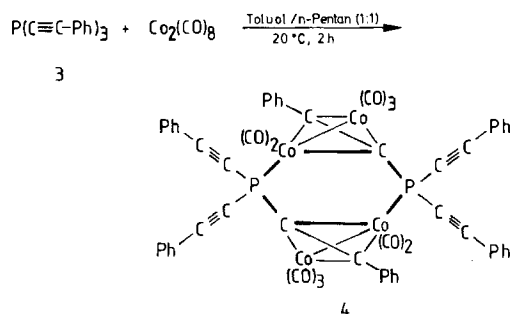
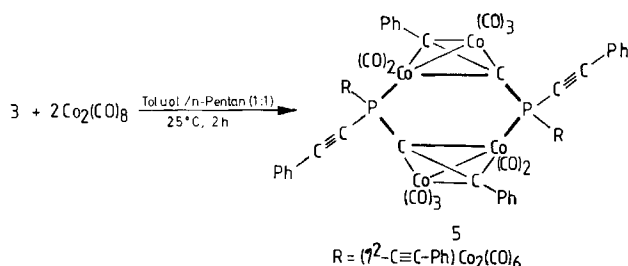


hedran-Fragment aufbauen. Auf Grund der Tatsache, daß die Umsetzung von **3** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ selektiv **4** ergibt²⁾ (s.o.), läßt uns für **5** den gleichen Molekülbau erwarten.



Einer der drei Phenylethynyl-Liganden in **3** ist η^2 -side-on an ein $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragment koordiniert; ein weiterer bildet eine $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_5$ -Tetrahedran-Clustereinheit aus, und das Phosphorzentrum des gleichen Liganden ergibt unter Ausbildung einer koordinativen Bindung zu einem Cobaltatom des zweiten $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{Co}_2(\text{CO})_5$ -Bausteins ein sechsgliedriges $\text{Co}_2\text{P}_2\text{C}_2$ -Ringsystem. Die chemische Verschiebung der ^{31}P -Resonanz von **5** ($\delta = 40.8$; Exp. Teil) bekräftigt diese Zuordnung (^{31}P -Resonanz von **3**: $\delta = -85.1$ ²⁾; von **4**: 10.6 ²⁾), ebenso wie die Beobachtung von Markö et al. an der dreikernigen Verbindung $[\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P})]_3$, in der im trimeren Molekül jede der drei $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P})$ -Baugruppen mit der Nachbareinheit eine koordinative Bindung über den μ_3 -Brückenphosphor aufbaut⁹⁾.

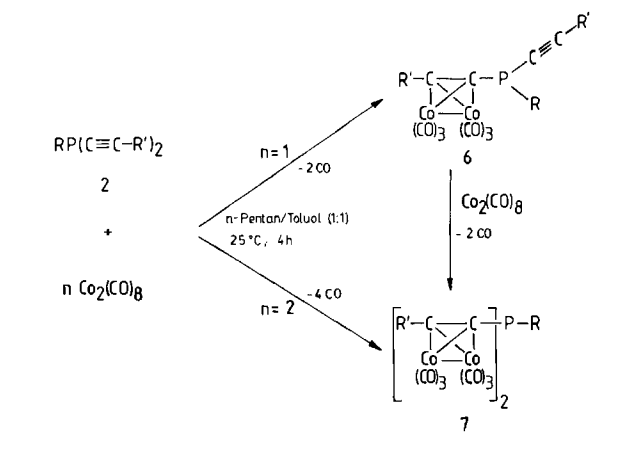


Verbindungen vom Typ $(\text{R})(\text{R}'\text{-C}\equiv\text{C})\text{P}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-R}')\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ (**6**) entstehen selektiv in sehr guter Ausbeute bei der Reaktion von $(\text{R})\text{P}(\text{C}\equiv\text{C-R}')_2$ (**2**) mit Octacarbonyldicobalt in *n*-Pentan/Toluol (1:1) bei 25°C . Umsetzung von **6** mit einem weiteren Äquivalent $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter analogen Reaktionsbedingungen ergibt die Komplexe **7**, in denen beide Alkynyl-Einheiten η^2 -side-on an $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragmente koordiniert sind.

7 kann auch direkt durch Reaktion von **2** mit zwei Teilen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in guter Ausbeute synthetisiert werden.

Die Komplexe **6** und **7** sind im Vergleich zu **4** und **5** monomer gebaut, wie eine am Beispiel von **7b** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 1, Tab. 1, 2)¹⁰⁾.

tert-Butyldiethynylphosphan, $t\text{BuP}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (**2e**), ist side-on über die C_2 -Einheiten an „ $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ “ unter Ausbildung von Kohlenstoff-Cobalt-Tetrahedran-Clustereinheiten $(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ gebunden (Abb. 1). Eine Gegenüberstel-



Verbindung	R	R'	Ausbeute (%) ^{a)}
6a	Ph	Ph	88
6b	<i>t</i> Bu	Ph	81
7a	Ph	Ph	77
7b	<i>t</i> Bu	H	54

^{a)} Bezogen auf eingesetztes **2**.

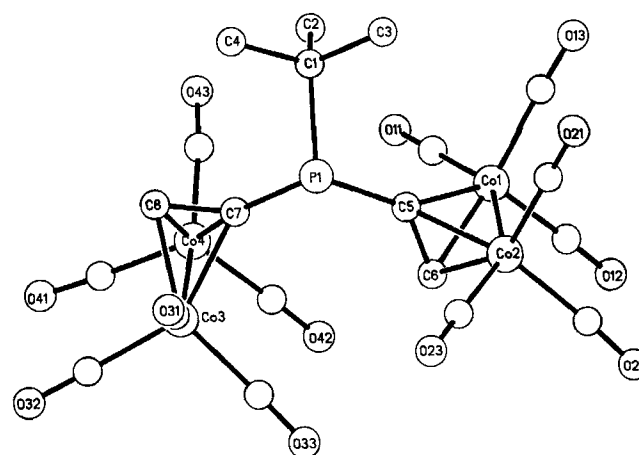


Abb. 1. Molekülstruktur von **7b** im Kristall

lung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsabstände in nicht koordinierten Alkynyl-Liganden und der in **7b** η^2 - π -gebundenen Alkynyl-Einheiten zeigt eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsaufweitung von ca. 120 pm^2 auf 132 [$\text{C}(7)\text{-C}(8)$] bzw. 134 [$\text{C}(5)\text{-C}(6)$] pm im side-on-gebundenen C_2H -Rest (Tab. 1). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für andere π -gebundene Alkynyl-Liganden gefunden wurden^{1-3,11)}. Die $\text{P-C}(5)$ - und $\text{P-C}(7)$ -Bindungslängen sind mit 179.4 bzw. 182.0 pm im Vergleich zu normalen P-C -Abständen verkürzt. Eine Erklärung hierfür ist in einer möglichen Konjugation des sp -Bindungssystems mit dem Phosphor zu suchen¹²⁾. Der interne Vergleich der P-C -Längen [$\text{P-C}(1)$, $-\text{C}(5)$, $-\text{C}(7)$] bestätigt diese Beobachtung (Tab. 1). Die $\text{Co}(1)\text{-Co}(2)$ - und $\text{Co}(3)\text{-Co}(4)$ -Abstände mit 247.3 bzw. 246.9 pm entsprechen Werten, wie sie für Cobalt-Kohlenstoff-Tetrahedrane $(\eta^2\text{-R-C}\equiv\text{C-R}')\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ^{12b)} und $(\text{R})\text{E}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-R}')\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ ($\text{E} = \text{Se, Te}$)¹³⁾ gefunden

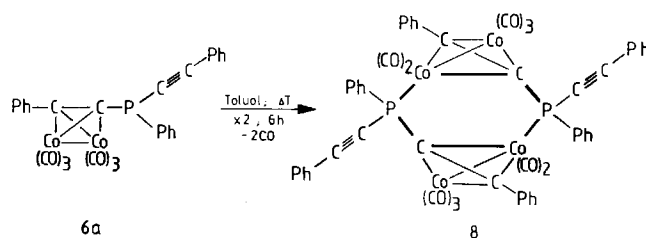
wurden. Die Co–Co-Bindungs-längen liegen zwischen 175 und 192 pm (Tab. 1) und sind charakteristisch für derartige Verbindungstypen^{1–3,11,14}.

Tab. 1. Abstände [pm] und Winkel [°] der Verbindung **7b**^{a)}

Abstände			
Co(1)–Co(2)	247.3(3)	Co(1)–C(5)	200(1)
Co(3)–Co(4)	246.9(2)	Co(1)–C(6)	193(1)
P(1)–C(1)	188(1)	Co(2)–C(5)	200.1(8)
P(1)–C(5)	179.4(9)	Co(2)–C(6)	193.3(9)
P(1)–C(7)	182.0(8)	Co(3)–C(7)	200.4(9)
C(5)–C(6)	134(1)	Co(3)–C(8)	197(1)
C(7)–C(8)	132(1)	Co(4)–C(7)	196.7(9)
		Co(4)–C(8)	193.4(1)
C(1)–C(2, 3, 4)	151(2), 156(1), 155(1)		
Co(1)–C _{Co} (11, 12, 13)	175(1), 183(2), 184(1)		
Co(2)–C _{Co} (21, 22, 23)	182(1), 183(1), 181(2)		
Co(3)–C _{Co} (31, 32, 33)	177(1), 180.8(9), 183(1)		
Co(4)–C _{Co} (41, 42, 43)	180.9(9), 192(1), 182(2)		
Winkel			
Co(1)–C(5)–Co(2)	76.5(3)	Co(4)–Co(3)–C(7)	50.9(3)
Co(1)–C(6)–Co(2)	79.7(3)	Co(4)–Co(3)–C(8)	50.2(3)
Co(1)–Co(2)–C(5)	51.6(3)	Co(4)–C(7)–C(8)	69.0(5)
Co(1)–Co(2)–C(6)	50.0(4)	Co(4)–C(8)–C(7)	71.5(6)
Co(1)–C(5)–C(6)	67.3(6)	Co(4)–C(7)–P(1)	150.2(6)
Co(1)–C(6)–C(5)	72.7(6)		
Co(1)–C(5)–P(1)	149.4(6)	P(1)–C(1)–C(2)	115.5(7)
		P(1)–C(1)–C(3)	106.0(7)
Co(2)–Co(1)–C(5)	51.9(3)	P(1)–C(1)–C(4)	105.5(7)
Co(2)–Co(1)–C(6)	50.3(3)	P(1)–C(5)–C(6)	136.8(7)
Co(2)–C(5)–C(6)	67.3(5)	P(1)–C(7)–C(8)	136.9(7)
Co(2)–C(6)–C(5)	72.8(5)		
Co(2)–C(5)–P(1)	126.1(6)	C(5)–Co(1)–C(6)	40.0(4)
		C(5)–Co(2)–C(6)	39.8(4)
Co(3)–Co(4)–C(7)	52.2(3)	C(5)–P(1)–C(1)	108.3(4)
Co(3)–Co(4)–C(8)	51.3(3)	C(5)–P(1)–C(7)	104.1(4)
Co(3)–C(7)–Co(4)	76.9(3)		
Co(3)–C(8)–Co(4)	78.5(3)	C(7)–Co(3)–C(8)	38.9(3)
Co(3)–C(7)–C(8)	69.0(6)	C(7)–Co(4)–C(8)	39.6(3)
Co(3)–C(8)–C(7)	72.2(6)	C(7)–P(1)–C(1)	105.1(4)
Co(3)–C(7)–P(1)	122.0(6)		

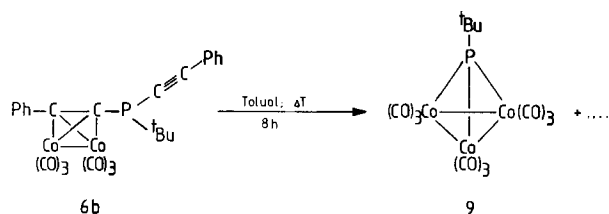
^{a)} In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Die monomer gebauten Verbindungen **6** können, wie am Beispiel von **6a** gezeigt werden konnte, unter Decarbonylierung in Komplexe vom Typ **4** bzw. **5** umgewandelt werden. **8** wird hierbei in 63proz. Ausbeute gebildet.



Die Bildung von **8** aus **6a** kann durch intermolekulare Substitution eines Carbonyl-Liganden in **6a** im Cobalt-Tetraeder-Baustein durch das nichtkoordinierte Phosphoratom unter Ausbildung eines sechsgliedrigen $Co_2P_2C_2$ -Systems angesehen werden (s.o. Synthese von **4** und **5**).

Die Thermolyse von **6b** zeigt jedoch einen anderen Reaktionsverlauf: Bei Temperaturen um 100 °C in Toluol zersetzt sich **6b** in 56proz. Ausbeute unter Farbwechsel von Rot-Braun nach Grün zu dem Cluster $Co_3(CO)_9(\mu_3-PrBu)$ (**9**).



Cluster vom Typ **9** wurden erstmals von Markö^{9c)} und Vahrenkamp¹⁵⁾ et al. synthetisiert und stellen gut untersuchte Verbindungen dar.

Der Verbleib der Phenylethynyl-Liganden wurde nicht näher untersucht.

Die Komplexe **5–9** können mit Fließmitteln wie *n*-Pentan oder Dichlormethan an Kieselgelsäulen eluiert und aus den intensiv rot-rotbraunen (**5–8**) bzw. grünen (**9**) Lösungen als Festkörper auskristallisiert werden. Sie zersetzen sich unter Luftzutritt nicht merklich.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **7b** (*U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U
CO1	.1350(2)	.2393(2)	.36070(7)	.0587(7)
CO2	.3423(2)	.3219(2)	.40753(7)	.0530(6)
CO3	.1163(2)	.8052(1)	.16463(7)	.0440(6)
CO4	-.0687(2)	.6807(1)	.13553(7)	.0434(5)
P1	.3467(3)	.4320(3)	.2172(1)	.042(1)
C1	.419(1)	.273(1)	.1624(5)	.052(4)
C2	.283(1)	.222(1)	.1439(6)	.075(6)
C3	.560(1)	.137(1)	.2113(5)	.067(5)
C4	.500(2)	.332(1)	.0895(5)	.082(6)
C5	.249(1)	.3732(9)	.3028(4)	.043(4)
C6	.134(1)	.442(1)	.3519(5)	.052(5)
C7	.173(1)	.5846(9)	.1624(4)	.037(4)
C8	.150(1)	.668(1)	.0933(6)	.047(4)
C11	-.016(2)	.264(1)	.2941(7)	.077(6)
O11	-.119(1)	.280(1)	.2518(6)	.131(7)
C12	.003(2)	.233(2)	.4448(8)	.100(8)
O12	-.081(2)	.233(1)	.4954(6)	.161(9)
C13	.273(2)	.038(2)	.3633(8)	.096(8)
O13	.361(2)	-.082(1)	.3676(8)	.159(7)
C21	.539(2)	.155(1)	.4139(6)	.080(6)
O21	.658(1)	.053(1)	.4172(6)	.133(6)
C22	.266(2)	.322(1)	.5047(6)	.077(6)
O22	.210(1)	.331(1)	.5624(4)	.123(6)
C23	.437(2)	.462(2)	.3982(7)	.092(8)
O23	.492(2)	.549(1)	.3935(7)	.153(8)
C31	.325(2)	.802(1)	.1626(8)	.081(6)
O31	.456(1)	.800(1)	.1578(7)	.138(7)
C32	.009(1)	.995(1)	.1100(5)	.053(5)
O32	-.054(1)	1.1114(8)	.0752(4)	.085(4)
C33	.056(2)	.826(1)	.2621(6)	.075(6)
O33	.018(2)	.843(1)	.3204(5)	.133(7)
C41	-.213(1)	.843(1)	.0724(5)	.054(5)
O41	-.298(1)	.9443(8)	.0304(4)	.081(4)
C42	-.184(1)	.675(1)	.2243(6)	.065(5)
O42	-.259(1)	.675(1)	.2783(4)	.116(6)
C43	-.111(1)	.538(1)	.0981(6)	.068(6)
O43	-.141(1)	.458(1)	.0702(5)	.101(5)

Die IR-Spektren von **6** und **7** zeigen im CO-Streckungsbereich das für $Co_2(CO)_6$ -Gruppen typische Muster (Exp. Teil)^{1,3,9a,12)}. Die $\nu(C\equiv C)$ -Schwingung in **6** bei 2157 (**6a**) bzw. 2170 (**6b**) cm^{-1} ist in **7** durch η^2 -side-on-Koordination an „ $Co_2(CO)_6$ “ nach ca. 1550 cm^{-1} verschoben und deutet auf eine Abnahme der Bindungsordnung der CC-Bindung im Alkynylrest hin. In **5** und **8** wird die $C\equiv C$ -Streckung bei 2171 cm^{-1} beobachtet (Exp. Teil).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Exp. Teil) der Komplexe **5–8** zeigen eindeutig die Resonanzen, die für die R- und $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}/\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Liganden erwartet werden und weisen keine Besonderheiten auf.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **5–8** erweisen sich zur raschen Identifizierung der einzelnen Verbindungstypen als besonders wertvoll: So beobachtet man z. B. für die Sequenz **2a** ($\delta = -58.2$) \rightarrow **6a** ($\delta = -19.3$) \rightarrow **7a** ($\delta = 6.4$) einen zunehmenden charakteristischen Tieffeldshift der ^{31}P -Resonanzen, induziert durch η^2 - π -side-on-Koordination der Phenylethynyl-Liganden an „ $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ “. In den $\text{Co}_2\text{P}_2\text{C}_2$ -Ringsystemen **5** und **8** sind die ^{31}P -Signale nach $\delta = 40.8$ (**5**) bzw. 26.4/37.2 (**8**) tieffeldverschoben und weisen auf koordinativ gebundene Phosphoratome²⁾ hin (s.o.). Daß in **8** zwei Resonanzsignale bei $\delta = 26.4$ und 37.2 gefunden werden, kann durch das Auftreten dieses Komplexes in einer *cis*- und *trans*-Form erklärt werden^{1b}.

Entsprechende Beobachtungen werden in den ^{13}C -NMR-Aufnahmen von **8** gemacht: Für die Acetylen-Kohlenstoff-Atome werden insgesamt acht Signale im Bereich von $\delta = 79$ –111 gefunden (Exp. Teil).

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, den Damen K. Rumpf, E. Weiß sowie Herrn E. Müller für die Durchführung der Elementaranalysen und Frau S. Martin für engagierte präparative Mitarbeit dankbar. Der Fa. BASF danken wir für eine großzügige Spende an Octacarbonyldicobalt und Phenylacetylen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mit absoluten Lösungsmitteln unter N_2 durchgeführt. – Chromatographie: Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm, Fa. Baker Chemicals). – IR: Perkin-Elmer, Modell 983 G. – ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{13}C -NMR: Bruker AC 200; ^1H : 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 , $\delta = 7.24$; $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, $\delta = 2.05$); ^{13}C : 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 , $\delta = 77.0$; $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, $\delta = 29.6/206.0$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 80.015 MHz, in CDCl_3 bei 298 K, Standard extern $[\text{P}(\text{OMe})_3]$, $\delta = 139$, rel. zu 85proz. H_3PO_4 . – EI-MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8230. – $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ -Elementaranalysen: $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ -Analyseur der Fa. Carlo Erba. – Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ wurden von BASF, PCl_3 und PhPCl_2 von Merck-Schuchardt bezogen. $\text{BrMgC}\equiv\text{C}-\text{H}$ wurde nach Lit.⁶⁾, $\text{BrMgC}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ nach Lit.⁷⁾ und die RPCl_2 -Verbindungen nach Lit.¹⁶⁾ dargestellt.

A) Darstellung der Dialkylphosphane **2**. – Allgemeine Vorschrift: Die Synthese der Verbindungen **2** erfolgte nach Lit.⁵⁾. Die Lösungen der entsprechenden Dichlorphosphane **1** [**1a**: R = Ph, 5.4 g (30 mmol); **1b**: R = 2,4,6-Me₃C₆H₂^{16b,c)}, 6.6 g (30 mmol); **1c**: R = CH₂Ph^{16c)}, 5.8 g (30 mmol); **1d**: R = *t*Bu^{16d)}, 4.8 g (30 mmol); **1e**: R = C₅H₁₀N^{17a)}, 5.6 g (30 mmol)] in 50 ml THF werden tropfenweise bei -15°C zu dem jeweiligen Grignard-Reagens [7.75 g (60 mmol) $\text{BrMgC}\equiv\text{C}-\text{H}$ ⁶⁾; 12.3 g (60 mmol) $\text{BrMgC}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ ⁷⁾] gegeben. Nach ca. 30min. Rühren bei 25°C hydrolysiert man bei 0°C vorsichtig mit einer ca. 10proz. Ammoniumchlorid-Lösung, gibt Ether zu und schüttelt die Produkte mit Ether aus. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser THF-frei gewaschen und dann mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvak. werden die kristallin anfallenden Produkte **2a–d,f**

bei -20°C aus Ethanol/*n*-Pentan umkristallisiert; die als Flüssigkeit anfallende Verbindung **2e** wird destilliert.

Phenylbis(phenylethynyl)phosphan (**2a**)^{5f,g)}: Ausb. (bezogen auf eingesetztes PhPCl_2) 7.9 g (85%), Schmp. 57°C . – IR (*n*-Pentan, NaCl): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2166\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.3$ –8.0 (m, 15H, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -58.2$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 82.8$ (d, 2C, $J_{\text{PC}} = 8\text{ Hz}$, C \equiv C); 106.3 (s, 2C, C \equiv C); 122.4, 126.7, 127.4, 127.9, 129.9, 130.4, 130.7, 133.6 (je s, [18C], Ph). – EI-MS: m/z (%) = 310 (60) [M^+], 233 (35) [PC_4Ph_2^+], 202 (100) [C_4Ph_2^+], 132 (10) [PC_2Ph^+], 102 (17) [PhC_2H^+].

Bis(phenylethynyl)(1,3,5-trimethylphenyl)phosphan (**2b**): Ausb. [bezogen auf eingesetztes (1,3,5-Me₃C₆H₃)PCl₂] 9.2 g (87%), Schmp. 95°C . – IR (*n*-Pentan, NaCl): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2164\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.32$ (s, 6H, *o*-Me), 1.40 (s, 3H, *p*-Me), 7.3–7.6 (m, 12H, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -34.4$ (s). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 27.2$ (dq, 2C, $J_{\text{PC}} = 15.6\text{ Hz}$, $J_{\text{CH}} = 124\text{ Hz}$, *o*-Me); 32.3 (q, 1C, $J_{\text{CH}} = 124\text{ Hz}$, *p*-Me); 83.0 (d, 2C, $J_{\text{PC}} = 13.7\text{ Hz}$, C \equiv C); 105.3 (s, 2C, C \equiv C); 122.7 (s), 128.2 (d, $J_{\text{CH}} = 162\text{ Hz}$), 128.7 (d, $J_{\text{CH}} = 157\text{ Hz}$), 131.8 (d, $J_{\text{CH}} = 162\text{ Hz}$) ([18C], Ph/C₆H₂). – EI-MS: m/z (%) = 352 (1) [M^+], 337 (4) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 322 (17) [$\text{M}^+ - 2\text{ Me}$], 307 (16) [$\text{M}^+ - 3\text{ Me}$], 245 (24) [$\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_4\text{Ph}^+$], 233 (10) [PC_4Ph_2^+], 202 (44) [Ph_2C_4^+], 119 (26) [$\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2^+$], 105 (81) [$\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2^+$], 91 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$].

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{P}$ (352.4) Ber. C 85.20 H 6.01 Gef. C 85.03 H 5.75

Benzylbis(phenylethynyl)phosphan (**2c**): Ausb. (bezogen auf eingesetztes $\text{PhCH}_2\text{PCl}_2$) 7.0 g (72%), Schmp. 70°C . – IR (*n*-Pentan, NaCl): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2164\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.40$ (d, 2H, $J_{\text{PH}} = 4.8\text{ Hz}$, CH₂), 7.2–7.5 (m, 15H, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -63.7$ (s). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 36.2$ (dt, 1C, $J_{\text{PC}} = 8.4\text{ Hz}$, $J_{\text{CH}} = 134\text{ Hz}$, CH₂); 83.3 (d, 2C, $J_{\text{PC}} = 12\text{ Hz}$, C \equiv C); 105.9 (s, 2C, C \equiv C); 122.6, 126.0, 126.7, 128.4, 129.5, 131.9, 136.3 (je s, [18C], Ph). – EI-MS: m/z (%) = 324 (1) [M^+], 202 (5) [Ph_2C_4^+], 182 (39) [$\text{Ph}_2\text{C}_2\text{H}_4^+$], 102 (7) [PhC_2H^+], 91 (100) [PhCH_2^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P}$ (324.4) Ber. C 85.17 H 5.28 Gef. C 85.04 H 5.48

tert-Butylbis(phenylethynyl)phosphan (**2d**)^{5b)}: Ausb. (bezogen auf eingesetztes *t*BuPCl₂) 8.0 g (92%), Schmp. 88°C . – IR (*n*-Pentan, NaCl): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2163\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.36$ (d, 9H, $J_{\text{PH}} = 15.2\text{ Hz}$, *t*Bu), 7.3–7.4 (m, 6H, Ph), 7.5–7.6 (m, 4H, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -34.4$ (s). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 27.4$ (dq, 3C, $J_{\text{PC}} = 13.9\text{ Hz}$, $J_{\text{CH}} = 129\text{ Hz}$, Me/*t*Bu); 32.4 (s, 1C, *i*-C/*t*Bu); 83.2 (d, 2C, $J_{\text{PC}} = 7.9\text{ Hz}$, C \equiv C); 105.5 (s, 2C, C \equiv C); 122.9 (s, 2C, *i*-C/Ph); 128.3 (d, $J_{\text{CH}} = 163\text{ Hz}$), 128.9 (d, $J_{\text{CH}} = 160\text{ Hz}$), 131.9 (d, $J_{\text{CH}} = 161\text{ Hz}$) ([10C], Ph). – EI-MS: m/z (%) = 290 (33) [M^+], 233 (100) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 202 (24) [Ph_2C_4^+], 132 (15) [PC_2Ph^+], 57 (36) [*t*Bu⁺].

tert-Butyldiethynylphosphan (**2e**)^{5a,c,d)}: Ausb. (bezogen auf eingesetztes *t*BuPCl₂) 3.1 g (75%), Sdp. 45 – $50^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$. – IR (Film, NaCl): $\nu(\equiv\text{CH}) = 3270\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2040$. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (d, 9H, $J_{\text{PH}} = 15.3\text{ Hz}$, *t*Bu), 2.94 (s, 2H, $\equiv\text{CH}$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -40.6$ (s). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.8$ (dq, 3C, $J_{\text{PC}} = 12\text{ Hz}$, $J_{\text{CH}} = 130\text{ Hz}$, Me/*t*Bu), 31.2 (s, 1C, *i*-C/*t*Bu), 78.5 (d, 2C, $J_{\text{PC}} = 18.2\text{ Hz}$, C \equiv C), 94.0 (d, 2C, $J_{\text{CH}} = 250\text{ Hz}$, C \equiv C).

Bis(phenylethynyl)piperidinophosphan (**2f**): Ausb. (bezogen auf eingesetztes $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NPCl}_2$) 8.4 g (88%), Schmp. 61°C . – IR (*n*-Pentan, CaF₂): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2157\text{ cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (m, 2H, CH₂), 1.60 (m, 4H, CH₂), 3.15 (m, 4H, CH₂N), 7.3–7.4 (m, 6H, Ph), 7.5–7.6 (m, 4H). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.4$ (s). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 24.2$ (t, 1C, $J_{\text{CH}} = 129\text{ Hz}$, CH₂),

26.9 (dt, 2C, $J_{PC} = 8.4$, $J_{CH} = 127$ Hz, CH_2), 50.8 (dt, 2C, $J_{PC} = 14$, $J_{CH} = 132$ Hz, CH_2N), 85.7 (d, 2C, $J_{PC} = 13$ Hz, $C\equiv C$), 105.1 (d, 2C, $J_{PC} = 5.3$ Hz, $C\equiv C$), 122.7 (s, 2C, *i*-C/Ph), 128.4 (d, 4C, $J_{CH} = 163$ Hz, Ph), 129.0 (d, 2C, $J_{CH} = 152$ Hz, Ph), 132.0 (d, 4C, $J_{CH} = 162$ Hz, Ph). – EI-MS: *m/z* (%) = 317 (60) [M^+], 289 (2) [$M^+ - C_2H_4$], 277 (27) [$PC_4Ph_2NMe_2^+$], 249 (36) [$PC_4Ph_2NH_2^+$], 233 (100) [$PC_4Ph_2^+$], 202 (70) [$C_4Ph_2^+$], 115 (50) [$PNC_5H_{10}^+$], 84 (20) [$NC_5H_{10}^+$].

$C_{21}H_{20}NP$ (317.4) Ber. C 79.48 H 6.35 N 4.41
Gef. C 79.07 H 6.35 N 4.18

B) Darstellung der Verbindung 5: 0.25 g (0.75 mmol) $P(C\equiv C-Ph)_3$ (**3**) werden bei 25°C in *n*-Pentan/Toluol (1:1, 80 ml) gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von $Co_2(CO)_8$ (0.51 g, 1.5 mmol) in 40 ml *n*-Pentan/Toluol (1:1) versetzt. Es wird CO-Entwicklung und Dunkelfärbung der Reaktionslösung nach Rot-Rotbraun beobachtet. Nach 2stdg. Rühren bei 25°C werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. entfernt, der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und an Kieselgel adsorbiert. Anschließende Chromatographie (–20°C, Kieselgel, *n*-Pentan, Säule 25 × 1.5 cm) ergibt mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1–5:1) **5**. Nach Umkristallisation aus *n*-Pentan und wenig Toluol wird **5** als mikrokristalliner, metallisch glänzender Feststoff erhalten. Ausb. (bezogen auf eingesetztes **3**): 500 mg (76%), Schmp. 103°C (Zers.). – IR (*n*-Pentan, CaF_2): $\nu(C\equiv C) = 2171$ w cm^{-1} ; $\nu(CO) = 2092$ m, 2074 m, 2064 vs, 2035 s, 2025 s, 2021 s. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.7$ –7.8 (m, 30H, Ph). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 40.8$ (s).

$C_{70}H_{30}Co_8O_{22}P_2$ (1756.4) Ber. C 47.87 H 1.72
Gef. C 47.76 H 2.16

C) Darstellung der Verbindungen 6: Zu je 1.0 g $RP(C\equiv C-Ph)_2$ (R = Ph: 3.2 mmol, **2a**; R = *t*Bu: 3.4 mmol, **2d**) in 100 ml *n*-Pentan/Toluol (1:1) wird bei 25°C tropfenweise eine äquimolare Lösung von $Co_2(CO)_8$ in 40 ml *n*-Pentan/Toluol (1:1) gegeben. Unter CO-Entwicklung färbt sich die Reaktionslösung braunrot. Man läßt 4 h bei 25°C rühren und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Bei nachfolgender Chromatographie (–20°C, Kieselgel, *n*-Pentan, Säule 25 × 1.5 cm) werden mit *n*-Pentan/Toluol (5:1–1:1) **6a** und mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (8:1–6:1) **6b** als braunrote Zonen eluiert. Umkristallisation aus *n*-Pentan/Toluol ergibt die Komplexe **6** in analysenreiner Form.

Komplex 6a: Ausb. (bezogen auf eingesetztes **2a**) 1.70 g (88%), Schmp. 90°C. – IR (*n*-Pentan, NaCl): $\nu(C\equiv C) = 2157$ w cm^{-1} ; $\nu(CO) = 2089$ m, 2057 vs, 2032 s, 2027 s, 2016 sh, 1986 vw. – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 7.4$ –8.0 (m, 15H, Ph). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = -19.3$ (s).

$C_{28}H_{15}Co_2O_6P$ (596.3) Ber. C 56.40 H 2.54
Gef. C 56.03 H 2.90

Verbindung 6b: Ausb. (bezogen auf eingesetztes **2d**) 1.60 g (81%), Schmp. 116°C. – IR (*n*-Pentan, CaF_2): $\nu(C\equiv C) = 2170$ w cm^{-1} ; $\nu(CO) = 2089$ m, 2058 vs, 2030 s, 2018 s, 2000 sh, 1978 w. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.30$ (d, 9H, $J_{PH} = 14.6$ Hz, *t*Bu), 6.6–7.8 (m, 10H, Ph). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.2$ (s).

$C_{26}H_{19}Co_2O_6P$ (576.3) Ber. C 54.19 H 3.32
Gef. C 55.20 H 4.08

6b kristallisiert mit Anteilen an Toluol, das auch durch längeres Trocknen im Hochvak. nicht vollständig entfernt werden kann.

D) Darstellung der Verbindungen 7

1) Durch Umsetzung von 2 mit $Co_2(CO)_8$: Analog zu C) werden 0.5 g $RP(C\equiv C-R')_2$ (R = R' = Ph: 1.6 mmol, **2a**; R = *t*Bu, R' = H: 3.6 mmol, **2e**) mit 2 Äquivalenten $Co_2(CO)_8$ zur Reaktion gebracht. Nach chromatographischer Aufarbeitung [vgl. C), Lauf-

mittel bei **7a** *n*-Pentan/Toluol (20:1–10:1), rot; bei **7b** *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (20:1–10:1), rotbraun] werden die Komplexe **7** aus *n*-Pentan bei –20°C umkristallisiert.

Komplex 7a: Ausb. (bezogen auf eingesetztes **2a**) 1.1 g (77%), Schmp. 112°C (Zers.). – IR (*n*-Pentan, NaCl): $\nu(CO) = 2094$ cm^{-1} m, 2084 s, 2060 vs, 2053 s, 2033 vs, 2023 s, 2013 sh, 2008 w, 1981 vw. – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 7.1$ –8.1 (m, 15H, Ph). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 6.4$ (s). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 86.2$ (d, 2C, $J_{PC} = 7.6$ Hz, $C\equiv C$); 104.6 (s, 2C, $C\equiv C$); 128.0, 128.7, 130.0, 131.1, 134.4, 134.9, 137.9, 138.9 (je s, [18C, Ph]); 198.7 (br. s, 12C).

$C_{34}H_{15}Co_4O_{12}P$ (882.2) Ber. C 46.29 H 1.71
Gef. C 45.82 H 1.86

Komplex 7b: Ausb. (bezogen auf eingesetztes **2e**) 1.4 g (54%), Schmp. 127°C (Zers.). – IR (*n*-Pentan, NaCl): $\nu(CO) = 2097$ cm^{-1} m, 2087 s, 2062 vs, 2032 vs, 2025 vs, 1983 vw. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.34$ (d, 9H, $J_{PH} = 13.3$ Hz, *t*Bu), 6.67 (br. s, 2H, $\equiv CH$). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 41.5$ (s). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 27.8$ (dq, 3C, $J_{PC} = 15.4$, $J_{CH} = 124$ Hz, Me/*t*Bu), 34.2 (d, 1C, $J_{PC} = 20$ Hz, *i*-C/*t*Bu), 80.0 (s, 2C, $C\equiv C$), 86.0 (dd, 2C, $J_{PC} = 8.7$, $J_{CH} = 220$ Hz, $\equiv CH$), 199.7 (br. s, 12C).

$C_{20}H_{11}Co_4O_{12}P$ (710.0) Ber. C 33.83 H 1.56
Gef. C 34.11 H 1.79

2) Darstellung von 7a durch Umsetzung von 6a mit $Co_2(CO)_8$: 0.50 g (0.84 mmol) **6a** [Darstellung siehe C)] werden analog zu C) mit äquimolaren Mengen $Co_2(CO)_8$ umgesetzt. Es wird 3 h bei 25°C gerührt, dann analog zu C) aufgearbeitet. Ausb. (bezogen auf eingesetztes **6a**) 0.65 g (88%). Die analytischen und spektroskopischen Daten von **7a** sind unter D1) wiedergegeben.

Röntgenstrukturanalyse von 7b¹⁰⁾: Einkristalle (Dimension des verwendeten Kristalls 0.3 × 0.2 × 0.2 mm) wurden durch Abkühlen einer *n*-Pentan/Toluol-Lösung von **7b** auf –20°C erhalten. **7b** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 857.5(3)$, $b = 966.2(3)$, $c = 1807.4(5)$ pm; $\alpha = 78.01(2)$, $\beta = 85.59(3)$, $\gamma = 67.39(2)^\circ$; $V = 1352(7) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 2$; $\rho = 1.74$ g cm^{-3} . – Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer R3 der Fa. Siemens (Nicolet) wurden im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ 3353 Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] gemessen [$\mu(Mo-K_\alpha) = 8.3$ cm^{-1} ; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm; ω -Scan mit $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ min^{-1} und $\Delta\omega = 0.7^\circ$]. Absorptionskorrektur: Exp. Ψ -Scan, max. Transmission 92.6%, min. Transmission 76.3%, symmetrisch unabhängige Reflexe 4567, Wichtung: Gewichtsschema $W_{hkl} = 1/\sigma^2(F)$. – Direkte Methoden (Programmsystem SHELXTL-PLUS¹⁷⁾). Die acetylenischen Wasserstoff-Atome wurden mit C–H 0.95 Å mit in die Verfeinerung einbezogen. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf der Basis von 3353 unabhängigen Reflexen [$I \geq 2\sigma(I)$] zu $R = 0.065$ und $R_w = 0.071$ (336 verfeinerte Parameter). Maximale Restelektronendichte 0.72 $e \text{ \AA}^{-3}$.

E) Thermolyse von 6a; Darstellung von 8: Eine Lösung von 1.0 g (1.68 mmol) **6a** in 150 ml Toluol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird ein Farbwechsel von Rot-Rotbraun nach Braun beobachtet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvak. wird der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und an Kieselgel adsorbiert. Anschließende Chromatographie (*n*-Pentan, Kieselgel, –20°C, Säule 20 × 2.0 cm) ergibt **8**, das nach Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan analysenrein anfällt. Ausb. (bezogen auf eingesetztes **6a**) 0.60 g (63%), Schmp. >220°C (Zers.). – IR (*n*-Pentan, NaCl): $\nu(C\equiv C) = 2171$ vw cm^{-1} ; $\nu(CO) = 2072$ vw, 2060 vs, 2025 s, 2016 m, 2004 w, 1986 vw. – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 7.0$ –7.9 (m, 30H, Ph). – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 26.4$ (s), 37.2

(s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 79.8$ (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 83.1 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 83.9 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 89.8 (s, 2C, $\text{C}\equiv\text{C}$), 98.5 (d, 2C, $J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C}$), 101.2 (d, 2C, $J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C}$), 107.8 (d, 2C, $J_{\text{PC}} = 17.4$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C}$), 111.1 (d, 2C, $J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C}$), 121–139 (m, 72C, Ph), 199.7 (br. s, 12C, CO), 204.5 (br. s, 8C, CO).

$\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{Co}_4\text{O}_{10}\text{P}_2$ (1136.5) Ber. C 57.07 H 2.66
Gef. C 57.03 H 2.90

F) *Thermolyse von 6b; Darstellung von 9¹⁵⁾*: Eine Lösung von 1.0 g (1.74 mmol) **6b** in Toluol wird analog zu E) bei 100 °C 8 h gerührt. Entsprechende Aufarbeitung zu E) ergibt 480 mg **9¹⁵⁾** (53%, bezogen auf eingesetztes **6b**). Schmp. 185 °C (Zers.). — IR (*n*-Pentan, CaF_2): $\nu(\text{CO}) = 2092$ cm^{-1} m, 2035 vs, 2007 w.

CAS-Registry-Nummern

1a: 644-97-3 / **1b**: 6781-96-0 / **1c**: 4545-85-1 / **1d**: 25979-07-1 / **1e**: 27325-49-1 / **2a**: 27258-73-7 / **2b**: 129216-62-2 / **2c**: 129216-63-3 / **2d**: 39768-05-3 / **2e**: 57767-14-3 / **2f**: 129216-64-4 / **3**: 4547-77-7 / **5**: 129264-01-3 / **6a**: 129239-09-4 / **6b**: 129264-02-4 / **7a**: 129239-10-7 / **7b**: 129239-11-8 / **8**: 129239-12-9 / **9**: 57143-35-8 / $\text{BrMgC}\equiv\text{CH}$: 4301-14-8 / $\text{BrMgC}\equiv\text{CPh}$: 6738-06-3 / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 10210-68-1

- ¹⁾ ^{1a)} H. A. Patel, A. J. Carty, N. K. Hota, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973) 247. — ^{1b)} N. K. Hota, H. A. Patel, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **32** (1971) C55.
²⁾ H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **369** (1989) 131.
³⁾ H. Lang, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **371** (1989) C48.
⁴⁾ H. Lang, M. Leise, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
⁵⁾ ^{5a)} G. Märkl, W. Weber, W. Weiß, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2365. — ^{5b)} W. F. Smith, J. Yule, N. J. Taylor, H. N. Paik, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1593. — ^{5c)} G. Märkl, D. Matthes, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2599. — ^{5d)} G. Märkl, D. Matthes, A. Donaubauer, H. Baier, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3171. — ^{5e)} W. Siebert, W. E. Davidsohn, M. C. Henry, *J. Organomet. Chem.* **17** (1969) 65. — ^{5f)} H. Hartmann, *Angew. Chem.* **73** (1961) 173. — ^{5g)} W.

- Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, *C. R. Acad. Sci.* **250** (1960) 866.
⁶⁾ Z. B. ^{6a)} L. Scattebol, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *Org. Synth.* **39** (1959) 56. — ^{6b)} V. Jäger in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. 5, 2a, S. 374, Thieme, Stuttgart 1977.
⁷⁾ V. Jäger in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. 5, 2a, S. 380, Thieme, Stuttgart 1977.
⁸⁾ ^{8a)} K. Kamienska-Trela, Z. Biedrzycka, R. Machinek, W. Lüttke, *Bul. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **36** (1988) 105. — ^{8b)} H. C. E. McFarlane, W. McFarlane in *NMR of Newly Accesible Nuclei*, Bd. 2 (P. Laszlo, Hrsg.), Academic Press, New York 1983. — ^{8c)} A. Sebald, B. Wrackmeyer, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 45. — ^{8d)} A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Spectrochim. Acta, Part A*, **37** (1981) 365. — ^{8e)} B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **166** (1979) 353.
⁹⁾ ^{9a)} A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Markö, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) 105. — ^{9b)} A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.* **111** (1976) 61. — ^{9c)} L. Marko, *Inorg. Chim. Acta* **14** (1975) L39.
¹⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54746, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
¹¹⁾ Z. B. ^{11a)} A. B. Anderson, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2598. — ^{11b)} R. S. Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.* **12** (1974) 323. — ^{11c)} P. W. Sutton, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 261.
¹²⁾ ^{12a)} H. Lang, M. Leise, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. — ^{12b)} H. Lang, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
¹³⁾ H. Lang, H. Keller, W. Imhof, S. Martin, *Chem. Ber.* **123** (1990) 417.
¹⁴⁾ I. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **14** (1968) 423.
¹⁵⁾ U. Honrath, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 559.
¹⁶⁾ ^{16a)} R. B. King, N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **15** (1985) 149. — ^{16b)} H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **118** (1985) 574. — ^{16c)} W. Voskuil, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **82** (1963) 302. — ^{16d)} T. Weil, B. Puijs, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **36** (1953) 1314.
¹⁷⁾ G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988.

[190/90]