.6 mmol) Chlor(diphenyl)arsan zur Reaktion. Die analoge Aufarbeitung ergibt **4b** als orangerotes Pulver. Ausb. 1.6 g (88%).

C₂₄H₂₇AsClO₂PW (672.7) Ber. C 42.85 H 4.05

Gef. C 43.06 H 4.07 Molmasse 672 (MS, ³⁵Cl, ¹⁸⁴W)

f) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(dimethylarsino)(4-methylphenyl)keten]iodo(trimethylphosphan)wolfram (**5a**): Wie unter c) beschrieben setzt man 1.1 g (2.3 mmol) **1a** mit 0.3 ml (2.46 mmol) Iod(dimethyl)arsan um. Die analoge Aufarbeitung ergibt **5a** als rotbraunes Pulver. Ausb. 1.4 g (85%).

$C_{20}H_{27}AsIO_2PW$ (716.1) Ber. C 33.55 H 3.80 I 17.72 W 25.67
Gef. C 33.76 H 3.79 I 17.49 W 25.81 Molmasse 716 (MS, ^{184}W)

g) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(dimethylarsino)methylketen]iodo(trimethylphosphan)wolfram (**5b**): Wie unter c) bringt man 0.90 g (2.2 mmol) **1b** mit 0.28 ml (2.3 mmol) Iod(dimethyl)arsan zur Reaktion. Die analoge Aufarbeitung ergibt **5b** als rotbraunes Pulver. Ausb. 1.15 g (82%).

$C_{14}H_{23}AsIO_2PW$ (640.0) Ber. C 26.27 H 3.62 W 28.73
Gef. C 26.15 H 3.66 W 28.57 Molmasse 640 (MS, ^{184}W)

- 1) XIII. Mitteil.: F. R. Kreißl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *Angew. Chem.* **95**, 503 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 493 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 631.
- 2) ^{2a)} P. Hong, K. Sonogashira und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 1821 (1966). – ^{2b)} G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. C. Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.* **17**, 2995 (1978). – ^{2c)} K. Schorpp und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 738 (1973). – ^{2d)} W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **86**, 345 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 355 (1975). – ^{2e)} H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **152**, 255 (1978). – ^{2f)} M. G. Newton, N. S. Pantaleo, R. B. King und C. K. Chu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 10. – ^{2g)} A. C. Sievert, D. S. Strickland, J. R. Shapley, G. R. Steinmetz und G. L. Geoffroy, *Organometallics* **1**, 214 (1982).
- 3) ^{3a)} F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner und G. Huttner, *Angew. Chem.* **88**, 649 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 632 (1976). – ^{3b)} F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.* **110**, 3782 (1977). – ^{3c)} W. Uedelhoven, K. Eberl und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **112**, 3376 (1979). – ^{3d)} K. Eberl, W. Uedelhoven, H. H. Karsch und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **113**, 3377 (1980). – ^{3e)} F. R. Kreißl, W. Uedelhoven und K. Eberl, *Angew. Chem.* **90**, 908 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 859 (1978).
- 4) F. R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 110 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 102 (1977).
- 5) F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber und H. G. Alt, *Angew. Chem.* **95**, 159 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 149 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 148.
- 6) S. Winter und H. Pracejus, *Chem. Ber.* **99**, 151 (1966).
- 7) E. Müller, *Chem.-Ztg.* **95**, 567 (1971).
- 8) S. Patai, *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Part 1, Wiley, Chichester 1980.
- 9) S. V. Ponomarev, *Angew. Chem.* **85**, 673 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 675 (1973).
- 10) R. A. Ruden, *J. Org. Chem.* **39**, 3607 (1974).
- 11) T. Do Minh und O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1766 (1970).
- 12) E. Cossement, R. Binomé und L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 997.
- 13) W. T. Brady, *Synthesis* **1971**, 415.
- 14) E. Lindner, M. Steinwand und S. Höhne, *Chem. Ber.* **115**, 2181 (1982).
- 15) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **89**, 361 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 349 (1977).
- 16) E. Lindner und H. Berke, *Chem. Ber.* **107**, 1360 (1974).
- 17) F. R. Kreißl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1485 (1982).
- 18) K. Eberl, F. R. Kreißl und D. Neugebauer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 19) F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **252**, C 39 (1983).
- 20) M. L. H. Green und W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 686.
- 21) J. Firl und W. Runge, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 393 (1974).
- 22) Yu. K. Grishin, S. V. Ponomarev und S. A. Lebedev, *Zh. Org. Khim.* **10**, 404 (1974) [*Chem. Abstr.* **80**, 107439d (1974)].