

ALKALI-PHOSPHOR-VERBINDUNGEN UND IHR REAKTIVES
VERHALTEN
LXVII*. BIS(DIORGANYLPHOSPHINO)-DIMETHYLAMINO-METHANE
UND DIÄTHYLPHOSPHINO-DIMETHYLAMINO-METHOXY-METHANE

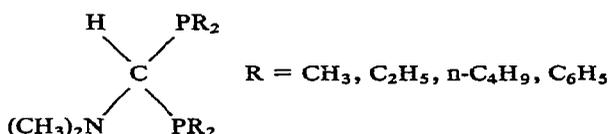
K. ISSLEIB UND M. LISCHEWSKI

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle/S., (DDR)

(Eingegangen den 27. März 1972)

SUMMARY

Amino-phosphino-methanes of the type



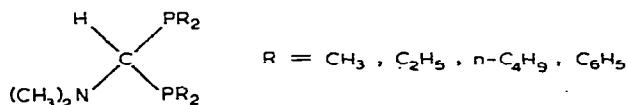
are prepared by different methods:

- reaction of the alkali phosphide with
[HC(Cl)N(CH₃)₂]Cl, [HC(OCH₃)N(CH₃)₂]SO₄CH₃ and HC(OCH₃)₂N(CH₃)₂
- reaction of the sec. phosphine with HC(OCH₃)₂N(CH₃)₂.

(Diethylphosphino)(dimethylamino)methoxymethane decomposes forming HC-[P(C₂H₅)₂]₂N(CH₃)₂ and HC(OCH₃)₂N(CH₃)₂. The structure of these compounds is discussed on the basis of their ¹H and ³¹P nuclear magnetic resonance spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

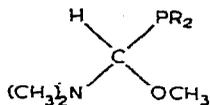
Amino-phosphino-methane der allgemeinen Formel



bilden sich sowohl aus Dimethylformamid-chlorid-, Dimethylformamid-dimethylsulfat-Addukt als auch aus Dimethylformamid-dimethylacetal und Alkali-phosphiden MPR₂ sowie sek. Phosphinen.

*Für LXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Das im Verlauf dieser Reaktion u.a. auftretende Primärreaktionsprodukt

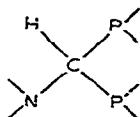


läßt sich im Falle des Diäthylphosphino-dimethylamino-methoxy-methans näher charakterisieren. Es ist instabil und zerfällt im Sinne einer Dismutation zu Bis-(diäthylphosphino)-dimethylamino-methan und Dimethylformamid-dimethylacetal.

Die Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen werden beschrieben und ihre Struktur anhand von ^1H - bzw. ^{31}P -Kernresonanzdaten diskutiert.

INTRODUCTION

Im Zusammenhang von Untersuchungen über die Reaktivität des Bis-² und Tris(diphenylphosphino)-methans² und der Amino-alkyl-phosphine³ war es nahe-legend, auch Verbindungen des Strukturtyps



in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen. Dies war nicht nur aus komplex-chemischer Sicht, sondern auch unter dem Aspekt der Synthese speziell-substituierter Methylen-phosphorane⁴ von Interesse. Mit Ausnahme des kürzlich beschriebenen Phosphonovertreeters⁵ sind Verbindungen des erwähnten Typs bisher nicht bekannt. Die Synthese der Bis(phosphino)-amino-methane- sollte aus Dimethylformamid-dimethylacetal oder in Analogie zu zahlreichen Reaktionen von Derivaten des Dimethylformamids mit Alkali-alkoholaten⁶⁻⁸ unter Einsatz P,P-disubstituierter Alkali-phosphide oder auch durch Verwendung von sek. Phosphinen möglich sein.

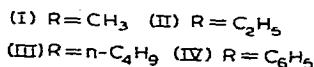
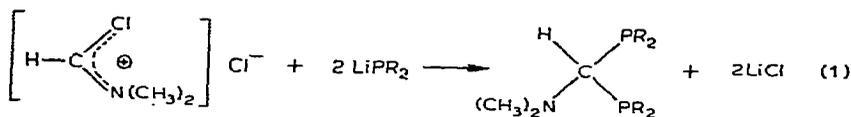
Im folgenden soll daher über entsprechende Umsetzungen berichtet werden, wobei auch die Synthese eines N,O-Acetals des Formyldiäthylphosphins eine Rolle spielt.

RESULTS AND DISCUSSION

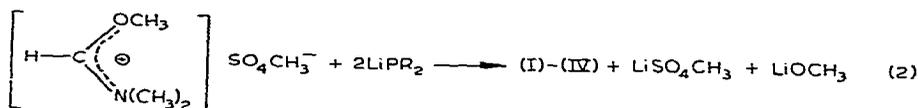
Bis(diorganylphosphino)-dimethylamino-methane (I)-(IV)

Für die Synthese von (I)-(IV) dienen als Ausgangsmaterial salzartige Derivate des Dimethylformamids oder das Dimethylformamid-dimethylacetal und Alkali-phosphide sowie sek. Phosphine. Auf Zugabe von Dimethylformamid-chlorid zu dem jeweiligen Alkali-phosphid in Äther bilden sich gemäß Gl. (1) die entsprechenden

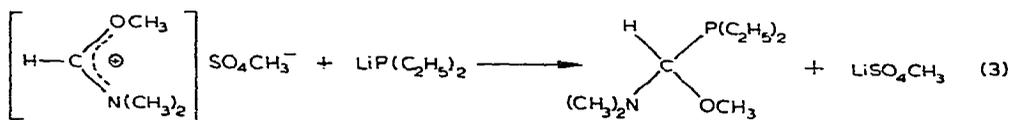
Bis(diorganylphosphino)-dimethylamino-methane (I)-(IV). Eine umgekehrte Reaktionsführung liefert nur undefinierbare rote feste Reaktionsprodukte.



(I)-(IV) entstehen in gleicher Weise unter Einsatz des Dimethylformamid-dimethylsulfat-Addukts nach Gl. (2). Im Gegensatz zur ersten Darstellungsmethode Gl. (1) führt hier die umgekehrte Reaktionsführung eindeutig zu (I)-(IV). Der Verlauf entsprechend Gl. (1) und (2) ist im Sinne eines nucleophinen Angriffs des



Phosphidrestes auf das Carboniumion zu verstehen. Um den Reaktionsablauf näher zu studieren, wurde die Umsetzung nach Gl. (2) mit lithium-diäthylphosphid eingehend untersucht. Das zunächst nach Gl. (3) auftretende Primärprodukt (V) läßt sich, wie später gezeigt wird, näher charakterisieren, ist in diesem Falle nicht faßbar und liefert infolge der reaktiven Methoxygruppe durch weiteren Angriff des nucleophinen Phosphidrestes (II).

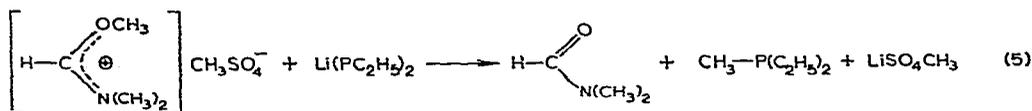


(V)



Die in Analogie zur Wechselwirkung des Dimethylformamid-dimethylsulfat-Addukts mit Natriumalkoholat auftretende Konkurrenzreaktion⁸ tritt im Falle der Alkali-phosphide auch nur im äußerst geringen Maße in Erscheinung. Die nucleophile Substitution des Alkylrestes durch das Phosphidanion, wobei das Addukt alkylierend auf den P(C₂H₅)₂-Rest wirkt, führt zur Bildung von Methyldiäthylphosphin und

Dimethylformamid nach Gl. (5).

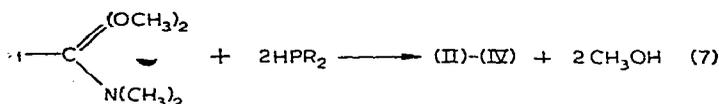


Es gelang, diese beiden Nebenprodukte auf NMR-spektroskopischem Wege nachzuweisen.

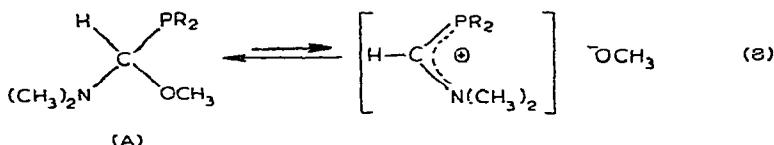
Die große Reaktionsfähigkeit des Dimethylformamid-dimethylacetals erlaubt ebenfalls die Synthese von (I)-(IV). Aus den Komponenten resultieren nach Gl. (6) in Äther (I)-(IV), wobei Nebenprodukte nicht nachzuweisen waren.



Zur Klärung der Frage, ob eine Substitution der Methoxygruppen in Dimethylformamid-dimethylacetal durch sek. Phosphine, die gegenüber Alkali-phosphiden eine weit geringere Nucleophelie besitzen, möglich ist, wurden die Komponenten ohne Lösungsmittel bei höheren Reaktionstemperaturen umgesetzt. Nach Gl. (7) erhält man auf diese Weise (II)-(IV), wobei die geringfügige Dissoziation des Dimethylformamid-dimethylacetals⁹ die Substitution begünstigt. (I) wurde infolge des geringen Siedepunktes von Dimethylphosphins nicht hergestellt.



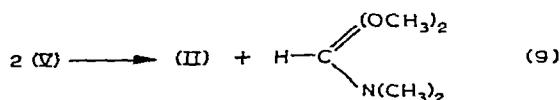
Für den Reaktionsverlauf nach Gl. (7) ist auch hier in Analogie zu den Amidacetalen und Aminalestern eine geringfügige Dissoziation⁹ des zunächst auftretenden Primärreaktionsproduktes (A) zu diskutieren, die den weiteren Angriff des sek. Phosphins erleichtert.



Diäthylphosphino-dimethylamino-methoxymethan (V)

(V) im Falle umgekehrter Reaktionsführung nach Gl. (2) und eines Umsatzes der Komponenten von 1/1 zu isolieren, war nicht möglich. Trotz des Unterschusses an Alkali-phosphid, der während der Zugabe des $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zum vorgelegten Salz besteht, reagiert das Phosphid weitaus rascher mit (V) als mit in Äther schwer

löslichem $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3]\text{SO}_4\text{CH}_3$ zu (II). Das sich bei dieser Reaktionsführung bildende LiOCH_3 reagiert mit unumgesetztem Addukt zu Dimethylformamid-dimethylacetal. (V) läßt sich aber eindeutig charakterisieren, wenn die Reaktionskomponenten nach Gl. (6) in Äther bei tiefen Temperaturen im Molverhältnis 1/1 umgesetzt werden. Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht (II). (II) und (V) lassen sich ohne weiteres durch Vakuumdestillation trennen. (V) zerfällt, wie sich anhand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Messungen verfolgen läßt, nach kurzer Zeit in (II) und Dimethylformamid-dimethylacetal. Für die Dismutation nach Gl. (9) ist



anzunehmen, daß sich (V) über einen nicht näher untersuchten Übergangszustand in die Endprodukte spaltet.

TABELLE 1

NMR-DATEN VON (I)-(V)

	$^1\text{H-NMR}^a$			$^{31}\text{P-NMR}^b$
(I)	ohne Lösungsmittel (TMS int.)			
	$\delta(\text{CH})$	2.74	<i>J</i>	<2 Hz
	$\delta(\text{NCH}_3)$	2.42		+45.0
	$\delta(\text{PCH}_3)$	1.095	<i>J</i> (PCH)	4.3 Hz
			<i>J</i> (PCPCH)	2.7 Hz ^c
	$\delta(\text{PCH}_3)$	1.095	<i>J</i> (PCH)	2.7 Hz
(II)	ohne Lösungsmittel (TMS int.)			
	$\delta(\text{CH})$	2.77	<i>J</i>	<2 Hz
	$\delta(\text{NCH}_3)$	2.39		+16.1
	$\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	0.94-1.70		
(III)	ohne Lösungsmittel (TMS int.)			
	$\delta(\text{CH})$	2.75	<i>J</i>	<2 Hz
	$\delta(\text{NCH}_3)$	2.40		+26.4
	$\delta(\text{C}_4\text{H}_9)$	0.8-1.75		
(IV)	benzolische Lösung (20%) (TMS int.)			
	$\delta(\text{CH})$	4.68	<i>J</i>	≈ 1.3 Hz
	$\delta(\text{NCH}_3)$	2.47		+13.4
	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	7.02-7.45		
(V)	ohne Lösungsmittel (TMS int.) ^d			
	$\delta(\text{CH})$	3.94	<i>J</i>	4.5 Hz
	$\delta(\text{NCH}_3)$	2.50		
	$\delta(\text{OCH}_3)$	3.39		
	$\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$	0.9-1.7		

^aChem. Verschiebung (δ gegen TMS) in ppm. ^bChem. Verschiebung gegen H_3PO_4 (85%). ^cOffensichtlich sind innerhalb des Moleküls von (I) die beiden Methylgruppen eines Phosphoratoms nicht äquivalent. Es tritt hier ein einfaches und ein doppeltes Dublett auf. Nähere Einzelheiten zu diesem Phänomen werden später in anderem Zusammenhang erörtert. ^dIm Gemisch mit (II) und Dimethylformamid-dimethylacetal.

NMR-Spektren und Eigenschaften von (I)-(V)

Die ^1H - und ^{31}P -Spektren von (I) und (IV) dienen der Bestätigung von Zusammensetzung und Struktur (Vgl. Tab. 1). Die wegen Anwesenheit α -ständiger P-Atome prinzipiell zu erwartende Triplettaufspaltung, der den Formylprotonen zuzuordnenden Linien äußert sich nur in einer Linienverbreiterung. Aus diesem verbreiterten Singulett von (I)-(IV) folgt, daß die Kopplungskonstanten kleiner als 2 Hz sein müssen. Die exakte Auswertung dieser Messungen bestätigt, daß die Kopplungskonstante $^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P}$ nur etwa 1.3 Hz beträgt. Zahl und relative Intensitäten der Signale (vgl. Tab. 1) befinden sich ausnahmslos in sehr guter Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturformeln.

Der erwähnte Zerfall von (V) nach Gl. (7) wird durch das ^1H -NMR-Spektrum vollauf bestätigt. Neben den charakteristischen Signalen von (V) sind im Spektrum auch die beider Zerfallsprodukte gut zu erkennen.

Das Formylproton von (V) liefert ein scharfes Dublett, und die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten des Dimethylformamid-dimethylacetals befinden sich mit Literaturdaten⁸ in guter Übereinstimmung. [$\delta(\text{CH})$ 4.27; $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.21; $\delta(\text{NCH}_3)$ 2.20 ppm].

Wegen des Zerfalls von (V) nach Gl. (7) läßt sich (V) nicht völlig rein für NMR-spektroskopische Untersuchungen isolieren. In Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur für (I)-(IV) zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren ein Resonanzsignal, das im Bereich für Verbindungen des dreibindigen Phosphors liegt.

(I)-(III) und (V) sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten mit phosphinartigem Geruch, die sich im Vakuum destillieren lassen. (IV) fällt hingegen in Form farbloser Kristalle an. In Inertgasatmosphäre sind (I)-(IV) bei Raumtemperatur unverändert haltbar, an der Luft jedoch sind (I)-(III) und (V) äußerst oxydationsempfindlich und zersetzen sich unter Raumentwicklung, wobei (I) sich entflammt. (I)-(V) lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln wie Äther, THF, Benzol, Petroläther und Alkohol, nicht dagegen in Wasser.

(I)-(IV) zeigen nach orientierenden Versuchen das gleiche Reaktionsverhalten wie Aminoalkylphosphine, d.h., mit Halogenwasserstoff erfolgt die Protonisierung am Stickstoff, und mit Alkylhalogeniden resultieren die P-Quartärsalze. Einzelheiten hierzu sowie über das weitere Reaktionsverhalten von (I)-(IV) werden in anderem Zusammenhang mitgeteilt. Im Gegensatz zum Tris(diphenylphosphino)-methan blieben bisher Metallierungsversuche von (I)-(III), offensichtlich infolge zu geringer CH-Acidität, mit Butyllithium erfolglos.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*

Die Bis(organylphosphino)-dimethylamino-methane (I)-(IV) werden nach folgenden allgemeinen Vorschriften in Argonatmosphäre dargestellt: Zu einer Suspension bzw. Lösung von LiPR_2 in Äther, häufig aus R_2PH und n-Butyllithium

*Vgl. frühere Mitteilung.

hergestellt, gibt man unter kräftigem Rühren bei -50° über einen Krümmer Dimethylformamid-chlorid (Methode a) oder läßt Dimethylformamid-dimethylsulfat-addukt (Methode b) bzw. Dimethylformamid-dimethylacetal in 50 ml Äther (Methode c) tropfen. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, danach über eine G 4-Fritte filtriert und die Lösung nach Einengen durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu (I)-(III) bzw. durch Umkristallisieren aus Äthanol zu (IV) aufgearbeitet. Im Falle des Einsatzes sek. Phosphine (Methode d)) werden die Komponenten ohne Lösungsmittel etwa 3-4 Stdn. unter Rückfluß auf 80 bzw. 100° erhitzt und (II)-(IV) durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert.

Bis(dimethylphosphino)-dimethylamino-methan (I)

- (a) 12.8 g $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}$ Äther, 300 ml Diäthyläther und 7.8 g $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$; Ausb. 4.5 g (41 %).
- (b) 5.7 g $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}$ Äther, 300 ml Diäthyläther und 5.4 g $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3]\text{SO}_4\text{CH}_3$; Ausb. 2.0 g (41 %)
- (c) 8.1 g $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}$ Äther, 400 ml Diäthyläther und 4.6 g $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$; Ausb. 3.4 g (49 %).
Sdp. $85-87^\circ/12$ mm. (Gef.: N, 8.06; P, 34.40. $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NP}_2$ ber.: N, 7.82; P, 34.57 %.)

Bis(diäthylphosphino)-dimethylamino-methan (II)

- (a) $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, hergestellt aus 12.9 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 143.5 mMol BuLi in n-Hexan, 300 ml Diäthyläther und 9.2 g $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$; Ausb. 7.1 g (42 %).
- (b) $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus 8.2 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 91.3 mMol BuLi, 300 ml Diäthyläther und 9.1 g $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3]\text{SO}_4\text{CH}_3$; Ausb. 4.5 g (43 %).
- (c) $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus 8.0 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 89 mMol BuLi, 400 ml Diäthyläther und 5.3 g $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$; Ausb. 5.4 g (52 %).
- (d) 7.4 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 4.9 g $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$; Ausb. 5.0 g (52 %);
Sdp. $119-120.5^\circ/6$ mm. (Gef.: N, 5.90; P, 26.41. $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{NP}_2$ ber.: N, 5.95; P, 26.33 %.)

Bis(di-n-butylphosphino)-dimethylamino-methan (III)

- (a) $\text{LiP}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, aus 16.4 g $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ und 112.5 mMol BuLi, 400 ml Diäthyläther und 7.2 g $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$; 8.8 g (45 %).
- (b) $\text{LiP}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, aus 9.6 g $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ und 65.6 mMol BuLi, 350 ml Diäthyläther und 6.6 g $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3]\text{SO}_4\text{CH}_3$; Ausb. 5.0 g (44 %).
- (c) $\text{LiP}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, aus 9.3 g $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ und 64 mMol BuLi, 350 ml Diäthyläther und 3.8 g $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$; Ausb. 6.0 g (54 %).
- (d) 8.8 g $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ und 3.6 g $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$; Ausb. 5.6 g (54 %).
Sdp. $121-122^\circ/0.02$ mm. (Gef.: N, 3.88; P, 17.76. $\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{NP}_2$ ber.: N, 4.03; P, 17.83 %.)

Bis(diphenylphosphino)-dimethylamino-methan (IV)

- (a) $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus 14.5 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 78.2 mMol BuLi, 400 ml Diäthyläther und 5.0 g $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$; Ausb. 8.2 g (49%).
- (b) $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus 13.1 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 70.3 mMol BuLi, 400 ml Diäthyläther und 7.0 g $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3]\text{SO}_4\text{CH}_3$; Ausb. 7.8 g (52%).
- (c) $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus 9.8 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 52.7 mMol BuLi, 400 ml Diäthyläther und 3.1 g $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$; Ausb. 6.2 g (55%).
- (d) 11.5 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 3.7 g $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$; Ausb. 7.5 g (57%).
Schmp. 82-84°. (Gef.: N, 3.43; P, 14.62. $\text{C}_7\text{H}_7\text{NP}_2$ ber.: N, 3.28; P, 14.49%.)

Diäthylphosphino-dimethylamino-methoxy-methan (I')

Zu 24.8 g $[\text{HCN}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3]\text{SO}_4\text{CH}_3$ in 250 ml Äther gibt man bei -50° $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus 11.2 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 124.5 mMol BuLi in 200 ml Diäthyläther. Nach 1 Stde. rühren, filtrieren und Zugabe von etwas Siliconol als Entschäumer wird wie üblich durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet.

1. Fraktion: Sdp. 76-119°/6 mm besteht zu etwa gleichen Teilen aus (V), (II) und $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$.
2. Fraktion: Sdp. 119-120.5°/6 mm 6.75 g (46%) (II).

Wie zuvor, Umsatz von 10.2 g $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)_2$ in 150 ml Diäthyläther und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus 7.8 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 86 mMol BuLi, bei -50° .

1. Fraktion: Sdp. 64-65°/4 mm; Ausb. 3.0 g (20%) (V) (Gef.: N, 7.91; P, 17.72. $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{NPO}$ ber.: N, 7.90; P, 17.48%).
2. Fraktion: Sdp. 106-108°/4 mm; Ausb. 2.5 g (25%) (II).

DANK

Doz. Dr. A. Zschunke danken wir für Anfertigung und Diskussion der NMR-Spektren.

LITERATUR

- 1 K. ISSLEIB, G. BÄTZ UND FR. KRECH, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 582.
- 2 K. ISSLEIB UND H. P. ABICHT, *J. Prakt. Chem.*, 312 (1970) 456.
- 3 K. ISSLEIB, H.-U. BRÜNNER UND H. OEHME, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1970/71) 161.
- 4 K. ISSLEIB UND M. LISCHEWSKI, *J. Prakt. Chem.*, 312 (1970) 135.
- 5 H. GROSS UND B. COSTISELLA, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 364 und *J. Prakt. Chem.*, 311 (1969) 577.
- 6 H. MEERWEIN UND MITARB., *Chem. Ber.*, 89 (1956) 2060; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 641 (1961) 1.
- 7 H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER UND H. WEIDINGER, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 836.
- 8 H. BREDERECK UND MITARB., *Chem. Ber.*, 101 (1968) 41 (vgl. dort weitere Literaturzitate); S. HÜNIG, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 400.
- 9 G. SIMCHEN, H. HOFFMANN UND H. BREDERECK, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 51.

J. Organometal. Chem., 46 (1972)