

ZUR AKTIVIERUNG LITHIUMORGANISCHER REAGENZIEN

M. SCHLOSSER

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg (Deutschland)

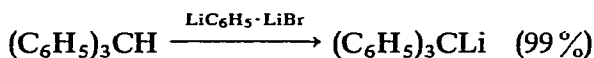
(Eingegangen den 4. August 1966)

EINLEITUNG

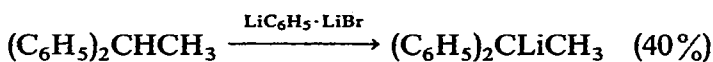
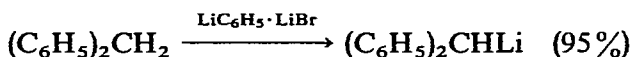
Additionen, Metallierungen oder Isomerisierungen lithiumorganischer Reagenzien verlaufen häufig so langsam, daß eine Reaktionsbeschleunigung aus präparativen Gründen willkommen wäre. Bei der Suche nach einer geeigneten Katalyse ging man davon aus, daß Tetrahydrofuran die metallorganische Reaktivität außerordentlich steigert (für Beispiele siehe Ref. 1–3)*. Dem Tetrahydrofuran ist aber 1,2-Dimethoxyäthan ("Glyme")** vorzuziehen, weil darin Lithiumorganyle wesentlich haltbarer sind.

ERGEBNISSE

Es zeigte sich, daß Triphenylmethan durch Lithiumbromid-haltiges Phenyllithium in 1,2-Dimethoxyäthan schätzungsweise 10^5 mal rascher als in Äther metalliert wird. Bei 0° erhält man binnen weniger Minuten nahezu quantitativ Triphenylmethylithium***:



In Dimethoxyäthan oder Dimethoxyäthan/Äther-Gemisch (1:1) lassen sich auch benzylständige Wasserstoffe von Diphenylmethan, 1,1-Diphenyläthan und anderen Diarylalkanen durch Lithium substituieren. Arbeitet man bei mäßiger Verdünnung, dauern die Umsetzungen freilich 20 Std. und länger. Diphenylmethylithium**** und 1,1-Diphenyläthyllithium wurden durch Carboxylieren und durch Deuterolyse charakterisiert.

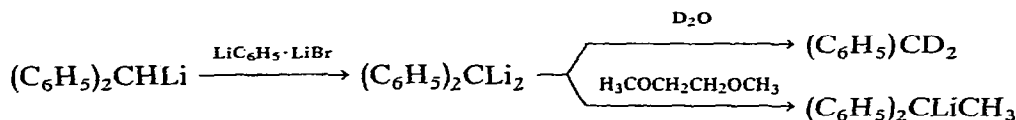


* Außerdem: Dicinnamyläther wird von n-Butyllithium in Diäthyläther bei 20° zögernd und uneinheitlich angegriffen, in Tetrahydrofuran bei -78° jedoch in 2–3 Minuten an der Allylstellung metalliert. Die rote lithiumorganische Verbindung lagert sich langsamer in das farblose 1,4-Diphenyl-1,5-hexadien-3-ol um*.
** Kondensationsreaktionen mit Natrium-malonestern laufen in 1,2-Dimethoxyäthan rund 100 mal rascher ab als in Benzol oder Diäthyläther^{5,6}.

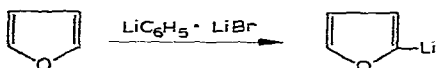
*** Gilman und Morton⁷ gewannen aus Triphenylmethan und Phenyllithium in Äther 11% Triphenylmethylithium.

**** Gilman und Bebb⁸ metallierten Diphenylmethan mit n-Butyllithium in Äther in 20% Ausbeute.

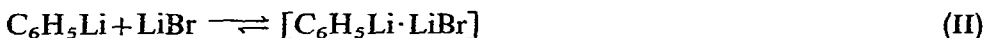
Ein Überschuß an Phenyllithium vermag im Diphenylmethan sogar das zweite benzyliche Wasserstoffatom anzugreifen. Die doppelte Metallierung zum Diphenylmethyldilithium wurde durch die Deuterolyse zum Diphenylmethan- α,α - d_2 (20%) bewiesen. Außerdem isolierte man aus den Ansätzen mit überschüssigem Phenyllithium stets wechselnde Mengen an 1,1-Diphenyläthan (6–24%). Offenbar wurde das Diphenylmethyldilithium vom 1,2-Dimethoxyäthan alkyliert:



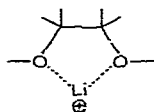
Furan ergab analog α -Furyllithium*, das zur α -Furylcarbonsäure (54%) abgewandelt wurde:



Auf welche Weise erhöht nun das polare Solvens die Reaktivität des Phenyllithiums? Eine Verschiebung der Gleichgewichtslagen vom Autokomplex (I) und dem LiBr-Addukt (II) weg und auf das monomere, freie Phenyllithium hin spielt zweifellos mit, kann aber nicht ausschlaggebend sein. Denn die Dissoziationskonstanten der beiden Komplexe (I) und (II) sind nur mäßig klein⁹.



Von großer Bedeutung scheint jedoch die Fähigkeit des Dimethoxyäthans zu sein, das Lithium-Kation chelatisierend (vgl. Ref. 10 und 11) fest zu binden und zu umhüllen:



Dank dieser starken Solvation des Lithium-Kations ändert sich der Übergangszustand der Metallierung: aus dem unpolaren Vierzentren-Mechanismus (III) wird eine schnelle Carbanion-Reaktion (IV).



Das Lithium-Kation sollte sich um so besser solvatisieren lassen, je basischer der solvat-bildende Sauerstoff und je schlanker das Donatormolekül ist. Man würde

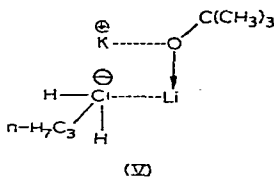
* Gilman und Bebb⁸ erhielten 40% α -Furyllithium bei 4-stdg. Einwirken von Phenyllithium auf Furan in Äther.

daher erwarten, daß Alkoholate lithiumorganische Reaktionen ganz besonders beschleunigen. Wie man nun beobachtete, sind Lithiumalkoholate, weil sie wenig dissoziieren, dazu nicht in der Lage; im Gegenteil, sie hemmen die Metallierungs- und Anlagerungsreaktionen lithiumorganischer Reagenzien. Jedoch erwiesen sich Alkoholate mit großen Gegenionen $[K^+, N(n-C_4H_9)_4^+]$ in der Tat als starke Aktivatoren.

Versetzte man bei Raumtemperatur eine benzolische Lösung von Kalium-tert-butanolat mit der äquivalenten Menge n-Butyllithium, traten etwa nach einer halben Minute eine Trübung und bald danach ein Niederschlag auf. Der Niederschlag lieferte nach der Hydrolyse Benzol, tert-Butanol, Lithiumhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Vermutlich handelte es sich um ein Addukt aus Phenyllithium und Kalium-tert-butanolat.

Carboxylierte man die Suspension, ließen sich bis zu 77% Benzoesäure fassen. Die Ausbeute blieb nahezu gleich, ob man nach einer Minute oder ob man nach mehrstündigem Rühren auf festes Kohlendioxyd goß. Die Umsetzung scheint mit dem Auftreten des Niederschlags beendet zu sein. Verwendete man n-Butyllithium und Kalium-tert-butanolat im Verhältnis 3 : 1, dann konnten nur rund 50% Benzoesäure (bezogen auf das n-Butyllithium) isoliert werden.

Wird eine Lösung von n-Butyllithium in Benzol allein 3 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht, lassen sich < 1% Phenyllithium nachweisen*. Der Zusatz von Kalium-tert-butanolat steigert also die Reaktionsgeschwindigkeit ganz außerordentlich. Wirksames Metallierungsagens dürfte der Komplex (V) sein:



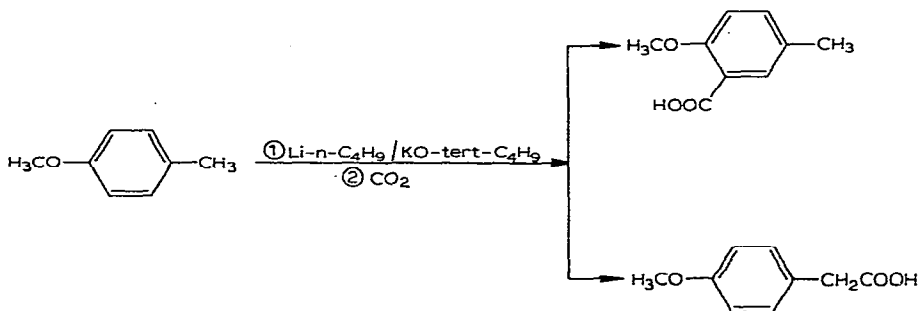
Mit n-Butyllithium/Kalium-tert-butanolat ließen sich in benzolischer Lösung auch momentan Triphenylmethan, Diphenylmethan und Toluol** metallieren. Die Carboxylierung lieferte 90% Triphenylelessigsäure, 88% Diphenylelessigsäure bzw. 71% Triphenylelessigsäure. Das Metallierungsprodukt des Toluols war bemerkenswerterweise orange-gelb gefärbt. Daraus kann man folgern, daß nicht ein Addukt aus Benzylkalium und Lithium-tert-butanolat, sondern ein durch Kalium-tert-butanolat polarisiertes Benzylolithium vorlag; denn Benzylolithium ist als gelb¹³, Benzylkalium jedoch als (orange)rot¹⁴ beschrieben.

Ziegelrot war die Suspension, die bei der Zugabe von *p*-Kresol-methyläther zur benzolischen Lösung von Kalium-tert-butanolat und n-Butyllithium anfiel. Sie enthielt ein Gemisch zweier Metallorganyle, die mit festem Kohlendioxyd in 59%

* Bei Raumtemperatur vermag n-Butyllithium auch in Gegenwart von Triäthylamin kein Benzol zu metallieren; in Gegenwart von Tetramethyläthylendiamin¹¹ bilden sich erst nach 3 Stdn. rund 60% Phenyllithium.

** Die rasche Metallierung des Toluols durch n-Butyllithium/Kalium-tert-butanolat wurde unabhängig von Lochmann *et al.*¹² entdeckt. Die tschechischen Autoren haben außerdem wertvolle Ergebnisse über die Umsetzung von Lithiumorganyle mit Natriumalkoholaten gesammelt.

2-Methoxy-5-methylbenzoesäure vom Schmp. 65–67° und 10% 4-Methoxyphenyl-essigsäure übergeführt wurden.



Allylbenzol gab mit *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butanolat sofort ein leuchtend orangerotes Anion, das *cis-trans*-isomer auftrat, denn nach der Protolyse mit ätherischem Chlorwasserstoff erhielt man *trans*-Methylstyrol, *cis*-Methylstyrol und Allylbenzol (10 : 1 : 2). Die Carboxylierung führte zu einem Carbonsäuren-Gemisch, aus dem durch fraktionierte Kristallisation 20% *trans*-Styrylessigsäure vom Schmp. 86–88° abgetrennt werden konnten.

Nicht nur Metallierungen, sondern auch Additionen lassen sich mit Kalium-*tert*-butanolat beschleunigen. Eine Lösung von salzfreiem Phenyllithium und Kalium-*tert*-butanolat in Benzol/Äther (10 : 1) wurde mit Äthylen unter einem Druck von 50 at gesättigt. Nach der Hydrolyse wurden Äthylbenzol (25%), *n*-Butylbenzol (1%), höhere Telomere und etwas polymeres Material, offenbar Polymethylen, gefunden*^{***}.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Reaktionen wurden unter Reinstickstoff- oder Argon-Atmosphäre und mit absolut trockenen Lösungsmitteln ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Das verwendete schwere Wasser enthielt 99,7% D₂O. Das Kalium-*tert*-butanolat war im Vakuum sublimiert worden. *n*-Butyllithium wurde in Form einer 2,3 M Lösung in Hexan eingesetzt.

1. Metallierungen in 1,2-Dimethoxyäthan

Triphenylmethan. 15 mMol Triphenylmethan und 16 mMol Phenyllithium (aus Brombenzol), in insgesamt 19 ml Diäthyläther und 19 ml 1,2-Dimethoxyäthan gelöst, wurden 5 Min. bei 0° gerührt. Mit 2 ml schwerem Wasser versetzt, entfärbte sich die tief kirschrote Lösung sofort. Den Äther ließ man abdunsten und kristalli-

* Die Ausbeuten litten darunter daß das verwendete Äthylen nur etwa 90% rein war. Bei 110° läßt sich Äthylen auch durch Phenyllithium/Tetramethyläthylendiamin telomerisieren¹¹.

** *Anmerkung bei der Korrektur.* In einer Patentanmeldung der Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Oklahoma (USA), (Brit. Patent Nr. 1 029 445, angemeldet am 6. Nov. 1964) werden zahlreiche Kombinationen von Metallorganen mit Metallalkoholaten, Metallphenolaten oder Metallamiden beschrieben, darunter auch das Paar *n*-Butyllithium(Kalium-*tert*-butanolat. Diese Kombinationen sind als sehr wirksame Katalysatoren erkannt worden, mit der Hilfe sich Diene polymerisieren oder Diene und Styrole kopolymerisieren lassen. Auf dieses Patent machte mich freundlicherweise Herr Dr. F. Wingler, Leverkusen, aufmerksam.

sierte den Rückstand aus Äthanol um: 3.44 g (94 %) Triphenylmethan-*d*, dessen Kernresonanzspektrum kein aliphatisches Proton mehr erkennen ließ.

In einen gleichartigen zweiten Ansatz wurden statt D_2O CO_2 -Stücke eingebracht. Nach dem Auftauen schüttelte man mit Wasser aus, säuerte die wäßrig-alkalische Phase schwach an, filtrierte den Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus Äthanol um; man erhielt 79 % Triphenylessigsäure vom Schmp. 266–269° (Mischprobe mit authentischem Material).

Diphenylmethan. (a). Eine Lösung von 15 mMol Diphenylmethan und 15 mMol Phenyllithium (aus Brombenzol) in insgesamt 22 ml Äther und 20 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurde 20 Stdn. lang bei Raumtemperatur (ca. 20°) gerührt, dann mit 2 ml D_2O versetzt und neutral gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Äther vertrieben und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert: 91 % Diphenylmethan- α -*d* vom Sdp. 130–133°/14 mm. Laut NMR waren 0.95 benzylständige Wasserstoffe pro Molekül durch Deuterium ersetzt worden, wenn man für Biphenyl (5%; aus dem Phenyllithium) und 1,1-Diphenyläthan (1%), die im Destillat gaschromatographisch entdeckt worden waren, korrigierte.

Ein gleichartiger Ansatz wurde nicht deuterolysiert, sondern durch Aufgießen auf zerstoßenes, festes Kohlendioxyd carboxyliert. Es wurde wie bei der Triphenylessigsäure aufgearbeitet; man isolierte 72 % Diphenylessigsäure vom Schmp. 144–145°.

(b). Eine Lösung von 20 mMol Diphenylmethan und 60 mMol Phenyllithium (aus Brombenzol) in 85 ml Äther und 50 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurden 16 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und dann deuterolysiert. Das Destillat enthielt Diphenylmethan und 1,1-Diphenyläthan im Verhältnis 87 : 13 und daneben Biphenyl. Laut NMR waren im Durchschnitt 1.2 Atome Wasserstoff in der Benzylstellung ($\delta = 3.87$ ppm) des Diphenylmethans durch Deuterium substituiert worden.

Ein gleichartiger Ansatz lief 30 Stdn. statt 16 Stdn. und wurde dann hydrolysiert. Die Ausbeute an 1,1-Diphenyläthan betrug nun 43%. Man verglich es mit Hilfe des NMR und des Gaschromatogramms [2 m Silikonöl DC (15%) bei 200°] mit authentischem Material [hergestellt aus 1,1-Diphenyläthylen durch Hydrieren in Gegenwart von Raney-Nickel (vgl. Ref. 15)].

1,1-Diphenyläthan. 1,1-Diphenyläthan (15 mMol), 15 mMol (22 ml) ätherisches Phenyllithium (aus Brombenzol) und 20 ml 1,2-Dimethoxyäthan wurden gemischt und blieben 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend zersetzte man mit 2 ml Deuteriumoxyd, wusch neutral und trocknete. Durch Destillation trennte man 2.25 g 1,1-Diphenyläthan vom Sdp. 150–155°/17 mm ab. Die Intensität des Kernresonanzsignals bei $\delta = 4.01$ ppm ($J = 7.5$ Hz Quadruplett) ließ erkennen, daß rund 40% der Benzylstellungen deuteriert waren, wenn man noch die gaschromatographisch entdeckten Begleitstoffe 2,2-Diphenylpropan (3%) und Biphenyl (5%) berücksichtigte. (Gaschromatographie: 2m Silikonfett DC 15%, Temperaturprogramm von 150° bis 200°).

Furan. Phenyllithium (20 mMol, aus Brombenzol) und 25 mMol Furan wurden in 23 ml 1,2-Dimethoxyäthan gemischt. Nach 23 stdg. Stehen bei Raumtemperatur goß man das Reaktionsgemisch auf Trockeneis, ließ auftauen und versetzte mit einem kleinen Überschuß an ätherischem Chlorwasserstoff. Am Rotationsverdampfer zog man alle Lösungsmittel ab und holte aus dem Rückstand durch zweimaliges Sublimieren im Ölpumpenvakuum 54% α -Furancarbonsäure vom Schmp. 120–124° (Mischprobe) heraus.

2. Metallierungen in Gegenwart von Kalium-tert-butanolat

Benzol. Zu einer Lösung von 3.05 mMol Kalium-tert-butanolat in 22 ml Benzol tropfte man binnen 2 Min. 3.06 mMol einer 2.3 M n-Butyllithium-Lösung in Hexan. Die Mischung nahm sehr bald eine olivgraue Färbung an, wurde trüb und schied einen feinkörnigen, schmutzig-grauen Niederschlag ab. Nachdem man die Suspension noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt hatte, brach man die Umsetzung durch Zugabe von 0.6 ml 1,2-Dibromäthan in 20 ml Äther ab. Die benzolische Lösung wurde neutral gewaschen, mit einer definierten Menge Cumol als "inneren Standard" versetzt und gaschromatographisch untersucht. (2m Carbowax 15%, 140°). Durch Vergleich der Peakflächen des Cumols und des Brombenzols und durch Korrektur anhand einer Eichkurve ergab sich, daß 77% Brombenzol (bezogen auf n-Butyllithium) entstanden waren.

Einen analogen Ansatz verdünnte man, nachdem 3 Stdn. lang gerührt worden war, mit 10 ml Pentan und goß ihn auf fein zerschlagenes, festes Kohlendioxyd. Später schüttelte man mit 1 N Natronlauge aus, säuerte den alkalischen Extrakt schwach an und nahm die ausgeschiedene Säure in Dichlormethan auf. Nach dem Waschen und Trocknen wurde eingedunstet. Es blieben 78% Benzoesäure vom Schmp. 118–120° (nach einmaligem Kristallisieren aus Wasser: Schmp. 122°) zurück.

Triphenylmethan. Sobald 5 mMol n-Butyllithium zu der klaren Lösung von 5 mMol Kalium-tert-butanolat und 5 mMol Triphenylmethan in 50 ml Benzol gefügt wurde, fiel sofort ein intensiv kirschroter Niederschlag aus. Als man 15 Min. später, wie beschrieben, carboxylierte und aufarbeitete, fand man 90% Triphenylesigsäure vom Schmp. 264–267° (Mischprobe).

Diphenylmethan. Ein analoger Ansatz mit 5 mMol Diphenylmethan lieferte eine orangerote Suspension und—nach dem Carboxylieren—88% Diphenylesigsäure vom Schmp. 143.5–145° (Mischprobe).

Toluol. n-Butyllithium (4 mMol) verwandelte eine homogene Mischung von 4 mMol Kalium-tert-butanolat, 35 ml Benzol und 5 ml Toluol in eine (orange-)gelbe Suspension. Nach 30 Min. Rühren wurde carboxyliert. Man isolierte 71% Phenylesigsäure vom Schmp. 71–73.5° (Mischprobe).

p-Kresol-methyläther. Eine n-Butyllithium-Lösung (5.5 mMol) wurde zu 5.5 mMol Kalium-tert-butanolat und 8 mMol p-Kresol-methyläther, gemeinsam suspendiert in 20 ml Petroläther, binnen 5 min. getropft. Die ziegelrote Suspension wurde noch eine Stunde lang kräftig gerührt und dann auf zerstoßenes Trockeneis gegossen. In den alkalischen Auszug ging ein Gemisch zweier Carbonsäuren (zusammen 69% bezogen auf n-Butyllithium). Sie wurden durch Ansäuern und Ausschütteln mit Dichlormethan isoliert. Eine Probe wurde mit Diazomethan verestert und gaschromatographisch untersucht: sie enthielt 2-Methoxy-5-methylbenzoesäure-methylester und 4-Methoxyphenylesigsäure-methylester im Verhältnis 85:15 (Retentionsvergleich mit authentischem Material).

Durch Kristallisation aus Cyclohexan gelang es, aus dem Carbonsäuren-Gemisch 30% 2-Methoxy-5-methylbenzoesäure vom Schmp. 65–67° (Lit. 67°) abzutrennen. (Gef.: C, 64.96; H, 5.94. C₉H₁₀O₃ ber.: C, 65.10; H, 6.06%.)

Allylbenzol. Ein analoger Ansatz mit 3 ml sorgfältig destilliertem Allylbenzol an Stelle des p-Kresol-methyläthers wurde leuchtend orangefarben. Die Carboxylierung führte zu einem Säuregemisch. Beim Kristallisieren aus Cyclohexan schieden

sich farblose Nadelchen vom Schmp. 85.5–88° ab, die durch Mischschmelzprobe als *trans*-Styrylessigsäure (20%) erkannt wurden.

Wurde der Ansatz nicht carboxyliert, sondern in ätherischen Chlorwasserstoff eingerührt, dann resultierte laut Gaschromatogramm (2 m Carbowax 15%, 170°) eine Mischung aus *cis*- und *trans*-Methylstyrol sowie Allylbenzol.

trans-Methylstyrol. Praktisch das gleiche Gemisch aus *trans*- und *cis*-Methylstyrol und Allylbenzol (78 : 8 : 14) erhielt man, wenn man von isomerenreinem *trans*-Methylstyrol ausging.

3. Addition von Phenyllithium an Äthylen

Unter Argon-Schutzatmosphäre wurde ein 1 l V2A-Autoklav mit einer Lösung von 29 mMol Kalium-tert-butanolat in 300 ml Benzol und einer Lösung von 28 mMol salzfreiem Phenyllithium in 40 ml Benzol und 10 ml Äther beschickt. Unter Schütteln wurde bis zu einem Druck von 50 atm mit Äthylen gesättigt. Nach 10 Stdn. Schütteln wurde der Autoklav geöffnet und geleert. In der Benzollösung schwammen grünbraune, schwammige Klümpchen, die sich auf Zusatz von 10 ml Äthanol entfärbten. Nachdem mit Wasser neutral gewaschen und mit Calciumsulfat getrocknet worden war, destillierte man das Benzol über eine Widmer-Spirale ab. Wie die gaschromatographische Untersuchung auf verschiedenen Säulen lehrte, enthielten das Benzol-Destillat und der Rückstand (4.4 g) insgesamt 25% Äthylbenzol und 1.2% n-Butylbenzol, außerdem Verunreinigungen, die aus dem Äthylen stammten. (Gaschromatographie, z.B.: 2m Carbowax 15%, Temperaturprogramm von 90° bis 180°).

Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Benzols geblieben war, ging im Vakuum bei Sdp. 70–90°/50 mm größtenteils über. Es blieb im Kolben ein Harz zurück, das mehrmals mit Äther ausgekocht und getrocknet wurde. Es waren 0.22 g eines grau-weißen, amorphen Pulvers. Sein Infrarot-Spektrum (720s, 730m, 860w, 1280w, 1480s, 3880s, 2940s) in KBr ist dem eines Polyäthylen-Films recht ähnlich.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich für großzügige Unterstützung Dank, Herrn Prof. Dr. G. WITTIG für sein förderndes Interesse. Frl. G. MÜLLER für experimentelle Mithilfe.

ZUSAMMENFASSUNG

Kaliumalkoholate steigern noch mehr als polare Äther die Reaktivität von Lithiumorganyleen. Während Phenyllithium in 1,2-Dimethoxyäthan immerhin Triarylmethane, Diarylmethane und Furan rasch in die lithiumorganischen Verbindungen überführt, metalliert in Gegenwart von Kalium-tert-butanolat n-Butyllithium sogar Benzol und lagert sich Phenyllithium selbst bei Raumtemperatur an Äthylen an.

SUMMARY

Potassium alkoxides enhance the reactivity of organolithium compounds even more than polar ethers. Whilst in 1,2-dimethoxyethane phenyllithium is able to

lithiate triarylmethanes, diarylmethanes and furan, n-butyllithium will in the presence of potassium tert-butoxide even metallate benzene and add to ethylene at room temperature.

LITERATUR

- 1 H. GILMAN UND T. S. SODDY, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1715.
- 2 U. SCHÖLLKOPF UND W. FABIAN, *Ann. Chem.*, 642 (1961) 2.
- 3 G. KÖBRICH UND H. TRAPP, *Z. Naturforsch.*, 186 (1963) 1125.
- 4 G. WITTIG UND M. SCHLOSSER, unveröffentlicht (1960).
- 5 H. D. ZOOK UND T. J. RUSSO, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1258.
- 6 H. E. ZAUGG, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 837.
- 7 H. GILMAN UND J. W. MORTON, *The Metalation Reactions with Organolithium Compounds, Organic Reactions*, Band VIII, Wiley, New York, 1954, S. 302.
- 8 H. GILMAN UND R. L. BEBB, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 109.
- 9 M. SCHLOSSER UND V. LADENBERGER, unveröffentlicht.
- 10 G. WITTIG, *Naturwissenschaften*, 30 (1942) 697; G. WITTIG UND R. POLSTER, *Ann. Chem.*, 599 (1956) 4.
- 11 G. G. EBERHARDT UND W. A. BUTTE, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2928.
- 12 L. LOCHMANN, J. POSPISIL UND D. LIM, *Tetrahedron Letters*, (1966) 257.
- 13 F. HEIN, E. PETZCHNER, K. WAGLER UND F. A. STEGLITZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 141 (1924) 161.
- 14 C. E. CLAFF UND A. A. MORTON, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 440.
- 15 W. G. BROWN, C. J. MIGHTON UND M. SENKUS, *J. Org. Chem.*, 3 (1938) 62, speziell 71.

J. Organometal. Chem., 8 (1967) 9-16