

NUCLEOPHILE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN SPIROCYCLEN DES PENTAKOORDINIERTEN ANTIMONS

D. HELLWINKEL UND M. BACH

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Dezember 1970)

SUMMARY

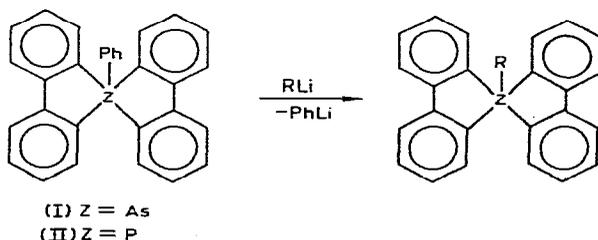
Phenylbis-2,2'-biphenyleneantimony (III) reacts with n-butyllithium to give pentabutylantimony (IV), which, after cleavage by acid is identified as the tetrabutylantimony cation. Phenyllithium reacts with the spirocycles (III) and (XII) cleaving one ring and giving products with one more phenyl group. The mixed cyclic derivative (XVI) reacts with phenyllithium and its six-membered ring is cleaved. With lithium alanate and with alkali metals the spiro compound (III) is decomposed to the 2,2'-biphenyleneantimony anion (XXV).

ZUSAMMENFASSUNG

Phenylbis-2,2'-biphenylylantimon (III) reagiert mit n-Butyllithium zu Pentabutylantimon (IV), das nach saurer Spaltung als Tetrabutylstibonium-Kation identifiziert wird. Mit Phenyllithium reagieren die Spirocyclen (III) und (XII) lediglich unter Aufspaltung eines Ringsystems zu Produkten, die eine zusätzliche Phenylgruppe enthalten. Das gemischt-cyclische (XVI) reagiert mit Phenyllithium unter Spaltung des sechsgliedrigen Ringsystems. Mit Lithiumalanat und mit Alkalimetallen wird das Spiroderivat (III) bis zur Stufe des 2,2'-Biphenylylen-stibid-Anions (XXV) abgebaut.

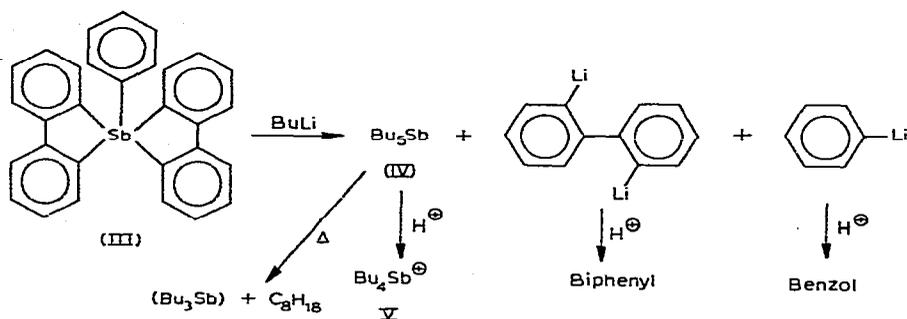
REAKTIONEN MIT LITHIUMORGANYLEN

Pentaorganyle der niederen Elemente der fünften Hauptgruppe vom Typ des Phenylbis-2,2'-biphenylylenarsens (I)¹ und -phosphorans (II)² reagieren mit carbanionischen Reagenzien unterschiedlicher Nucleophilie ausschliesslich unter Verdrängung des einzelnen Restes – hier des Phenylrestes – wobei das spirocyclische Gerüst erhalten bleibt.



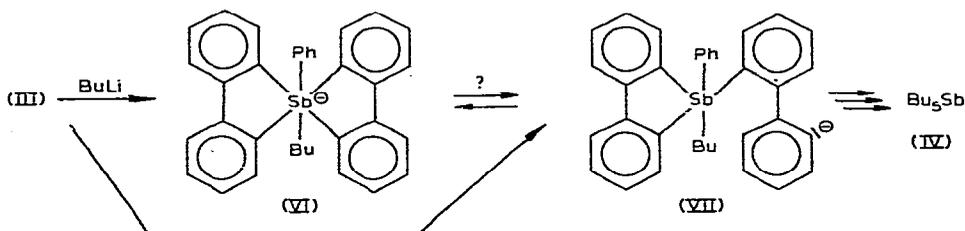
Da in analogen Derivaten des pentavalenten Antimons auf Grund des größeren Zentralatomradius mit erheblichen Ringspannungen zu rechnen war³, konnte man hier grundsätzlich andere Reaktionsmöglichkeiten erwarten.

Tatsächlich werden bei der Umsetzung von Phenylbis-2,2'-biphenylylantimon (III)^{4,5} mit überschüssigem n-Butyllithium *alle* Aromatenreste unter Bildung von Penta-n-butylantimon (IV) substituiert. Letzteres liefert bei der sauren Zersetzung des Reaktionsgemisches Tetrabutylstibonium-Kation (V), das als Tetraphenylborat isoliert wurde. Weiterhin lassen sich Benzol und Biphenyl nachweisen.



Um das hier als Zwischenprodukt formulierte Pentabutylantimon (IV) weiter abzusichern, unterzog man die Reaktionsprodukte einer schonenden Thermolyse, wonach n-Octan nachzuweisen war. Wittig und Steinhoff⁶ haben gezeigt, dass auch Pentaphenylantimon mit n-Butyllithium zu Pentabutylantimon reagiert, welches wiederum nach saurer Spaltung als Tetraphenylstibonium-tetraphenylborat nachgewiesen wurde.

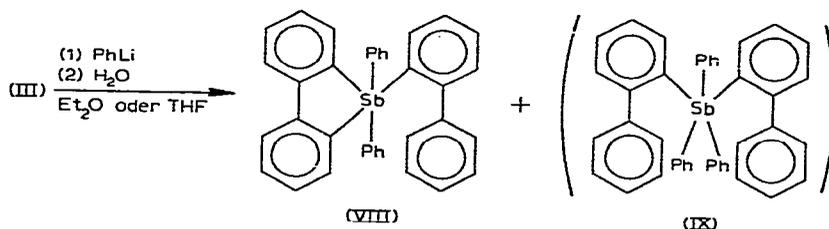
Da bei der Zugabe von n-Butyllithium zu der Ätherlösung von (III) zunächst ein dicker, farbloser Niederschlag entstand, der sich innerhalb einer halben Stunde wieder löste, liegt die Vermutung nahe, dass in erster Reaktionsstufe ein at-Komplex (VI) oder /und direkt das ringoffene Carbanion (VII) gebildet werden, von denen aus die weiteren Substitutionen ihren Fortgang nehmen.



Die Annahme eines intermediären at-Komplexes wird dadurch bekräftigt, dass ein solcher bei der Umsetzung von Pentaphenylantimon mit Phenyllithium ja als stabile Verbindung isolierbar ist⁷. Dementsprechend hatte Wittig schon früher ähnliche Austauschreaktionen an Antimonderivaten über intermediäre at-Komplexe formuliert⁸. Um die Problematik derartiger Reaktionszwischenprodukte etwas ein-

gehender zu beleuchten, wurden Untersuchungen mit dem weniger reaktionsfähigen Phenyllithium durchgeführt.

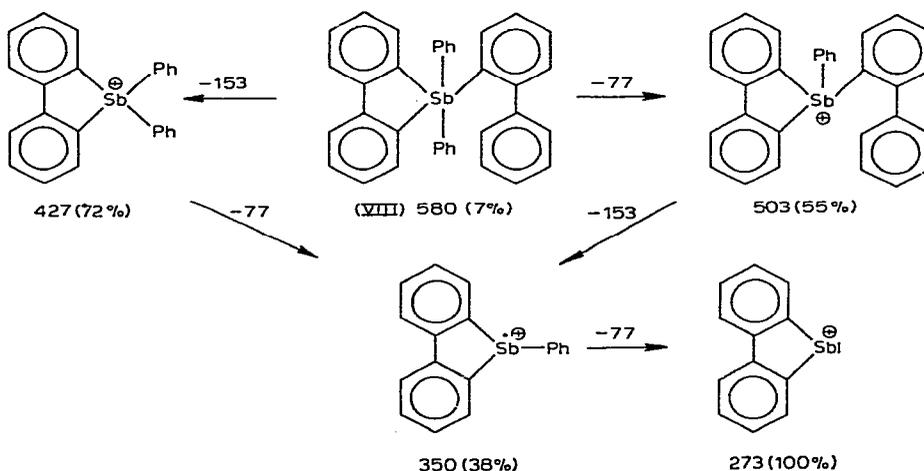
Die Reaktion des Phenylbis-2,2'-biphenylylantimons (III) mit überschüssigem Phenyllithium in Äther oder Tetrahydrofuran zeitigt dann auch weniger drastische, aber dennoch das Spiroskelett zerstörende Folgen. Es entsteht wieder sofort ein weisser Niederschlag, der sich aber nicht mehr löst. Nach der Hydrolyse kann man ein Produkt isolieren, das eine zusätzliche Phenylgruppe enthält, wie die Analysen und die Massenspektren beweisen. Die Massenspektren liefern auch Hinweise, dass bei diesen Reaktionen in geringem Ausmasse noch Triphenylbis-2-biphenylylantimon (IX) gebildet wird; dies wird gegenwärtig eingehender geprüft.



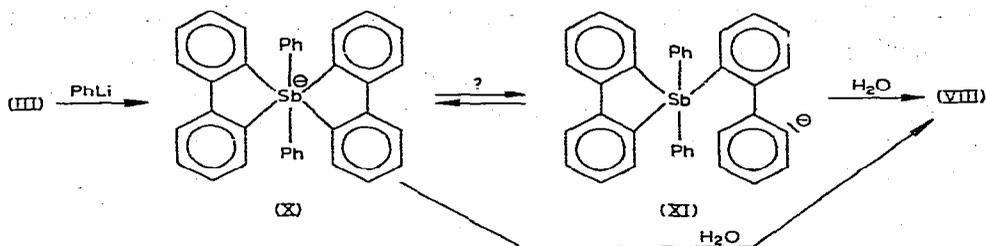
SCHEMA 1

MASSENSPEKTROSKOPISCHES FRAGMENTIERUNGSSCHEMA FÜR (VIII)

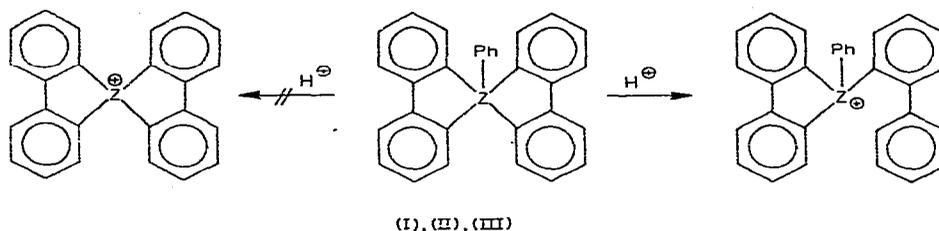
Alle relativen Intensitäten und Massenzahlen sind auf das häufigste Antimonisotop ^{121}Sb bezogen



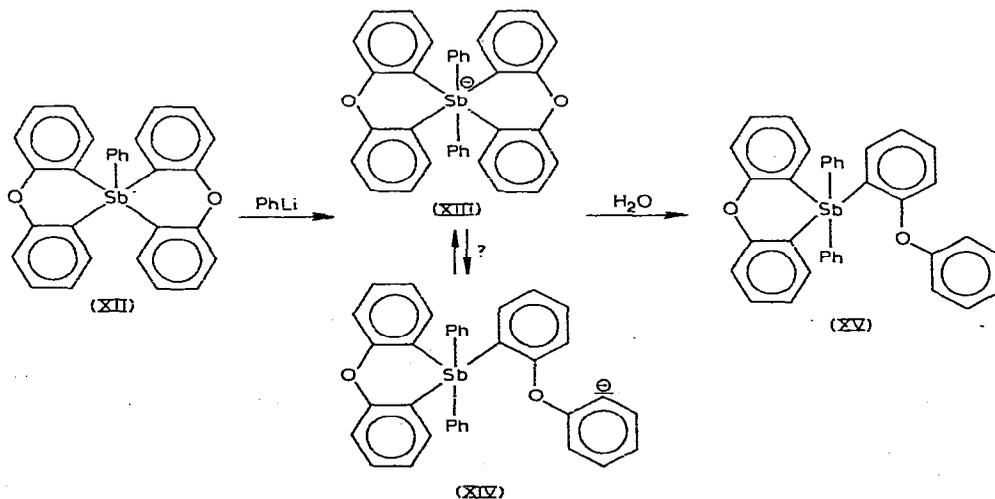
Ob es sich bei dem primär entstandenen weissen Niederschlag um den at-Komplex X, um die carbanionische Spezies (XI) oder um ein Gleichgewicht beider handelt, kann nicht entschieden werden. Bei (XI) versteht sich die Protonierung zum Endprodukt (VIII) von selbst, aber auch der at-Komplex (X) sollte wegen der erheblichen Ringspannungen³ in den Stibafluoren-Systemen durch elektrophile Agentien in kinetisch kontrollierter Reaktion ausschliesslich unter Ringsprengung angegriffen werden.



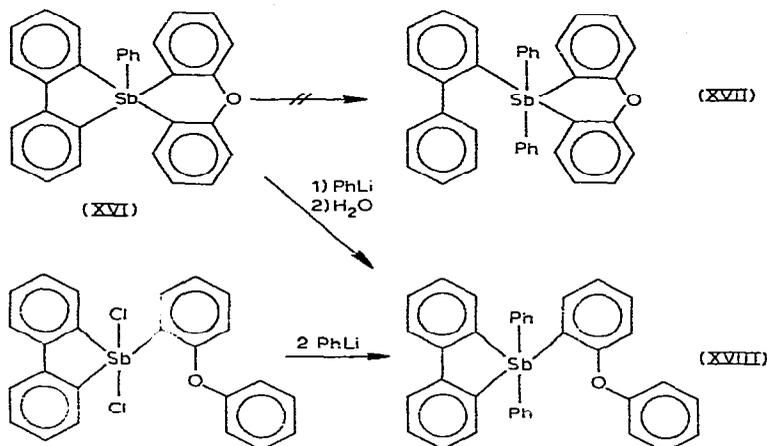
Eine gewisse Analogie zu letzterer Vorstellung bieten die sauren, kinetisch gesteuerten Spaltungen von Phenylbis-2,2'-biphenylylenarsen (I)¹, -phosphor (II)⁹ und -antimon (III)⁴, bei denen stets die heterocyclischen Systeme aufgebrochen, nicht aber die Phenylreste abgespalten werden!



Dass das Vermögen, mit Phenyllithium unter Sprengung eines Heteroring-systems zu reagieren, nicht auf die Spirocyclen mit 2,2'-Biphenylylen-Gruppen beschränkt ist, zeigt die Umsetzung von Phenylbis(oxydi-*o*-phenylen)antimon (XII)⁵ mit Phenyllithium. Hierbei entsteht zunächst wieder ein unlöslicher weisser Niederschlag, der bei der Hydrolyse Diphenyl-(2-phenoxyphenyl)(oxydi-*o*-phenylen)antimon (XV) liefert. Auch in diesem Falle kann nicht entschieden werden, ob es sich bei dem primär gebildeten Niederschlag um den at-Komplex (XIII), um das carbanionische Derivat (XIV) oder um ein Gemisch beider handelt.

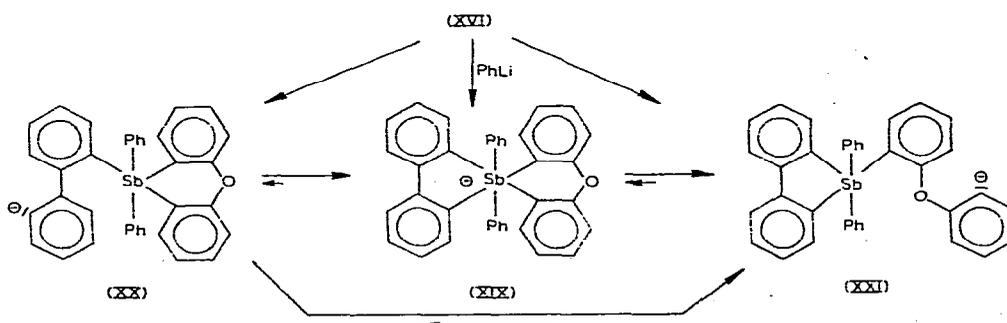


Um zu prüfen, welches der beiden Ringsysteme – das Stibafluoren-System oder das Oxastibaanthracen-System – bei einem nucleophilen Angriff bevorzugt gespalten wird, liess man Phenyl-2,2'-biphenylen(oxydi-*o*-phenylen)antimon (XVI)⁵ mit Phenyllithium reagieren. Hierbei erhielt man wieder ein Produkt, das eine Phenylgruppe mehr als das Ausgangsprodukt aufwies und, wie folgt, konstituiert sein konnte: (XVII) oder (XVIII).



Der Vergleich mit einem auf unabhängigem Wege gewonnenen Präparat bewies, dass unter Aufspaltung des sechsgliedrigen Ringes das Diphenyl-2,2'-biphenylen(2-phenoxyphenyl)antimon (XVIII) entstanden war.

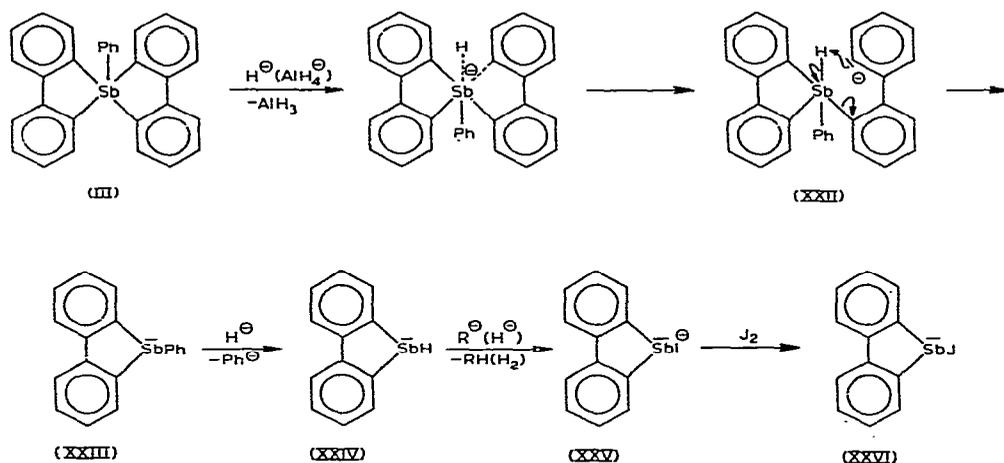
Grundsätzlich kann man annehmen, dass der Angriff des Phenylanions am Antimonzentrum – möglicherweise über einen intermediären at-Komplex (XIX) – zu einem Gleichgewichtsgemisch der beiden ringoffenen Carbanionen (XX) und (XXI) führt. Dieses Gleichgewicht sollte aber weitgehend auf der Seite des Derivates mit der anionischen 2-Phenoxyphenyl-Gruppe (XXI) liegen, da diese sehr viel mehr Rotationsfreiheitsgrade und damit mehr für einen Ringschluss *ungünstige* Einstellungsmöglichkeiten besitzt als die anionische 2-Biphenylyl-Gruppe im Carbanion (XX). Die Protonierung von (XXI) führt dann schliesslich zum isolierten Endprodukt (XVIII).



UMSETZUNGEN MIT LITHIUMALANAT

Formal gesehen lässt sich das Hydridion als einfachstes "metallorganisches" Agenz ansehen. Im Anschluss an die Umsetzungen von Derivaten des pentakoordinierten Antimons mit verschiedenen Metallorganen lag es nun auf der Hand, ähnliche Reaktionen mit dem Hydridion zu unternehmen.

Versetzt man Phenylbis-2,2'-biphenylenantimon (III) mit Lithiumalanat in Äther, so erhält man eine orange bis hellrote Lösung, wobei gleichzeitig ein schwarzbrauner Niederschlag gebildet wird. Bei der Zersetzung der Reaktionsmischung mit Jod werden 22% 2,2'-Biphenylyljodstibin (XXVI)⁵ gebildet. Führt man die gleiche Umsetzung in Tetrahydrofuran durch, so entsteht (unter Gasentwicklung) eine tiefrote Lösung, die nach der Jodolyse 65% (XXVI) liefert. In Anlehnung an die Formulierungen der entsprechenden Umsetzungen mit carbanionischen Agentien kann man folgendes Reaktionsschema aufstellen.



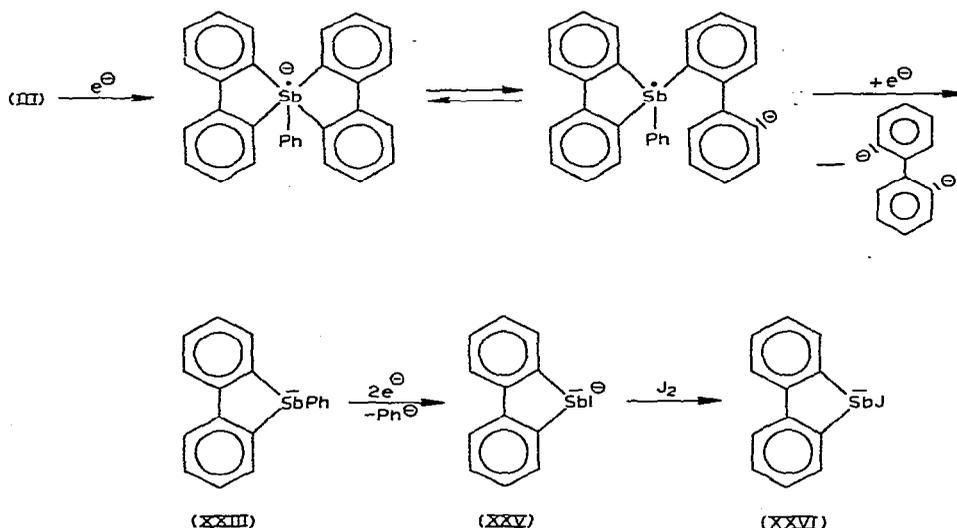
Ein Hydridanion greift das Antimonzentrum an und bildet das carbanionische Zwischenprodukt (XXII). Ob hierbei eine direkte nucleophile Substitution erfolgt oder ob ein intermediärer at-Komplex auftritt, muss, wie in ähnlichen Fällen, dahingestellt bleiben. (XXII) zerfällt dann unter Abspaltung von 2-Biphenylyllithium in Phenyl-2,2'-biphenylylstibin (XXIII). (Einen vergleichbaren Zerfall formuliert Sauer¹⁰ für das intermediäre und instabile Tetraphenylantimon-hydrid, das Triphenylstibin und Benzol liefert.) Das Stibin (XXIII) wird nun seinerseits vom Lithiumalanat zu Phenyllithium und 2,2'-Biphenylylstibin (XXIV) (Dibenzostibol) gespalten, das von den in der Lösung vorhandenen Metallorganen Phenyllithium und 2-Biphenylyllithium sofort metalliert wird. (Nach Issleib¹¹ sind Diarylstibine relativ sauer; der rel. $\text{p}K_{\text{A}}$ -Wert für Diphenylstibin, das von Phenyllithium ebenfalls glatt metalliert wird, beträgt beispielsweise ≈ 20.2 .) Dass bei der Umsetzung in THF Gasentwicklung zu beobachten ist, deutet darauf hin, dass in diesem Medium das Stibin (XXIV) auch durch Lithiumalanat metalliert wird, wobei Wasserstoff entsteht. Die abschliessende Zersetzung des Stibids (XXV) mit Jod führt dann zum Jodstibin (XXVI). Das Stibidanion (XXV) liegt bei diesen Umsetzungen sicher komplex an AlH_3 gebunden vor¹².

Der letzte Abschnitt der obigen Reaktionsfolge, die Spaltung von Phenyl-2,2'-biphenylylenstibin (XXIII) mit Lithiumalanat und nachfolgende Zersetzung mit Jod, wurde in einem Vergleichsansatz nachvollzogen und lieferte dann 75% Jodstibin (XXVI).

REAKTIONEN MIT ALKALIMETALLEN

Als Prototyp nucleophiler Substitutionsreaktionen kann man diejenigen Umsetzungen bezeichnen, bei denen das einfachste nucleophile Agens, das Elektron, zur Anwendung gebracht wird. Setzt man demzufolge Phenylbis-2,2'-biphenylylenantimon (III) in Äther mit einer flüssigen Kalium/Natrium-Legierung um, so entsteht momentan eine rote Lösung, aus der sich allmählich ein dunkler Niederschlag abscheidet. Nach der Jodolyse werden bis zu 80% 2,2'-Biphenylylenjodstibin (XXVI) isoliert. In Tetrahydrofuran erhält man auf die gleiche Weise etwa 38% Jodstibin (XXVI). Daneben konnten Benzol und Biphenyl nachgewiesen werden.

Das folgende Reaktionsschema, das als Arbeitshypothese aufzufassen ist, vermag die Bildung der beobachteten Reaktionsprodukte zu erklären.



Für den zweiten Teil dieses Schemas – die Spaltung von Stibin (XXIII) mittels Kalium zum Kalium-2,2'-biphenylylenstibid (XXV) – existiert bereits eine Analogie: Triphenylstibin wird durch Lithium¹³ oder Natrium¹⁴ in das rote Diphenylstibid-Anion und Benzol zerlegt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reaktionen mit Lithiumorganyle

Phenylbis-2,2'-biphenylylenantimon (III) und Butyllithium (III). (503 mg, 1 mMol) wird unter Erwärmen in 70 ml absol. Äther gelöst und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 10 mMol Butyllithium in 6.6 ml Petroläther versetzt. Bereits mit den ersten Tropfen Butyllithium beginnt ein dicker, weisser Niederschlag auszufal-

len, während sich die überstehende Lösung gelb färbt. Nach 25 Min hat sich wieder ein klare gelbe Lösung gebildet, worauf man mit verd. Salzsäure versetzt. Die Schichten werden getrennt, die ätherische Phase wird noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, worauf man die wässrigen Phasen vereint und mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Nach Zugabe von überschüssigem Natrium-tetraphenylborat erhält man 345 mg (52 %) rohes Tetrabutylstibonium-tetraphenylborat (V), Schmp. 172–181°. Aus THF/Äthanol kristallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 187–189° (Mischprobe mit einem aus Tributylidibromantimon und Butyllithium hergestellten Vergleichspräparat).

Ein Ansatz wie oben wurde im Doppelschlenkrohr durchgeführt. Nach beendeter Reaktion (klare gelbe Lösung) schmolz man das Rohr ab und befreite die Reaktionsmischung durch Kühlen des zweiten Rohrschenkels mit fl. Stickstoff vom Lösungsmittel. Das ursprüngliche Reaktionsgefäß wurde bei Raumtemperatur belassen, während man die Kühlung des zweiten Rohrschenkels über Nacht beibehielt. Am nächsten Morgen erwärmte man das Reaktionsgefäß auf etwa 60° und konnte dann in der überdestillierten Ätherphase Benzol und n-Octan gaschromatographisch nachweisen. Eine Blindprobe zeigte, dass die zur Anwendung gebrachte Butyllithium-Lösung nur Spuren von n-Octan enthielt. Im Destillationsrückstand liess sich dünnschichtchromatographisch Biphenyl nachweisen.

Phenylbis-2,2'-biphenylylantimon (III) und Phenyllithium. Zu 503 mg (1 mMol) (III) in 70 ml Äther werden 10 mMol Phenyllithium in 16.6 ml Äther gegeben, wobei sofort ein dicker, weisser Niederschlag ausfällt, der sich nicht mehr löst. Nach eintägigem Rühren hydrolysiert man, trennt die Ätherphase ab, trocknet sie und befreit sie am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel. Umkristallisation des Rückstandes aus wenig absol. Äther liefert 190 mg analysenreines, farbloses Diphenyl-2-biphenyl-2,2'-biphenylylantimon (VIII) vom Schmp. 204–208°. Aus der Mutterlauge können weitere 160 mg (VIII) vom Schmp. 201–205° gewonnen werden. Gesamtausbeute: 350 mg (60%). (Gef.: C, 74.29; H, 4.65. $C_{36}H_{27}Sb$ ber.: C, 74.37; H, 4.68 %.)

Bei der analog durchgeführten Umsetzung von 1 mMol (III) in 8 ml Tetrahydrofuran mit 10 mMol Phenyllithium in 12 ml Äther erhielt man 45% (VIII) vom Schmp. 208–211° (Mischprobe, IR-Vergleich). (Gef.: C, 74.22; H, 4.62. $C_{36}H_{27}Sb$ ber.: C, 74.37; H, 4.68 %.)

Phenylbis(oxydi-o-phenylen)antimon (XII) und Phenyllithium. Zu einer Lösung von 500 mg (0.935 mMol) (XII) in 100 ml Äther gibt man 9.3 mMol Phenyllithium in 15.5 ml Äther, wobei sofort ein weisser Niederschlag entsteht, der sich nicht mehr löst. Nach 19-stdg. Rühren hydrolysiert man, wobei zwei klare Phasen entstehen. Die getrocknete Ätherphase wird vom Solvens befreit, worauf ein gelbliches Öl zurückbleibt. Nach Anreiben mit wenig absol. Äther erfolgt Kristallisation von Diphenyl-(2-phenoxyphenyl)(oxydi-o-phenylen)antimon (XV). Das Rohprodukt wird nochmals aus Äther umkristallisiert (zum Lösen ist jetzt viel Äther nötig), worauf man 260 mg (45 %) (XV) erhält. Schmp. 180–183°. (Gef.: C, 70.52; H, 4.58. $C_{36}H_{27}O_2Sb$ ber.: C, 70.49; H, 4.44 %.)

Phenyl-2,2'-biphenylylen(oxydi-o-phenylen)antimon (XVI) und Phenyllithium. Versetzt man 519 mg (1 mMol) (XVI) in 80 ml Äther bei -70° mit 1.5 mMol Phenyllithium, so bildet sich zunächst ein geringer schmieriger Niederschlag, der beim Auftauen auf Raumtemperatur in einen dicken, weissen Niederschlag übergeht.

Nach Rühren über Nacht hydrolysiert man, wobei zwei klare Phasen entstehen. Nach Entfernung des Solvens von der getrockneten Ätherphase erhält man eine bräunliche Schmiere, die nur durch vorsichtiges Erwärmen mit Äthanol zur Kristallisation gebracht werden kann. Hierbei erhält man 270 mg (45 %) schwach gelbliches, pulveriges Diphenyl-(2-phenoxyphenyl)-2,2'-biphenylylenantimon (XVIII) vom Schmp. 162–166°. Durch Umfällen aus Essigester/Äthanol erhält man reines (XVIII) mit Schmp. 166–169° nach Sintern ab 164° (Mischprobe, IR-Vergleich s. unten). (Gef.: C, 72.19; H, 4.91. C₃₆H₂₇OSb ber.: C, 72.38; H, 4.56 %.)

Beim Wiederholen des obigen Ansatzes mit 10 mMol Phenyllithium erhält man das gleiche Endprodukt.

Vergleichspräparat zu (XVIII). Bringt man 620 mg (1.2 mMol) (2-Phenoxyphenyl)-2,2'-biphenylylendichlorantimon⁵ in 30 ml Äther bei –70° mit 3 mMol Phenyllithium zur Reaktion, lässt 5 Stdn. bei Raumtemperatur rühren, hydrolysiert, trocknet die Ätherphase und befreit sie vom Solvens, so erhält man ein bräunliches Öl, das stark nach Diphenyläther riecht. Man löst in 5 ml Äther, worauf sich im Verlauf von 10 Tagen bei 0° langsam 300 mg (42 %) (XVIII) abscheiden. Schmp. 152–160°. Das Rohprodukt wird in Essigester gelöst, worauf man wiederum 5 Tage in der Kälte stehen lassen muss, bis sich 180 mg (25 %) reines (XVIII) abscheiden. Schmp. 165–168° (Mischprobe, IR-Vergleich). (Gef.: C, 71.93; H, 4.83. C₃₆H₂₇OSb ber.: C, 72.38; H, 4.56 %.)

Reaktionen mit Lithiumalanat

Phenylbis-2,2'-biphenylylenantimon und Lithiumalanat in Äther. In einem Schlenkrohr werden 503 mg (1 mMol) (III) und 4.5 mMol Lithiumalanat in 30 ml Äther unter Stickstoff eingeschmolzen und auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Die nach 3 Stdn. orange Lösung schüttelt man weitere 9 Tage, wobei sich ein schwarzbrauner Niederschlag bildet. Nach Öffnen des Rohres unter Stickstoff versetzt man mit überschüssigem Jod in Tetrahydrofuran. Nach der Hydrolyse versetzt man weiter mit THF, bis alle festen Anteile in Lösung gegangen sind. Man wäscht die organische Phase mit Natriumbisulfit-Lösung, bis das überschüssige Jod entfernt ist, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft das Solvens. Hierbei erhält man 90 mg (22 %) rohes 2,2'-Biphenylylenjodstibin (XXVI)⁵, das nach der Umkristallisation aus Chloroform bei 212–215° schmilzt (Mischprobe).

Ein gleicher Ansatz wie oben wurde in 25 ml THF 7 Tage geschüttelt, wobei unter Gasentwicklung (Wasserstoff) eine rote Lösung entstand. Nach Jodolyse und Aufarbeitung wie oben erhält man 260 mg (65 %) rohes (XXVI). Aus Chloroform: Schmp. 210–214° (Mischprobe).

Phenyl-2,2'-biphenylylenstibin (XXIII)⁵ und Lithiumalanat. Eine Lösung von 351 mg (1 mMol) (XXIII) und 4.5 mMol Lithiumalanat in 25 ml THF rührt man 7 Tage, wobei eine rote Lösung entsteht. Nach Jodolyse und Hydrolyse wäscht man die organische Phase mit Bisulfitlösung zur Zerstörung des überschüssigen Jods, trocknet sie und verdampft das Solvens. Hierbei erhält man 300 mg (75 %) rohes 2,2'-Biphenylylenjodstibin (XXVI), das aus Chloroform umkristallisiert wird. Schmp. 214–216° nach Sintern bei 210° (Mischprobe).

Reaktionen mit Alkalimetall

Phenylbis-2,2'-biphenylylenantimon (III) und Kalium. (III) (503 mg, 1 mMol)

wird mit 50 ml Äther und einer flüssigen Legierung aus 156 mg (4 mg Atome) Kalium und wenig (30 mg) Natrium im Schlenkrohr eingeschmolzen. Die Mischung färbt sich sofort rot; nach 9-tägigem Schütteln hat sich ein schwarzbrauner Niederschlag gebildet. Man versetzt mit überschüssigem Jod in THF, hydrolysiert, setzt weiteres THF zu, bis alles gelöst ist, wächst organische Phase mit Bisulfit, trocknet und engt ein. Man erhält 320 mg (80 %) rohes 2,2'-Biphenylylenjodstibin (XXVI) mit Schmp. 205–209°. Aus Chloroform kristallisieren 190 mg (47 %) gelbe Nadeln von reinem (XXVI) mit Schmp. 211–214° (Mischprobe). In der ursprünglichen organischen Phase können ausserdem dünnschichtchromatographisch Biphenyl und gaschromatographisch Biphenyl und Benzol nachgewiesen werden.

Ein gleicher Ansatz wie oben wurde in 20 ml THF durchgeführt, wobei man ebenfalls im Verlauf von 2 Tagen eine rote Lösung mit schwarzbraunem Niederschlag erhielt. Nach der Aufarbeitung wie oben erhielt man 150 mg (38 %) rohes (XXVI), das aus Chloroform umkristallisiert bei 212–215° schmolz (Mischprobe).

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ein Stipendium sowie für die grosszügige Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 D. HELLWINKEL UND G. KILTHAU, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 969.
- 2 M. SCHLOSSER, T. KADIBELBAN UND G. STEINHOFF, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 968.
- 3 D. HELLWINKEL UND G. KILTHAU, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 705 (1967) 66; D. HELLWINKEL, Habilitationsschrift, Heidelberg, 1966.
- 4 G. WITTIG UND D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 789.
- 5 D. HELLWINKEL UND M. BACH, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 389.
- 6 G. WITTIG UND G. STEINHOFF, unveröffentlicht.
- 7 G. WITTIG UND K. CLAUß, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 577 (1952) 26.
- 8 G. WITTIG UND K. TORSSELL, *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953) 1293.
- 9 G. WITTIG UND E. KOCHENDOERFER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 741.
- 10 R. R. SAUERS, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 717.
- 11 K. ISSLEIB UND B. HAMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 343 (1966) 196.
- 12 K. ISSLEIB, A. TZSCHACH UND R. SCHWARZER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 338 (1965) 141.
- 13 D. WITTENBERG UND H. GILMAN, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1063.
- 14 W. HEWERTSON UND H. R. WATSON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.

J. Organometal. Chem., 28 (1971) 349–358