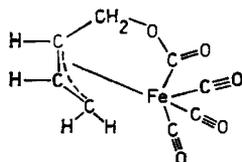


## 102. Über $\pi$ -Allyl-acyl-Eisencarbonyl-Verbindungen

von H. D. Murdoch

(3. III. 64)

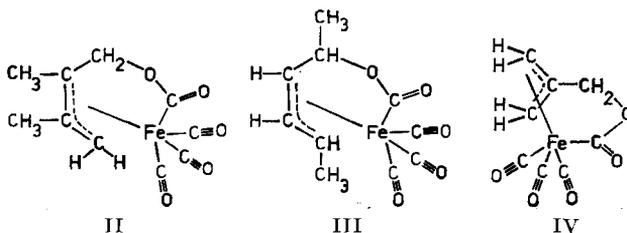
Im Zuge der Ausarbeitung einer allgemeinen Methode zur Darstellung von  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-Komplexen aus Allylhalogeniden und Diisen-enneacarbonyl [1]<sup>1)</sup> wurde versucht, eine derartige Komplexverbindung darzustellen, welche eine Alkoholgruppe als Substituenten trägt. Als geeignetes Ausgangsmaterial wurde 4-Chlorbuten-(2)-ol-(1) gewählt. Das erhaltene Reaktionsprodukt enthielt jedoch weder Alkoholgruppen noch Chlor. Die auffällige leichte Abspaltung der Alkoholgruppe legte es nahe, die Reaktion zwischen Buten-(2)-diol-(1,4) und Diisen-enneacarbonyl zu untersuchen. Es entstand das gleiche Produkt, jedoch in höherer Ausbeute. Chemische, analytische und spektroskopische Untersuchungen führten dazu, dem Reaktionsprodukt die Struktur I zuzuschreiben.



I

Die Bildung von I verläuft also unter Eliminierung von Chlorwasserstoff oder Wasser aus den organischen Ausgangsprodukten. Dabei wird ein bisher unbekannter Komplex gebildet, welcher sowohl ein Acyl-eisen- als auch ein  $\pi$ -Allyl-System besitzt.

Eine analoge Reaktion von 2,3-Dimethylbuten-(2)-diol-(1,4) und Hexen-(3)-diol-(2,4) mit Diisen-enneacarbonyl ergibt die Dimethylderivate von I, welche als II bzw. III bezeichnet werden. Weiterhin gelang es, den zu I isomeren Komplex IV aus 2-Hydroxymethylpropen-(2)-ol-(3) und Diisen-enneacarbonyl darzustellen.



II

III

IV

Die Substanzen stellen hellgelbe, kristalline Festkörper dar, die in unpolaren Lösungsmitteln schlecht, in polaren dagegen gut löslich sind. Im kristallinen Zustand sind sie gegenüber Luftenwirkung stabil, in Lösung dagegen zersetzen sie sich langsam. Sie sind thermisch instabil und zersetzen sich unterhalb des Schmelzpunktes.

<sup>1)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 941.

*IR.*: Die Komplexe zeigen die für eine Eisentricarbonylgruppe zu erwartenden drei nahezu gleich intensiven Banden im «Carbonylgebiet». Eine starke Bande bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  schreiben wir der Carbonylfunktion der Acylgruppe zu [2]. Das Spektrum zeigt keine für freie Doppelbindungen oder Alkoholgruppen charakteristische Absorption. Dagegen ist eine Bande im Gebiet von  $1450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, welche für die asymmetrische C-C-Valenzschwingung von an Eisen gebundenen Doppelbindungen spricht [3] [1].

*Kernmagnetische Resonanz*: Die Resonanzspektren der Komplexe konnten auf der Basis des Spektrums von II interpretiert werden. Letzteres ist infolge der Abwesenheit von Protonen-Protonen-Kopplung relativ einfach. Es besteht aus 5 Resonanzlinien bei  $7,96$ ,  $7,80$ ,  $7,47$ ,  $6,36$  und  $6,05\ \tau$  mit den Intensitäten  $3:3:1:1:2$  (in deuteriertem Aceton). Die Linien bei  $7,96$  und  $7,80\ \tau$  werden durch die Methylgruppen gegeben. Diejenigen bei  $7,47$  und  $6,36\ \tau$  können den Protonen der endständigen Methylengruppe des  $\pi$ -Allylsystems zugeschrieben werden. Die unterschiedliche chemische Verschiebung zweier solcher Protonen ist bereits bekannt [4]. Durch geminale Kopplung sind die Banden gespalten; die Grösse dieser Aufspaltung ( $1,9\text{ Hz}$ ) ist in Übereinstimmung mit der Zuordnung der Banden. Die unaufgespaltene Resonanzlinie bei  $6,05\ \tau$  wird den Protonen der an Sauerstoff gebundenen Methylengruppe zugeordnet. Eine derartige chemische Verschiebung für Protonen einer Methylengruppe, die sich in entsprechender Umgebung befindet, wurde bereits beobachtet [5]. Die Tatsache, dass die beiden Protonen an diesem Kohlenstoffatom äquivalent sind, kann auf Grund einer im zeitlichen Mittel bestehenden Symmetrieebene erklärt werden, in welcher die C- und O-Atome der Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$  liegen. Eine Modellbetrachtung an II zeigt, dass eine derartige Symmetrieebene möglich ist.

Das Spektrum von I in deuteriertem Chloroform besteht aus einer Serie von vier Multipletts bei  $7,0$ ,  $6,25$ ,  $5,93$  und  $5,06\ \tau$  mit den Intensitäten  $2:2:1:1$ . Die Multipletts bei  $7,0$  und  $6,25\ \tau$  werden wie oben den Protonen der endständigen Methylengruppe des  $\pi$ -Allylsystems zugeschrieben. In Übereinstimmung damit zeigen die Resonanzlinien des Multipletts Anzeichen von geminaler Kopplung. Das Dublett bei  $5,93\ \tau$  wird durch die Protonen der an Sauerstoff gebundenen Methylengruppe verursacht. Die verbleibenden Protonen des  $\pi$ -Allylsystems ergeben das Multiplett bei  $6,05\ \tau$ .

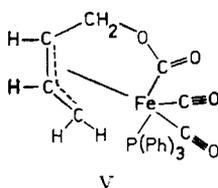
Wie auf Grund des Strukturvorschlages IV zu erwarten war, besteht das Resonanzspektrum von IV in deuteriertem Chloroform aus drei gleich intensiven Resonanzlinien bei  $7,43$ ,  $6,16$  und  $5,90\ \tau$ . Die endständigen Methylengruppen des  $\pi$ -Allylsystems ergeben die Resonanzlinien bei  $7,53$  und  $6,16\ \tau$ ; die für jede Methylengruppe jeweils zu erwartenden zwei Banden fallen auf Grund der Symmetrie zusammen; wiederum sind die Resonanzlinien durch geminale Kopplung gespalten. Die Bande bei  $5,90\ \tau$  wird wie oben der an Sauerstoff gebundenen Methylengruppe zugeschrieben.

Das Spektrum von III ist schwieriger zu deuten. Die beiden Methylgruppen geben zwei Resonanzlinien bei  $8,73$  und  $8,12\ \tau$ , welche durch Kopplung mit den Protonen am benachbarten Kohlenstoffatom aufgespalten sind. Mit Hilfe von Protonen-Protonen-Entkopplungsmethoden kann gezeigt werden, dass die Resonanzlinie der Methylgruppe bei  $8,73\ \tau$  mit demjenigen Proton gekoppelt ist, welches die chemische Verschiebung  $5,72\ \tau$  besitzt; die andere Methylgruppe ist mit dem Proton der chemischen Verschiebung  $5,87\ \tau$  gekoppelt. Letztere Resonanzlinien gehören einem komplexen Multiplett mit dem Zentrum bei  $5,8\ \tau$  an.

Die verbleibenden Protonen des  $\pi$ -Allylsystems ergeben ein Multipllett bei 5,2  $\tau$ .

*Chemische Untersuchungen:* Zersetzung von I mit Jod in Pyridinlösung gibt 3 Mol Kohlenmonoxid pro Mol Komplexverbindung, womit das Vorliegen einer Eisentricarbonylgruppe angezeigt wird. Daneben entsteht wenig Kohlendioxid. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Pyridin in Eisessig wird Butadien zusammen mit Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gebildet. Das Auftreten von Kohlendioxid in diesen Zersetzungsreaktionen deutet auf das Vorliegen der O-C=O-Gruppe in den Komplexen hin.

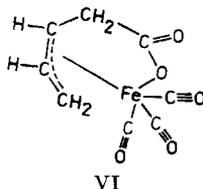
Bei der Reaktion von I mit Triphenylphosphin wird Kohlenmonoxid frei. Dabei wird eine neue Komplexverbindung V gebildet, in der eine endständige Carbonylgruppe durch Triphenylphosphin ersetzt ist. Daneben werden kleinere Mengen von Tricarbonyl-bis(triphenylphosphin)-eisen und Tetracarbonyl-triphenylphosphin-eisen gebildet. Diese Befunde unterstützen den Strukturvorschlag für I, da bekannt ist,



dass  $\pi$ -Allyl-eisentricarbonyl-halogenid-Komplexe ihre endständigen Carbonylgruppen leicht gegen Triphenylphosphin austauschen, wohingegen bei Olefin- oder Diolefin-eisencarbonylen bevorzugt der Olefin-Ligand ausgetauscht wird [4b]. Auch die Bildung der beiden Triphenylphosphin-eisencarbonyle war auf Grund der Formulierung I zu erwarten.

Die thermische Zersetzung von I in siedendem Benzol oder Cyclohexan ist noch unklar, jedoch deuten die gefundenen Produkte darauf hin, dass die Zersetzung eine Disproportionierungsreaktion darstellt. Als Hauptprodukt konnte Eisenpentacarbonyl in 50-proz. Ausbeute. (bez. auf eingesetztes Eisen) isoliert werden. Daneben entstehen in geringerer Menge noch mehrere andere Eisencarbonylverbindungen. Ihre Trennung, Reinigung und Identifizierung erwies sich als schwierig; lediglich  $\pi$ -Butadien-eisentricarbonyl (15–20%, bez. auf Eisen) konnte identifiziert werden. Als gasförmige Zersetzungsprodukte entstehen Propen, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Butadien wurde nicht gefunden.

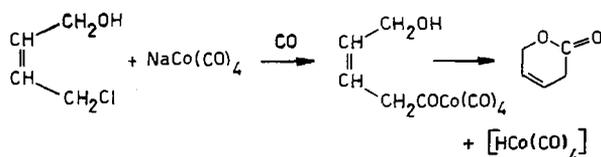
Da sich einige Eisentetracarbonylverbindungen des Butadiens und Hexatriens zu Eisenpentacarbonyl und Eisentricarbonylkomplexen disproportionieren, wie bereits beobachtet [6] [7] wurde, spricht das Auffinden von Eisenpentacarbonyl und  $\pi$ -Butadien-eisentricarbonyl für das Vorliegen einer potentiellen Eisentetracarbonylgruppe. Als eine solche kann die Acyleisentricarbonyl-Gruppierung in I angesehen werden.



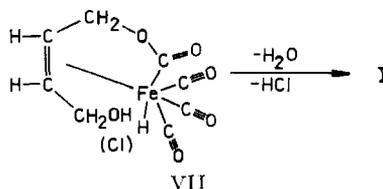
Diese Tatsache, zusammen mit der Bildung von Triphenylphosphin-eisentetracarbonyl, dürfte die zu I alternative Struktur VI ausschliessen. Eine Unterscheidung zwischen I und VI auf der Grundlage der spektroskopischen Daten ist sehr schwierig.

*Mechanismus:* Sehr wahrscheinlich verläuft die Bildung der  $\pi$ -Allyl-acyl-eisenkomplexe zunächst über  $\pi$ -Olefin-eisentetracarbonyle. Diese Ansicht wird durch die Bildung von Trieisen-dodekacarbonyl unterstützt, dessen Menge mit sinkender Ausbeute an Komplexverbindungen zunimmt.

Die Bildung der lactonartigen Struktur aus den Tetracarbonylen findet eine ungefähre Parallele in der Entstehung des 5-Hydroxypentensäure- $\delta$ -lactons bei der Umsetzung von *cis*-Chlorbutenol mit Natrium-tetracarbonylcobaltat und Kohlenmonoxid [7]. Das Lacton wird über  $\pi$ -Acyl-kobalttetracarbonyl als Zwischenprodukt gebildet, wobei offenbar eine Übertragung von Wasserstoff auf das Kobaltatom und gleichzeitig Einschlebung von Kohlenmonoxid erfolgt.



Es ist daher denkbar, dass die Abspaltung von Wasser aus den Diolen, bzw. von Chlorwasserstoff aus Chlorbutenol, eine gleichzeitige Einschlebung von Kohlenmonoxid und die Bildung des  $\pi$ -Allylsystems zur Folge hat. Die Eliminierung von Wasser bzw. Chlorwasserstoff könnte durch Übergang eines Wasserstoffs der Alkoholgruppe auf das Eisenatom mit Ausbildung eines Zwischenproduktes des Typs VII erfolgen.



### Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter trockener Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden in Kaliumbromid mit einem PERKIN-ELMER-Gerät, Modell 221, aufgenommen. Es bedeuten: *vw* sehr schwach, *w* schwach, *m* mittelstark, *s* stark, *vs* sehr starke Absorption, *sh* Bandenschulter, *dbl* Dublett. Die mit einem Stern versehenen Banden beziehen sich auf Heptanlösungen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Für die Versuche wurde Petroläther vom Sdp. 40–65° verwendet.

**Komplex I.** – a) aus Chlorbutenol [8]. Eine Suspension von 40 g Dieisen-enneacarbonyl in 100 ml Petroläther wurde mit 11 g *cis*-Chlorbutenol bei 40° gerührt. Nachdem das Enneacarbonyl vollständig reagiert war, wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel zusammen mit dem gebildeten Eisenpentacarbonyl abdestilliert. Es entstand ein gelber Festkörper, der aus Benzol-Petroläther zu hellgelben Nadeln kristallisierte. (Smp. 115–116°, Zers.) (6,1 g; 25%). Der Reaktionsrückstand enthält vorwiegend Eisen-(II)-chlorid.

b) aus Butendiol. Analog entstand aus Butendiol Komplex I in 80-proz. Ausbeute. Während der Reaktion entwich kein Gas; es bildeten sich nur kleine Mengen eines Rückstandes. Nach Beendigung der Umsetzung war die Lösung auf Grund geringer Mengen an Trieisen-dodekacarbo-

nyl grün gefärbt. Dieses konnte nach der Auskristallisation des Komplexes aus der Mutterlauge gewonnen werden.  $\nu_{\max}$ : 3280 (*w*), 3080 (*w*), 3050 (*w*), 2970 (*w*), 2950 (*sh, w*), 2900 (*m*), 2086\* (*vs*), 2031\* (*vs*), 2014\* (*vs*), 1652 (*s*), 1480 (*m*), 1460 (*m*), 1390 (*dbt, m*), 1260 (*m*), 1250 (*sh, w*), 1170 (*m*), 1065 (*ms*), 1015 (*sh, w*), 1000 (*ms*), 982 (*sh, w*), 950 (*sh, w*), 865 (*m*), 810 (*m*), 750 (*m*), 660 (*ms*)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{Fe}$  Ber. C 40,37 H 2,54 Fe 23,47% Mol.-Gew. 238  
Gef. „ 40,44 „ 2,60 „ 23,41% „ 248

**Komplex II.** – In entsprechender Weise wurde ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-2,3-Dimethylbuten-(2)-diol-(1,4) [9] mit Dieisen-eneacarbonyl umgesetzt. Dabei bildete sich Trieisen-dodekacarbonyl als Hauptprodukt. Die filtrierte und eingeeengte Reaktionslösung wurde, wie oben, an Aluminiumoxid chromatographiert. Es war nötig, zweimal zu chromatographieren, um die reine Substanz zu erhalten. Das Produkt wurde aus Äther zu gelben Nadeln umkristallisiert. Smp. 89–90° ( $\sim 1\%$ ).  $\nu_{\max}$ : 3290 (*w*), 3082 (*w*), 3010 (*w*), 3000 (*w*), 2984 (*w*), 2952 (*w*), 2882 (*w*), 2080 (*vs*), 2023 (*vs*), 2003 (*vs*), 1660 (*s*), 1460 (*w*), 1442 (*m*), 1395 (*m*), 1376 (*sh, w*), 1332 (*m*), 1215 (*m*), 1170 (*w*), 1060 (*m*), 1039 (*m*), 1014 (*sh, w*), 990 (*s*), 970 (*sh, w*), 950 (*sh, w*), 900 (*m*), 819 (*m*), 784 (*m*), 685 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Fe}$  Ber. C 45,13 H 3,79 Fe 21,00% Gef. C 45,49 H 4,18 Fe 21,53%

**Komplex III.** – Auf ähnliche Weise wurde Hexen-(3)-diol(2,4) (11,6 g) mit Dieisen-eneacarbonyl (40,0 g) umgesetzt. Während dieser Reaktion bildeten sich erhebliche Mengen an Trieisen-dodekacarbonyl. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Filtrieren eingeeengt und an Aluminiumoxid chromatographiert. Das Produkt wurde mit Äther herausgelöst und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert, wobei sich schwach gelbe Nadeln bildeten, Smp. 85–86° (6,2 g; 23%).  $\nu_{\max}$ : 3290 (*w*), 3025 (*w*), 2980 (*m*), 2955 (*w*), 2930 (*w*), 2890 (*w*), 2080\* (*vs*), 2025\* (*vs*), 2015\* (*vs*), 1660 (*s*), 1520 (*w*), 1460, 1450 (*dbt*), 1420 (*w*), 1390 (*m*), 1365 (*m*), 1348 (*m*), 1318 (*m*), 1190 (*w*), 1120 (*m*), 1092 (*m*), 1080 (*sh, w*), 1042 (*ms*), 1000 (*s*), 950 (*ms*), 878 (*m*), 828 (*m*), 765 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Fe}$  Ber. C 45,13 H 3,79 Fe 21,00% Gef. C 45,41 H 3,82 Fe 21,02%

**Komplex IV.** – Umsetzung von 2-Hydroxymethylpropen-(2)-ol-(3) [10] mit Dieisen-eneacarbonyl wie oben ergab die aus Methylchlorid-Petroläther in hellgelben Nadeln kristallisierende Komplexverbindung in einer Ausbeute von 78%. Smp. 143–144°.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{Fe}$  Ber. C 40,37 H 2,54 Fe 23,47% Gef. C 40,46 H 2,68 Fe 23,40%

$\nu_{\max}$ : 3282 (*w*), 3100 (*w*), 3021 (*w*), 2990 (*w*), 2920 (*w*), 2084 (*vs*), 2030 (*vs*), 2024 (*vs*), 1652 (*s*), 1505 (*m*), 1485 (*m*), 1400 (*sh, w*), 1395 (*m*), 1345 (*m*), 1240 (*w*), 1074 (*m*), 1050 (*m*), 1000 (*ms*), 975 (*sh, w*), 885 (*m*), 820 (*w*), 725 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Umsetzung von Komplex I mit Triphenylphosphin.** – Eine Lösung aus Komplex I (1 g) und Triphenylphosphin (1,5 g; 50% Überschuss) wurde in Benzol 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Man erhielt ein rotes Reaktionsprodukt, welches mit Petroläther verrieben, eine rot-gelbe Lösung und einen festen gelben Rückstand ergab.

Aus der Lösung konnte Tetracarbonyl-triphenylphosphin-eisen isoliert und durch Vergleich des IR.-Spektrums mit einer authentischen Probe identifiziert werden. Der feste Rückstand wurde an Aluminiumoxid chromatographiert. Das *Tricarbonyl-bis(triphenylphosphin)-eisen* (0,6 g) wurde mit Benzol-Äther (1:1) ausgewaschen und durch Vergleich der IR.-Spektrn identifiziert.

Weiteres Auswaschen der Kolonne mit Methylchlorid-Äther (1:1) ergab den *Komplex V* (1,6 g; 80%), welcher aus demselben Lösungsgemisch in schwach gelben Nadeln auskristallisierte, Smp. 188–190°.  $\nu_{\max}$ : 3060 (*w*), 3025 (*w*), 2960, 2940 (*w, d*), 2890 (*w*), 2022\* (*vs*), 1966\* (*vs*), 1660 (*s*), 1485 (*m*), 1440 (*s*), 1390 (*m*), 1372 (*m*), 1315 (*m*), 1250 (*m*), 1190 (*m*), 1165 (*m*), 1095 (*ms*), 1060 (*ms*), 1000 (*sh, w*), 1064 (*s*), 770 (*m*), 748 (*ms*), 700 (*ms*), 650 (*ms*)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{PFe}$  Ber. C 63,48 H 4,45 Fe 11,80% Gef. C 63,15 H 4,63 Fe 11,62%

**Zersetzungsreaktionen.** – a) mit einer Lösung von Jod in Pyridin. Komplex I wurde mit grossem Überschuss an Jod in Pyridin auf 60° erhitzt und das entweichende Gas aufgefangen. Es entsprach 36,8% des Kohlenmonoxids im Produkt (berechnet für 3 CO in I: 37,7%). Geringe Mengen an  $\text{CO}_2$  wurden im Gas ebenfalls nachgewiesen.

b) mit konz. HCl oder Acetanhydrid in Pyridin. Komplex I wurde mit obigen Reagenzien auf 50° erhitzt. Das entweichende Gas wurde durch IR.-Spektrum analysiert. Bei beiden Reaktionen entstanden CO,  $\text{CO}_2$  und Butadien. Die Reaktionslösung wurde nicht weiter untersucht.

c) *thermisch*. Eine bekannte Menge von Komplex I wurde unter Rückfluss in Benzol, Cyclohexan, Heptan und Toluol erhitzt. In allen Fällen bestanden die entweichenden Gase aus CO, CO<sub>2</sub> und Propen. Butadien konnte weder IR.-spektroskopisch noch gas-chromatographisch gefunden werden. Die Lösungsmittel wurden zusammen mit dem gebildeten Eisenpentacarbonyl abdestilliert. Letzteres konnte durch Intensitätsmessungen des IR.-Spektrums im Carbonylgebiet quantitativ bestimmt werden.

Das gebildete Eisenpentacarbonyl entsprach 49% des Eisens im Komplex. Der Reaktionsrückstand wurde an Aluminiumoxid chromatographiert. Obwohl die erhaltenen Fraktionen nochmals getrennt chromatographiert wurden, konnte lediglich  $\pi$ -Butadien-eisentricarbonyl, das als reine erste Fraktion mit Petroläther ausgewaschen wurde, durch den Vergleich des IR.-Spektrums mit demjenigen einer authentischen Probe identifiziert werden.

Ich danke Herrn R. HENZI für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten, Herrn Dr. K. NOACK für IR.-Messungen, Herrn Dr. J. E. LANCASTER (American Cyanamid Company, Central Research Laboratories, Stamford, Conn. USA) für NMR.-Messungen sowie der INTERNATIONAL NICKEL (MOND) COMPANY, LTD. für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl.

#### SUMMARY

The reactions of allylic diols or allylic chloro-alcohols with di-iron-eneacarbonyl give, by elimination of water or HCl,  $\pi$ -allyl-acyl-iron-tricarbonyl complexes. The structures of these products are discussed on the basis of spectroscopic and chemical studies.

Cyanamid European Research Institute  
Cologne/Genf

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. D. MURDOCH & E. WEISS, *Helv.* **45**, 1927 (1962).
  - [2] T. H. COFFIELD, J. KOZIKOWSKI & R. D. CLOSSON, *J. org. Chemistry* **22**, 598 (1957); W. BECK, W. HIEBER & H. TENGLER, *Chem. Ber.* **94**, 862 (1961); J. A. McCLEVERTY & G. WILKINSON, *J. chem. Soc.* **1963**, 4096.
  - [3] B. H. P. FRITZ & G. N. SCHRAUZER, *Chem. Ber.* **94**, 650 (1961); E. O. FISCHER & K. FICHTEL, *ibid.* **94**, 1200 (1961); J. CHATT & L. A. DUNCANSON, *J. chem. Soc.* **1953**, 2939.
  - [4] a) J. A. BERNARD, H. B. JONASSEN & D. W. MOORE, *Inorg. Chemistry* **2**, 601 (1963); b) H. D. MURDOCH, J. E. LANCASTER & E. WEISS, unveröffentlichte Ergebnisse.
  - [5] L. M. JACKMAN, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry*, Pergamon Press 1959, p. 55.
  - [6] H. D. MURDOCH & E. WEISS, *Helv.* **45**, 1156 (1962); **46**, 1588 (1963).
  - [7] R. F. HECK, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1460 (1963).
  - [8] J. COLONGE & G. POILANE, *Bull. Soc. chim. France* **1955**, 953.
  - [9] O. J. SWEETING & J. R. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1057 (1946).
  - [10] A. MOORADIAN & J. B. CLOKE, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 942 (1945).
-