

UNTERSUCHUNGEN ZUR CHEMIE DER ARSOLE 1,1-DICHLOR-1-R- λ^5 -ARSOLE-1-CHLORARSOLE 2,2',5,5'-TETRAPHENYLDIARSOLYL

G. MÄRKL* und H. HAUPTMANN

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Dezember 1982)

Summary

2,5-Diphenyl-1-R-arsoles ($R = \text{Ph}, \text{PhCH}_2, \text{CH}_3$) react with phenyliodide dichloride to give the 1,1-dichloro-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsoles (V), which decompose, depending on the nature of R, even under mild conditions ($R = \text{PhCH}_2$) or at higher temperatures ($R = \text{CH}_3$) to form 1-chloro-2,5-diphenylarsole. The reaction of this chloroarsole with organolithium compounds (RLi) gives the 2,5-diphenyl-1-R-arsoles ($R = \text{Ph}, \text{C}(\text{CH}_3)_3$) and with sodium methanolate a mixture of 2,2',5,5'-tetraphenyl-diarsolyl (XVI) and oxygen-containing derivatives of XVI is formed; the expected 1-methoxy-2,5-diphenylarsole cannot be detected.

1,1-Dichlor-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsoles (V) react with sodium methanolate, under elimination of methyl chloride, to give the 2,5-diphenyl-1-R-arsoloxides; the 1-R-arsoles are reformed by organolithium compounds.

1-t-Butoxy-1-chloro-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsoles (XII), formed by reaction of 2,5-diphenyl-1-R-arsole with t-butyl hypochlorite, disproportionate to give the 1,1-dichloro-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsoles and the 1,1-di-t-butoxy-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsoles; when $R = \text{PhCH}_2$ the 1-chloro-2,5-diphenyl-arsole is formed immediately.

1-t-Butoxy-1-chloro-1,2,5-triphenyl- λ^5 -arsole (XII) reacts with organolithium compounds (RLi) and gives by a S_N2' -like reaction, the 1,2,5-triphenyl-3-R-arsoles (XIII).

1-Chloro-2,5-diphenylarsole undergoes a substitution reaction with 2,5-diphenylarsolyl lithium to give the 2,2',5,5'-tetraphenyl-diarsolyl (XVI).

The tendency of formation of XVI is very large. XVI is formed, e.g., by reaction of 1-methoxymethyl-2,5-diphenylarsole with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, by oxidation of the 1,2,5-triphenylarsolyl radical anion with air or with trityl perchlorate; the 2,5-diphenylarsolyl anion is also oxidized by trityl perchlorate to give XVI.

The diarsolyl XVI forms 2,5-diphenylarsolyl potassium by cleavage reaction with metallic potassium; with organolithium compounds a mixture of 2,5-diphenyl-1-R-arsole and 2,5-diphenylarsolyl lithium is formed.

Zusammenfassung

2,5-Diphenyl-1-R-arsole ($R = \text{Ph}, \text{PhCH}_2, \text{CH}_3$) reagieren mit Phenyliodid-dichlorid zu den 1,1-Dichlor-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsolen (V), die in Abhängigkeit von R bereits unter milden Bedingungen ($R = \text{PhCH}_2$) oder bei höheren Temperaturen ($R = \text{CH}_3$) zum 1-Chlor-2,5-diphenylarsol zerfallen. Das 1-Chlorarsol liefert mit Lithiumorganylen (RLi) die 2,5-Diphenyl-1-R-arsole ($R = \text{Ph}, \text{C}(\text{CH}_3)_3$), mit Natriummethanolat entsteht ein vom 2,2',5,5'-Tetraphenyldiarsolyl (XVI) sich ableitendes sauerstoffhaltiges Produktgemisch; das 1-Methoxy-2,5-diphenyl-arsol kann nicht nachgewiesen werden.

Die 1,1-Dichlor-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsole (V) reagieren mit Natriummethanolat unter Eliminierung von Methylchlorid in guten Ausbeuten zu den 2,5-Diphenyl-1-R-arsoloxiden, mit Lithiumorganylen bilden sich die 1-R-Arsole zurück.

Die aus den 2,5-Diphenyl-1-R-arsolen durch Umsetzung mit t-Butylhypochlorit entstehenden 1-t-Butoxy-1-chlor-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsole (XII) disproportionieren zu den 1,1-Dichlor-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsolen und den 1,1-Di-t-butoxy-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsolen, für $R = \text{CH}_2\text{Ph}$ bildet sich direkt das 1-Chlor-2,5-diphenyl-arsol.

Das 1-t-Butoxy-1-chlor-1,2,5-triphenyl- λ^5 -arsol (XII) reagiert mit Lithiumorganylen (RLi) in einer S_N2' -artigen Reaktion zu den 1,2,5-Triphenyl-3-R-arsolen (VIII).

1-Chlor-2,5-diphenylarsol wird durch 2,5-Diphenylarsolylithium zum 2,2',5,5'-Tetraphenyldiarsolyl (XVI) substituiert. Die Bildungstendenz von XVI ist ausserordentlich gross; XVI entsteht z.B. bei der Umsetzung von 1-Methoxymethyl-2,5-diphenylarsol mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, bei der Oxidation des 1,2,5-Triphenylarsolylradikalanions mit Luftsauerstoff oder mit Tritylperchlorat, das 2,5-Diphenylarsolylanion wird ebenfalls durch Tritylperchlorat zu XVI oxidiert.

Das Diarsolyl XVI wird durch metallisches Kalium zum 2,5-Diphenylarsolylkalium gespalten, mit Lithiumorganylen (RLi) entsteht ein Gemisch von 2,5-Diphenyl-1-R-arsol und 2,5-Diphenylarsolylithium.

Einleitung

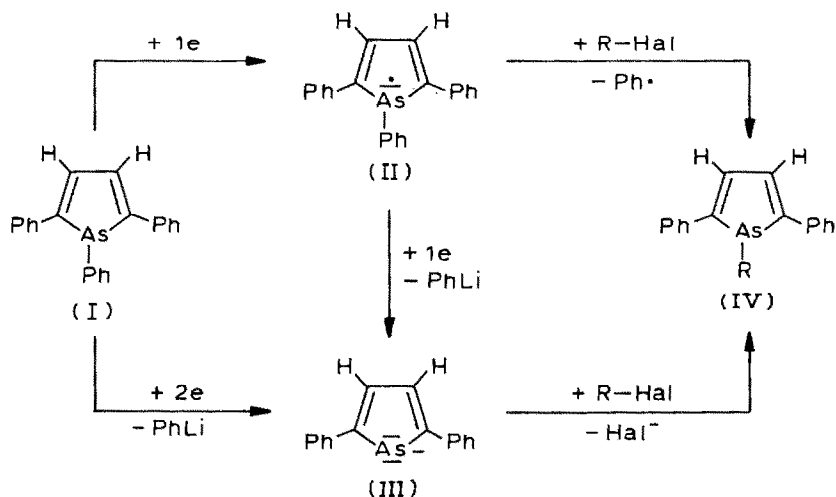
Das durch basenkatalysierte cyclisierende Addition von Phenylarsan an 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin zugängliche 1,2,5-Triphenylarsol (I) lässt sich durch Umsetzung mit 1 Moläquivalent Alkalimetall in das 1,2,5-Triphenylarsolylradikalanion (II), mit 2 Moläquivalenten Alkalimetall in das 2,5-Diphenylarsolylanion (III) überführen [1].

Alkylhalogenide reagieren sowohl mit II wie mit III zu den 1-Alkyl-2,5-diphenylarsolen (IV) [1] (s. Schema 1).

Wir berichten nunmehr über die Umsetzung der 1-Aryl- und 1-Alkyl-2,5-diphenylarsole mit Chlor bzw. t-Butylhypochlorit zu den 1,1-Dichlor- λ^5 -arsolen bzw. 1-t-Butoxy-1-chlor- λ^5 -arsolen und deren Folgereaktionen [2].

Umsetzung von I mit Phenyliodid-dichlorid, 1-Alkyl(Aryl)-1,1-dichlor-2,5-diphenyl- λ^5 -arsole (V); 1-Chlor-2,5-diphenyl-arsol (VI)

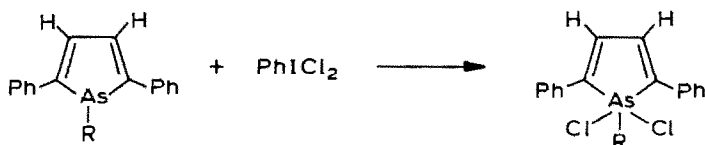
Die Chlorierung tertiärer alkyl- und aryl-substituierter Arsane zu den pentavalenten Dichlorarsanen ist an zahlreichen Beispielen in der Literatur beschrieben



SCHEMA 1

worden, sie gelingt glatt durch Umsetzung der Arsane mit elementarem Chlor, mit Phosphorpentachlorid oder Sulfurylchlorid [3].

Zur Chlorierung der Arsole verwendeten wir das genau dosierbare, kristalline Phenylidodichlorid. Bei der Umsetzung der Arsole I bzw. IV in benzolischer Lösung mit Phenylidodichlorid bei Raumtemperatur (für IVc, R = CH₂Ph bei 0–10°C) erhält man nach 12-stdg. Reaktionszeit die 1,1-Dichlor-1-R-λ⁵-arsole (V) als intensiv gelbe Niederschläge in 83–96% Ausbeute.



(I, R = Ph;

IVb, R = CH₃;

IVc, R = CH₂Ph)

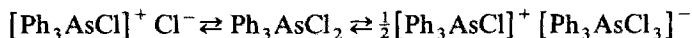
(Va, R = Ph;

Vb, R = CH₃;

Vc, R = CH₂Ph)

Die UV-Spektren der 1,1-Dichlor-1-R-λ⁵-arsole V (in Ethanol) zeigen gegenüber denen der λ³-Arsole eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums von 25–30 nm. Dieser Effekt ist möglicherweise auf eine Charge-Transfer-Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Halogen mit dem Arsacyclopentadiensystem zurückzuführen.

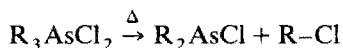
Aus Leitfähigkeitmessungen am Dichlor-triphenylarsan weiss man, dass diese Verbindung zumindest in Lösung dissoziiert bzw. disproportioniert [4].



Die Löslichkeit der λ⁵-Dichlorarsole (V) in unpolaren Solventien und der Befund, dass in abs. Ethanol keine Solvolyse beobachtet wird, spricht dafür, dass das Halogen in V kovalent gebunden ist. Analog dem Dibromid des 5,10-Dihydro-5,10-dimethyl-arsanthrens, von dem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt [5], ist

anzunehmen, dass in V die Halogenatome die axialen Positionen einer trigonalen Bipyramide einnehmen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die pentavalenten Dichlorarsane thermisch ausserordentlich labil sind, wenn das Arsan Alkylreste trägt, die gute Abgangsgruppen sind. Bei der Thermolyse zerfallen sie unter Eliminierung von Alkylhalogenid zu den Monochlorarsanen [6]



1-Benzyl-1,1-dichlor-2,5-diphenyl- λ^5 -arsol (Vc) spaltet bereits in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur langsam Benzylchlorid ab; nach 16-stdg. Erhitzen von Vc in Substanz auf 70°C im Hochvakuum bzw. nach 12-stdg. Erhitzen in benzolischer Lösung auf 50°C bildet sich in 85-proz. Ausbeute das 1-Chlor-2,5-diphenylarsol (VI).



(Vb, R = CH₃ ;

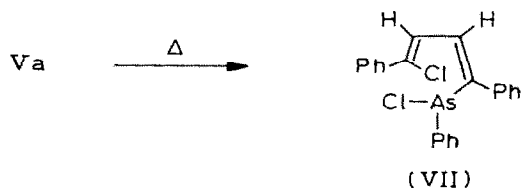
Vc, R = CH₂Ph)

(VI)

Während die 1-Alkyl- wie die 1-Aryl-arsole intensiv gelb sind, wird VI in feinen roten Nadeln, Schmp. 136–137°C erhalten. Das UV-Spektrum von VI in Methylencchlorid (λ_{\max} 402 nm ($\log \epsilon = 4.07$), 246 nm (4.23)) zeigt im Vergleich mit den langwelligsten Absorptionsmaxima der 1-Alkyl-2,5-diphenylarsole eine bathochrome Verschiebung von 34 nm, die u.U. auf Charge-Transfer-Übergänge zwischen den freien Elektronenpaaren des Halogens und dem Heteroaromaten zurückzuführen ist [7].

1,1-Dichlor-1-methyl- λ^5 -arsol (Vb) zerfällt erst in der Schmelze bei 170–180°C unter Abgabe von Methylchlorid zu VI.

Das 1,1-Dichlor-1-phenyl- λ^5 -arsol (Va) zersetzt sich bei höherer Temperatur in unkontrollierter Weise, die Bildung von VI wird hierbei nicht beobachtet. In geringer Ausbeute gelang die Isolierung des Ringöffnungsproduktes VII.



(VII)

Die geringe Stabilität der 1,1-Dichlor- λ^5 -arsole (V) kommt auch darin zum Ausdruck, dass z.B. Va bei der Umsetzung mit Na₂S unter Abscheidung von Schwefel zum Arsol (I) reduziert wird. Das 1-Chlor-2,5-diphenylarsol (VI) wird durch Lithiumorganyle glatt in die entsprechenden 1-Alkyl(aryl)-arsole überführt. Mit Phenyllithium entsteht in 60% Ausbeute das 1,2,5-Triphenylarsol I, mit Methyl-lithium in 66% Ausbeute das 1-Methylarsol IVb.

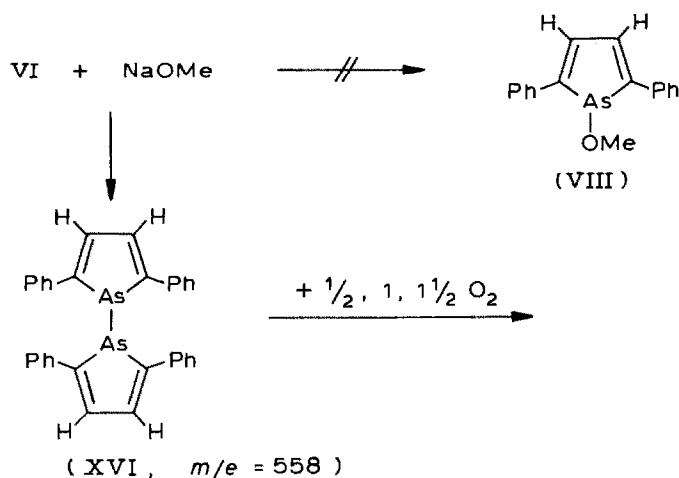
Umsetzung von 1-Chlor-2,5-diphenylarsol (VI) mit Alkoholaten

Während tertiäre Monochlorarsane bei der Umsetzung mit Alkalialkoholaten die monoalkoxy-substituierten Arsane liefern, zeigt das Chlorarsol VI eine abweichendes Verhalten. Bei seiner Umsetzung mit äquimolaren Mengen Natriummethanolat in wenig Dimethoxyethan bei Raumtemperatur erhält man ein orangerotes Produkt, das in polaren wie unpolaren Solventien schwer löslich ist und im IR-Spektrum nicht die charakteristische Valenzschwingung (As–OCH₃) [8] bei 630–635 cm⁻¹ zeigt.

Weder im 70 eV- noch im FD-Spektrum dieser Verbindung ist der Molekülpeak des 1-Methoxy-2,5-diphenylarsols (VIII) zu beobachten.

Ein zum 1-Methoxyarsol VIII isomeres 1-Methyl-2,5-diphenyl-arsoloxid IX, das sich durch eine Michaelis-Arbusow-Umlagerung aus der Methoxyverbindung bilden könnte, lässt sich daher ebenfalls ausschliessen (siehe weiter unten).

Die im FD-Spektrum beobachteten Molekülionen $m/e = 558, 574, 590$ und 606 sprechen dafür, dass sich bei der Umsetzung von VI mit Natriummethanolat 2,2',5,5'-Tetraphenyldiarsolyl (XVI), $m/e = 558$ und die sich hiervon ableitenden, um 1,2 bzw. 3 Sauerstoffatome reicheren Produkte bilden.



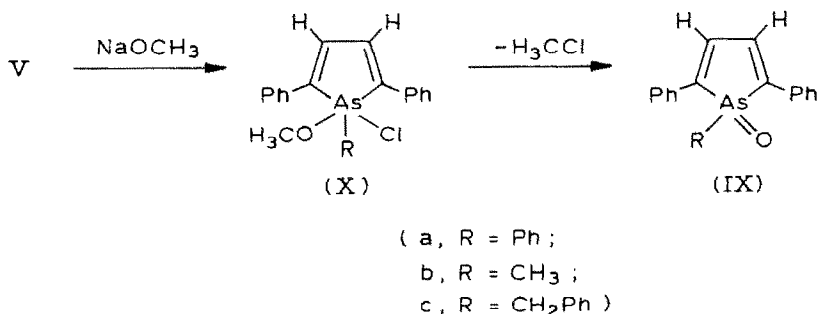
Die intakte Arsolstruktur in dem gebildeten Produktgemisch wird durch dessen Umsetzung mit Phenyllithium bzw. Methyllithium bewiesen, bei der 1,2,5-Triphenylarsol (I) bzw. 1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVb) gebildet wird.

Die hier beobachteten Verhältnisse werden in der analogen Phospholchemie nicht beobachtet. Das kürzlich von Mathey [9] durch Umsetzung von 1-Chlor-2,5-diphenyl-phosphol mit Natriummethanolat dargestellte 1-Methoxyphosphol ist eine stabile, bei 150–160°C/0.1 Torr siedende Verbindung.

Umsetzung der 1,1-Dichlor-1-R-2,5-diphenyl- λ^5 -arsole mit Natriummethanolat zu den 1-R-Arsoloxiden (IX)

Bei der Umsetzung der λ^5 -Arsole V in Benzol/Monoglyme (1/1) mit einem bzw. mit zwei Moläquivalenten gepulvertem Natriummethanolat (Raumtemp., Re-

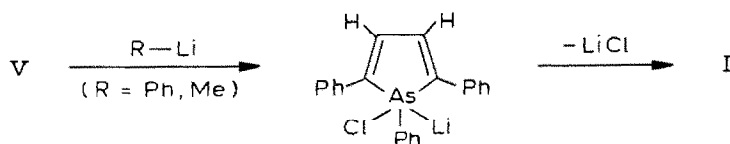
aktionszeit 2 h) erhält man nicht die erwarteten Mono- bzw. Bis-alkoxy- λ^5 -arsole X bzw. XI, sondern die 1-R-Arsoloxide IX. Diese Bildung der Arsoloxide muss das Resultat eines Michaelis-Arbusow-analogen Zerfalls von X unter Eliminierung von Methylchlorid sein:



Der Zugang zu den Arsoloxiden IX auf diesem Wege verläuft mit weitaus besseren Ausbeuten als die direkte Oxidation der Arsole mit H₂O₂. Die Instabilität der λ^5 -Arsole ist in Übereinstimmung mit der generellen Labilität pentavalenter Arsane, während die Mono- und Dialkoxy-chlor-arsane des tervalenten Arsens stabil sind [10].

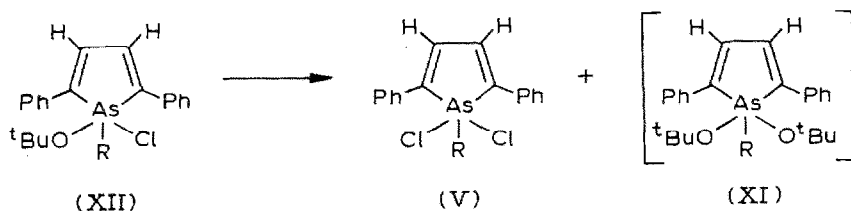
Umsetzung der 1,1-Dichlor-1-R- λ^5 -arsole (V) mit Lithiumorganylen

1,1-Dichlor-1,2,5-triphenyl- λ^5 -arsol (Va) reagiert in benzolischer Suspension sowohl mit Phenyllithium wie mit Methylithium bei Raumtemperatur sofort unter Rückbildung des 1,2,5-Triphenylarsols in 60–70% Ausbeute. Hier muss man als einleitenden Schritt einen Halogen/Metallaustausch annehmen, unter Eliminierung von LiCl wird dann das Arsol erhalten:



Umsetzung der 1-R-2,5-Diphenylarsole mit t-Butylhypochlorit

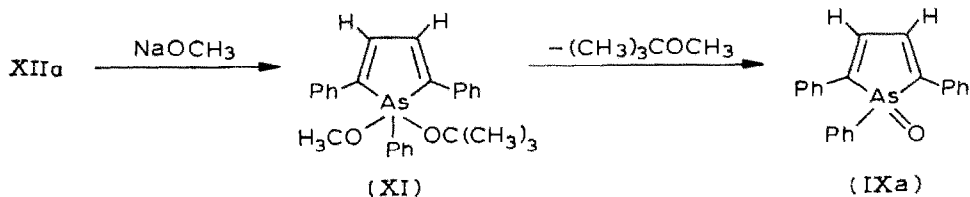
In der Literatur wurde die Umsetzung von Triphenylarsan mit t-Butylhypochlorit beschrieben [11], hierbei bildet sich bereits unter milden Bedingungen das Addukt t-Butoxy-chlor-triphenylarsan. Bei der Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsol (I) mit ^tBuOCl in benzolischer Lösung bei 5°C erhält man das λ^5 -Arsole XIIa als voluminösen, intensiv gelborangen Niederschlag. Obwohl XIIa im Vergleich zu Xa deutlich stabiler ist, disproportioniert es beim längeren Rühren in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur quantitativ in das 1,1-Dichlor-1-phenyl- λ^5 -arsol (Va) und 1,1-Di-t-butoxy-1,2,5-triphenyl-arsol (XI), das allerdings nicht isoliert werden konnte (man erhält ein Gemisch nicht charakterisierter sauerstoffhaltiger Arsollderivate):



(a , R = Ph ;
 c , R = CH₂Ph)

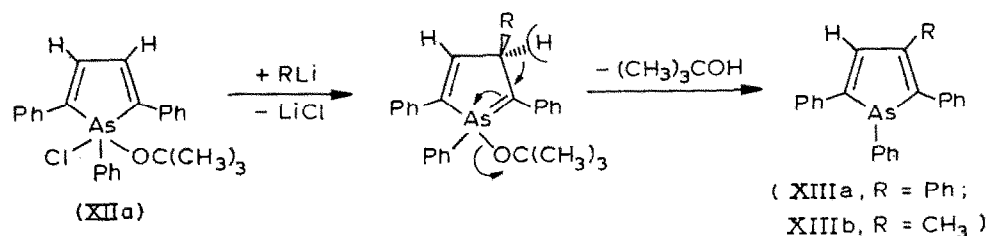
Das Benzylderivat XIIc ist noch instabiler. Der ebenfalls orangerote, voluminöse Niederschlag in der benzolischen Lösung geht nach 90 min Rühren bei 5°C wieder in Lösung und aus der tiefroten Lösung lässt sich das 1-Chlor-2,5-diphenylarsol VI in 41% Ausbeute isolieren. Das durch Disproportionierung von XIIc gebildete 1-Benzyl-1,1-dichlorarsol (Vc) zerfällt bereits unter den Reaktionsbedingungen (siehe oben) zu VI und Benzylchlorid. Über das Schicksal von XIc liegen keine Untersuchungen vor.

Bei der Umsetzung der λ⁵-Arsole XII mit Natriummethanolat werden ebenfalls nicht die 1,1-Dialkoxy-1-R-λ⁵-arsole (XI) isoliert. Das λ⁵-Arsol XIa, (R = Ph) reagiert mit Natriummethanolat bei Raumtemperatur innerhalb von 1 h zum 1,2,5-Triphenylarsoloxid, das in 79% Ausbeute isoliert werden kann. Diese Umsetzung ist auf 1-Arylphosphole beschränkt, sie liefert hier aber die deutlich besten Arsoloxid-Ausbeuten:



Umsetzung des 1-t-Butoxy-1-chlor-1,2,5-triphenyl-λ⁵-arsols (XIIa) mit Lithiumorganyle

Versetzt man die aus I in Benzol oder Dimethoxyethan direkt dargestellte Suspension von XIIa bei Raumtemp. mit 1.5 bis 2.0 Moläquivalenten Phenyllithium oder Methyllithium, dann bilden sich - unter Auflösung von XIIa - intensiv rote Lösungen. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung und chromatographischen Reinigung erhält man hellgelbe, kristalline Reaktionsprodukte, bei denen es sich um 1,2,3,5-Tetraphenylarsol (XIIIa) bzw. 3-Methyl-1,2,5-triphenylarsol (XIIIb) handelt:

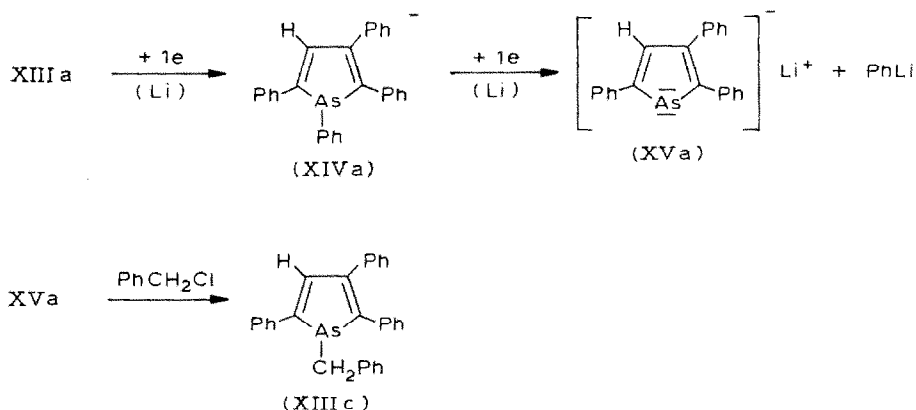


Die UV-spektroskopischen wie die analytischen Daten von XIII bestätigen eindeutig deren Struktur.

Das langwelligste Absorptionsmaxima in XIIIb ist gegenüber dem von I als Folge einer sterischen Mesomeriehinderung der Substituenten in 2,3-Stellung um 17 nm nach 353 nm hypsochrom verschoben. Im Tetraphenylarsol (XIIIa) (λ_{\max} 370 nm) wird dieser Effekt durch die Vergrößerung des π -Systems oder durch ein Herausdrehen des 3-ständigen Phenylrestes ausgeglichen, während man im Pentaphenylarsol erneut eine hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums nach 360 nm beobachtet [12].

Mechanistisch handelt es sich bei der Bildung der 1,2,3,5-tetrasubstituierten Arsole XIII im ersten Reaktionsschritt um eine S_N2' -Substitution, der sich unter Eliminierung von *t*-Butanol die Rückbildung des Arsolringsystems anschliesst.

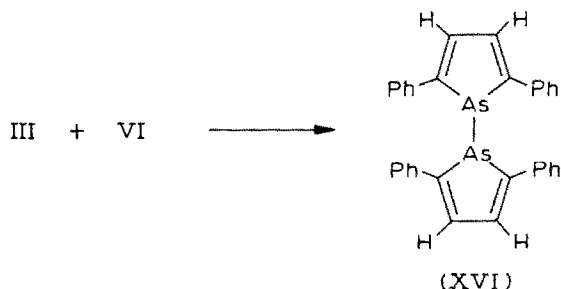
Das 1,2,3,5-Tetraphenylarsol XIIIa reagiert wie das Triphenylarsol (I) mit einem bzw. zwei Moläquivalenten Lithium in Dimethoxyethan, das im ersten Reduktionsschritt entstehende Radikalanion XIVa ist rotviolett (im Gegensatz zum blaugrünen Radikalanion II), das Arsolyanion XVa ist weinrot. Mit Benzylchlorid reagiert das Arsenidion in 43% Ausbeute zum 1-Benzyl-2,3,5-triphenylarsol (XIIIc) (s. Schema 2).



SCHEMA 2

2,2',5,5'-Tetraphenyldiarsolyl (XVI)

Bei der Umsetzung von 2,5-Diphenylarsolyllithium (III) mit 1-Chlor-2,5-diphenylarsol (VI) erhält man eine rote, kristalline Verbindung (Schmp. 209–212°C (Zers.)), bei der es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um das 2,2',5,5'-Tetraphenyldiarsolyl (XVI) handelt (Ausb. 79%).



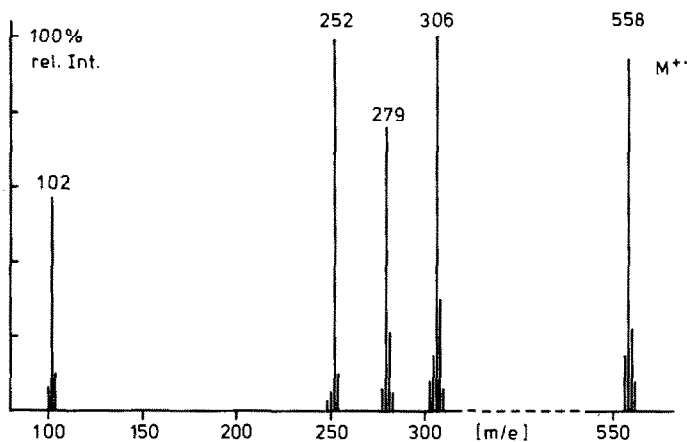


Fig. 1. 70 eV-Massenspektren von 2,2',5,5'-Tetraphenyldiarsolyl (XVI).

Das Massenspektrum von XVI (Fig. 1) beweist die dimere Struktur und die As-As-Bindung.

MS (70 eV); M^+ , $m/e = 558$ (rel. Int. 94%); $3[\text{PhC}\equiv\text{CH}]^+$, 306 (100%); $[M^+ / 2]$, 279 (76%); $[M - 3\text{PhC}\equiv\text{CH}]^+$; 252 (99%); $[\text{PhC}\equiv\text{CH}]^+$; 102 (57%).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt das Auftreten der Arsolring-Protonen bei 6.78 ppm (s), dass in XVI zwei intakte Arsolringsysteme vorliegen.

Das UV-Spektrum von XVI (in Dimethoxyethan unter Reinststickstoff) zeigt, dass die rote Farbe von einem breiten Absorptionsmaximum bei 414 nm ($\log \epsilon$ 3.96) (λ_{max} 338 nm (4.38); 262 nm (4.23)) herrührt (Fig. 2); diese langwellige Bande ist bislang bei keinem anderen Arsolderivat beobachtet worden.

Die Bildungstendenz des Diarsolyls XVI ist sehr ausgeprägt. 1-Methoxymethyl-2,5-diphenylarsol (IVd) geht bereits beim Stehenlassen an der Luft, in besseren Ausbeuten beim Erhitzen mit überschüssigem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in Ethanol, in XVI über. Man muss annehmen, dass IVd zum Radikalkation oxidiert wird, das dann unter Eliminierung des Methoxymethylkations, das zum gemischten Acetal des Form-

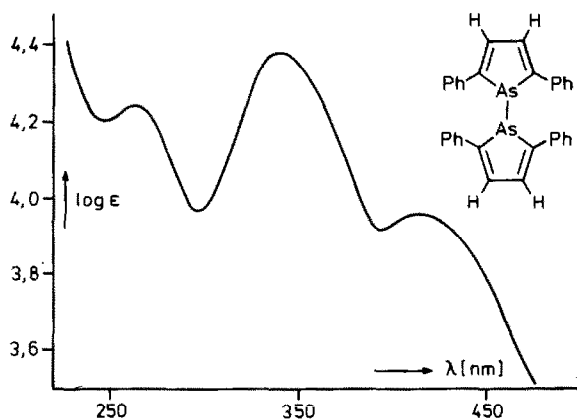
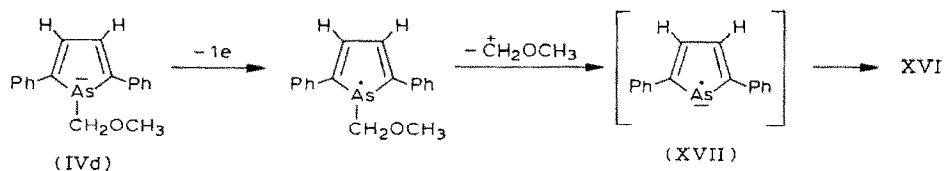


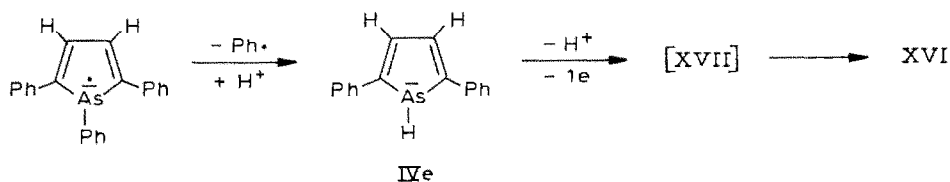
Fig. 2. UV VIS-Spektrum von XVI in Dimethoxyethan unter Reinststickstoff.

aldehyds abreagiert) in das 2,5-Diphenylarsolyradikal (XVII) übergeht, das sofort zu XVI dimerisiert (s. Schema 3).

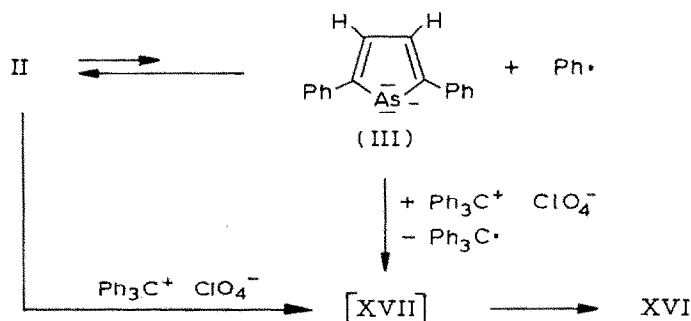


SCHEMA 3

Die blaugrüne Lösung des durch Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsol (I) mit 1 Moläquivalent Lithium in Dimethoxyethan entstehenden Radikalanions schlägt beim Versetzen mit Ethanol augenblicklich nach rotbraun um, nach dem Abziehen des Solvens an der Luft wird das Diarsolyl in 69% Ausbeute erhalten. Das Radikalanion reagiert wahrscheinlich - unter Austritt eines Phenylradikals - zum 1-H-Arsol IVe ab, das dann durch Luftsauerstoff zu XVI oxidiert wird:



Das Radikalanion II reagiert mit Tritylperchlorat in Dimethoxyethan ebenfalls in 54% Ausbeute zu XVI. Ob das Tritylkation direkt ein Phenylanion aus II unter Bildung von XVI übernimmt oder ob das aus II entstehende Arsoylanion III zu XVI oxidiert wird, kann nicht entschieden werden (Schema 4).

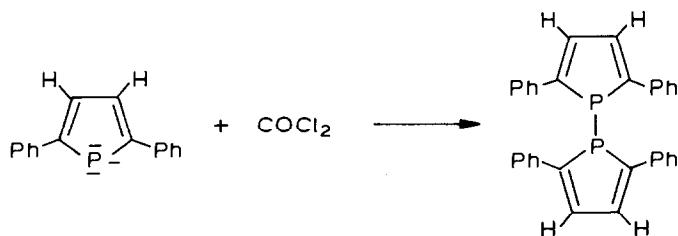


SCHEMA 4

Das Radikalanion II wird auch durch Umsetzung mit 1,1-Dichlor-1,2,5-triphenylarsol (Va) zu XVI oxidiert (Ausbeute 34%), Va wird zum 1,2,5-Triphenylarsol (I) reduziert.

Das Arsoylanion III reagiert mit Tritylperchlorat ebenfalls zum Diarsolyl XVI (Ausb. 27%).

Mathey und Mitarb. [9] gelang inzwischen auch die Darstellung von 2,2',5,5'-Tetraphenyl-diphospholyl durch Umsetzung des 2,5-Diphenyl-phospholanions mit Phosgen:



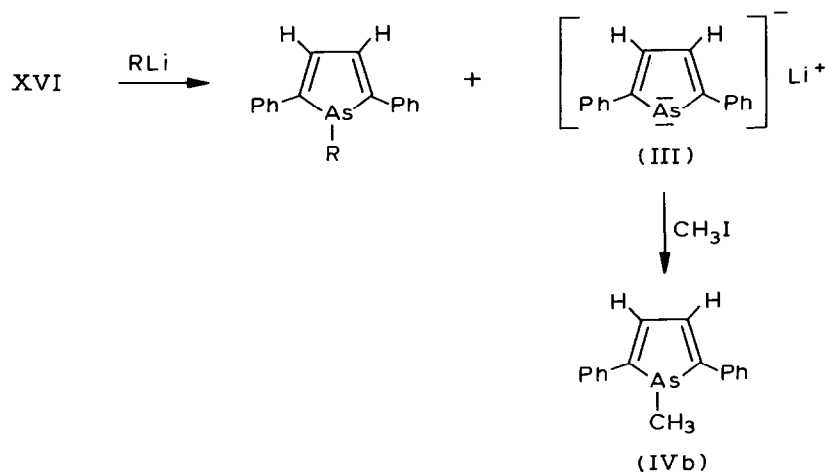
Das Diphospholyl ist eine orange Substanz (Schmp. 151°C), im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die Phospholringprotonen bei 6.65 ppm auf, im Massenspektrum wird die bei XVI beobachtete Fragmentierung unter Eliminierung von Phenylacetylen nicht beobachtet.

Ashe und Mitarb. [13] beschrieben kürzlich die Synthese von 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl durch oxidative Dimerisierung des 2,5-Dimethylstibolyanions mit Jod. Diese Verbindung besitzt thermochrome Eigenschaften, die im reflektierten Licht purpurblassen Kristalle (rot im durchscheinenden Licht) schmelzen bei 99°C zu einem schwach gelben Öl. Die Farbe ist also an die Kristallstruktur des Distibolyls gebunden und beruht wahrscheinlich auf einer Anordnung der Antimonatome in kolinearen Ketten (Sb-Sb-Abstand 3.625 Å). Eine Röntgenstrukturanalyse des Diarsolyls XVI ist in Arbeit.

Wie zu erwarten, wird das Diarsolyl XVI durch überschüssiges Kalium in Monoglyme glatt zum tiefroten 2,5-Diphenylarsolylanion (III) gespalten, dessen Umsetzung mit Methyljodid liefert das 1-Methylarsol (IVb) in 74% Ausbeute.

Etwas überraschend ist das Ergebnis der Umsetzung von XVI mit Lithiumorganylanen (RLi). Bei der Zugabe von jeweils einem Moläquivalent Methylolithium, Phenyllithium oder *p*-Dimethylaminophenyllithium gehen die roten Kristalle von XVI in Lösung und gleichzeitig fällt ein orangegelber Niederschlag (XVIII) aus.

Versetzt man diese Reaktionslösungen anschliessend mit Methyljodid, dann erhält man neben dem erwarteten 1/1-Gemisch der Arsole IV ein Äquivalent Diarsolyl XVI zurück:



(R = CH₃, C₆H₅, *p*-Me₂NC₆H₄)

Dieses Ergebnis ist so zu deuten, dass es sich bei XVIII um einen Komplex

handeln muss, der sich aus 2 Mol XVI und 1 Mol RLi bildet. Im Gegensatz zur bekannten Chemie der Diarsine und Diphosphine, die durch Methyljodid, Chlor (Phenyliodidchlorid) oder Jod glatt gespalten werden ist das Diarsolyl XVI gegenüber diesen Reagentien praktisch inert. Das Stuart-Briegleb-Modell zeigt, dass die beiden Arsolringe in XVI praktisch orthogonal zueinander stehen müssen, die Phenylsubstituenten in 2,5-Stellung schirmen so das freie Elektronenpaar am Arsen jeweils gegenseitig ab.

Experimenteller Teil

Es wurden folgende Geräte eingesetzt: IR: Perkin–Elmer 137 NaCl, Perkin–Elmer IR 33, Beckman Acculab 1. ¹H-NMR: Varian T 60, 90 MHz-Bruker-Spektroskop. MS: Varian MAT CH5, MAT 311A. UV: Cary 14.

Die Elementaranalysen wurden von den Mikroanalytischen Laboratorien I. Beetz, Kronach und A. Bernhard, Elbach/Engelskirchen ausgeführt. Alle Umsetzungen wurden in Schlenkkolben unter Reinststickstoff durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Büchi SMP-20 und dem Kofler-Heiztisch (Fa. Reichert) bestimmt und sind unkorrigiert.

1,1-Dichlor-2,5-diphenyl-1-R-arsole (V)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Arsole (I bzw. IV) werden in abs. Benzol (10 ml/10 mmol Arsol) gelöst und bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff mit der äquimolaren Menge Phenyliodidchlorid versetzt. Die 1,1-Dichlorarsole V scheiden sich sehr rasch als voluminöse gelbe Niederschläge ab, die nach etwa 12-stdg. Reaktionszeit abgesaugt, schnell mit wenig abs. Petrolether (50–70°C) gewaschen und im Exsikkator getrocknet werden. Umkristallisation aus Dimethoxyethan unter Schutzgas.

1,1-Dichlor-1,2,5-triphenylarsol (Va). 1.0 g (2.80 mmol) 1,2,5-Triphenylarsol (I) wird mit 770 mg (2.80 mmol) Phenyliodidchlorid umgesetzt.

Ausb. Va 1.17 g (98%), Schmp. 167–168°C (Zers.). Gef.: C, 62.26; H, 4.46; Cl, 16.34. C₂₂H₁₇AsCl₂ (427.2) ber.: C, 61.85; H, 4.01; Cl, 16.59%.

1,1-Dichlor-1-methyl-2,5-diphenylarsol (Vb). 150 mg (0.5 mmol) 1-Methyl-2,5-diphenylarsol IVa werden mit 140 mg (0.5 mmol) PhICl₂ umgesetzt.

Ausb. Vb 155 mg (83%), Schmp. 170°C (Zers.). Gef.: C, 55.80; H, 4.21; Cl, 19.49. C₁₇H₁₅AsCl₂ (365.1) ber.: C, 55.92; H, 4.14; Cl, 19.41%.

1-Benzyl-1,1-dichlor-2,5-diphenylarsol (Vc). Ansatzgröße: 940 mg (2.50 mmol) 1-Benzyl-2,5-diphenylarsol (IVc) und 700 mg (2.50 mmol) PhICl₂; wegen der Thermolabilität von Vc muss die Umsetzung bei 0–10°C durchgeführt werden.

Ausb. 990 mg (88%), Schmp. 85°C (Zers.); die Verbindung kann wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit (zu VI) nicht durch Umkristallisation gereinigt werden. C₂₃H₁₉AsCl₂ (441.2).

1-Chlor-2,5-diphenylarsol (VI)

(a) 740 mg (2.00 mmol) IVc werden wie oben beschrieben in Vc übergeführt. Ohne das Produkt zu isolieren, rührt man noch 16 h bei 40°C. Während dieser Zeit verschwindet der voluminöse gelbe Niederschlag von Vc und man erhält eine klare rote Lösung, aus der man nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Anreiben mit wenig Ethanol/Petrolether VI in 51% Ausb. erhält, feine rote Nadeln, Schmp.

136–137°C (aus Chloroform/Methanol). Gef.: C, 60.94; H, 4.27; Cl, 10.88. $C_{16}H_{12}AsCl$ (324.6) ber.: C, 61.07; H, 3.84; Cl, 11.26%.

(b) 990 mg (2.25 mmol) Vc werden in Substanz in Hochvakuum 14 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Anreiben des roten Reaktionsproduktes mit Ethanol erhält man 600 mg VI (85%).

Thermolyse von Va zu VII

970 mg (2.3 mmol) Va werden in 40 ml abs. Toluol 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Solvens und digerieren mit Ethanol kristallisieren 170 mg 1,2,5-Triphenylarsol, aus der Mutterlauge kristallisieren 120 mg VII in farblosen Nadeln (12%), Schmp. 77–78°C (aus Ethanol/Petrolether (50–70°C).

Gef. C, 62.46; H, 4.06; Cl, 16.30. $C_{22}H_{15}AsCl_2$ (427.2) ber.: C, 62.14; H, 3.55; Cl, 16.67%. Massenspektrum: M^+ ; $m/e = 426$ (^{35}Cl), 428 (^{37}Cl , ^{35}Cl).

Umsetzung von 1-Chlor-2,5-diphenylarsol (VI) mit Lithiumorganyle

1,2,5-Triphenylarsol (I). 160 mg (0.50 mmol) VI in 15 ml abs. Benzol werden unter Reinststickstoff und Eiskühlung mit 0.50 mmol Phenyllithium versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und hydrolysiert. Durch Chromatographie der benzolischen Lösung an Al_2O_3 (Woelm, neutral) erhält man 110 mg I (60%), Schmp. 191–192°C.

1-Methyl-2,5-diphenylarsol (IVa). 160 mg (0.50 mmol) VI werden wie oben beschrieben mit 0.50 mmol Methyllithium umgesetzt. Man erhält 100 mg IVa (66%), Schmp. 100–102°C.

Umsetzung von 1-Chlor-2,5-diphenylarsol (VI) mit Natriummethanolat zu VIII (VIIIa)

160 mg (0.50 mmol) VI in 10 ml Benzol/Dimethoxyethan (1/1) werden unter Rühren mit 0.60 mmol Natriummethanolat versetzt. Man lässt 3–4 h bei Raumtemperatur reagieren und saugt das ausgefallene orangerote Produkt (90 mg) ab, Schmp. 180–181°C (aus Dimethoxyethan).

Umsetzung von VIII mit Lithiumorganyle

(a) *Mit Phenyllithium*. 100 mg (0.33 mmol) VIII in 10 ml abs. Benzol werden wie VI mit Phenyllithium umgesetzt. Nach der chromatographischen Aufarbeitung lassen sich 45 mg 1,2,5-Triphenylarsol I isolieren, Schmp. 190–192°C.

(b) *Mit Methyllithium*. 100 mg (0.33 mmol) VIII werden wie oben mit 0.40 mmol Methyllithium umgesetzt. Die Chromatographie an Al_2O_3 liefert 40 mg IVa, Schmp. 99–101°C.

2,5-Diphenyl-1-R-arsoloxide (IX) durch Umsetzung der 1,1-Dichlor-2,5-diphenyl-1-R- λ^5 -arsole (V) mit Natriummethanolat

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Die Suspension von V in einer Mischung aus Benzol/Dimethoxyethan (1/1) wird bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Natriummethanolat versetzt und 4 h gerührt. Nach dieser Zeit hat sich das Arsoloxid IX abgeschieden, man saugt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert nach dem Trocknen aus Benzol um.

1,2,5-Triphenylarsoloxid (IXa). 200 mg (0.50 mmol) Va liefern 105 mg (62%) IXa, Schmp. 226–227°C.

1-Methyl-2,5-diphenylarsoloxid (IXb). 100 mg (0.27 mmol) Vb ergeben 54 mg

(64%) IXb, Schmp. 196–197°C (Zers.). Gef.: C, 65.39; H, 4.86. C₁₇H₁₅AsO (310.2) ber.: C, 65.81; H, 4.87%.

1-Benzyl-2,5-diphenylarsoloxid (IXc). 565 mg (1.28 mmol) Vc ergeben 210 mg Rohprodukt, das aber noch eine As–OH-haltige Verunreinigung enthält (wahrscheinlich aus dem aus Vc entstehenden 1-Chlor-arsol VI), die sich nicht abtrennen lässt. Schmp. ab 115°C unter Zers..

1-t-Butoxy-1-chlor-1,2,5-triphenylarsol (XIIa)

1.00 g (2.8 mmol) Triphenylarsol I werden in 15 ml abs. Dimethoxyethan gelöst und unter Eiskühlung (0–5°C) und Rühren mit der äquimolaren Menge t-Butylhypochlorit versetzt. Nach etwa 90-minütiger Reaktionszeit bei 0–5°C hat sich das Addukt XIIa quantitativ als voluminöser, oranger Niederschlag abgeschieden; wegen der Thermolabilität und Hydrolyseempfindlichkeit wird XIIa nicht isoliert, sondern direkt weiter umgesetzt.

Thermolyse von XIIa zu Va

Das bei 0–5°C dargestellte XIIa wird im Reaktionsansatz 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Der nach dieser Zeit gebildete, gelborange Niederschlag von Va wird abgesaugt und mit wenig abs. Petrolether nachgewaschen, Ausb. 320 mg (28%).

Umsetzung von XIIa mit Natriummethanolat zu IXa

Das aus 1.00 g I dargestellte XIIa wird direkt in der Suspension in Dimethoxyethan mit 150 mg (2.8 mmol) Natriummethanolat versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete, intensiv gelbe Niederschlag wird abgesaugt und gründlich mit Wasser ausgewaschen, 830 mg (80%) 1,2,5-Triphenylarsoloxid IXa, Schmp. 226–227°C.

1-Benzyl-1-t-butoxy-1-chlor-2,5-diphenyl-arsol (XIIc); Thermolyse zu VI

500 mg (1.35 mmol) 1-Benzyl-2,5-diphenylarsol IVc werden wie für I beschrieben mit der äquimolaren Menge t-Butylhypochlorit in XIIc überführt, anschliessend rührt man 24 h bei Raumtemperatur. Aus der roten Reaktionslösung kann man nach dem Abziehen des Benzols und Anreiben mit Ethanol 175 mg (41%) 1-Chlor-2,5-diphenylarsol VI isolieren, Schmp. 135–137°C.

1,2,3,5-Tetraphenylarsol (XIIIa)

2.0 g (5.6 mmol) 1,2,5-Triphenylarsol I werden wie oben beschrieben mit der äquimolaren Menge t-Butylhypochlorit in das Addukt XIIa überführt, anschliessend tropft man unter Eiskühlung 15 mmol Phenyllithium (in Benzol/Ether) zu. Man erhält eine intensiv rote Reaktionslösung, die nach 1-stdg. Stehen bei Raumtemperatur mit wenig Wasser hydrolysiert wird. Die Chromatographie des Reaktionsgemisches an Al₂O₃ (Woelm neutral) mit Benzol liefert als erste Fraktion das Tetraphenylarsol XIIIa, Schmp. 151–152°C (aus Chloroform/Ethanol), Ausb. 970 mg (40%).

Gef.: C, 77.41; H, 4.94. C₂₈H₂₁As (432.4) ber.: C, 77.77; H, 4.89%. Aus der zweiten Fraktion werden 100 mg Triphenylarsol isoliert.

3-Methyl-1,2,5-triphenylarsol (XIIIb)

2.0 g (5.6 mmol) 1,2,5-Triphenylarsol werden mit der äquimolaren Menge t-

Butylhypochlorit in XIIa übergeführt und anschliessend unter Eiskühlung mit 15 mmol Methyllithium (in Ether) versetzt. Aufarbeitung wie bei XIIIa beschrieben. Man erhält 745 mg (36%) XIIIb, hellgelbe, in Lösung blau fluoreszierende Kristalle, Schmp. 122–124°C (aus Chloroform/Ethanol).

Gef.: C, 74.41; H, 5.52. $C_{23}H_{19}As$ (370.3) ber.: C, 74.59; H, 5.17%. Aus der zweiten Fraktion werden noch 150 mg Triphenylarsol zurückerhalten.

1-Benzyl-2,3,5-triphenylarsol (XIIIc)

750 mg (1.75 mmol) Tetraphenylarsol XIIIa werden mit 30 mg (4.3 mmol) Lithium in 15 ml abs. Dimethoxyethan unter Reinststickstoff 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die tiefrote Lösung des 2,3,5-Triphenylarsolylianiums XVa wird beim Versetzen mit überschüssigem Benzylchlorid (~ 2.5 mmol) sofort entfärbt. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung und Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol erhält man 335 mg (43%) XIIIc, gelbe, in Lösung blau fluoreszierende Kristalle, Schmp. 112–113°C (aus Ethanol).

Gef.: C, 78.51; H, 5.37. $C_{29}H_{19}As$ (446.4) ber.: C, 78.02; H, 5.19%.

2,2',5,5'-Tetraphenyldiarsolyl (XVI)

(a) *Durch Umsetzung von 2,5-Diphenylarsolylithium mit 1-Chlor-2,5-diphenylarsol VI.* Die Lösung von 356 mg (1.0 mmol) 1,2,5-Triphenylarsol in 10 ml Dimethoxyethan wird mit 25 mg Lithium 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, die tiefrote Lösung des Arsenidions wird bei Raumtemperatur mit der Lösung von 314 mg (1 mmol) 1-Chlorarsol VI in 5 ml Benzol versetzt. Nach dem Abziehen des Solvens und Anreiben des Rückstandes mit Ethanol erhält man 440 mg (79%) XVI; rote, prismenförmige Kristalle, die aus stickstoffgesättigtem Dimethoxyethan unter Schutzgas umkristallisiert werden können, Schmp. 209–212°C.

Gef.: C, 68.94; H, 4.28. $C_{16}H_{12}As$ (279.2) ber.: C, 68.83; H, 4.33%.

(b) *Durch Umsetzung von 1-Methoxy-2,5-diphenylarsol mit $Fe(NO_3)_3$.* Die Lösung von 200 mg (0.68 mmol) IVD in 10 ml Methanol wird mit 300 mg $Fe(NO_3)_3$ versetzt und 15 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man den roten kristallinen Niederschlag ab und wäscht nacheinander mit Wasser und Methanol. Man erhält 45 mg (23%) Diarsolyl XVI, Schmp. 208–210°C.

(c) *Durch Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsolylradikalanion II mit Ethanol/ O_2 .* Die Lösung von 500 mg (1.4 mmol) I in 15 ml Dimethoxyethan wird mit 15 mg (2 mmol) Lithium unter Reinststickstoff 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die blaugrüne Lösung mit 5 ml Ethanol versetzt, die Farbe schlägt hierbei nach rotbraun um. Die Aufarbeitung erfolgt ohne Schutzgas. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man beim Anreiben des Rückstandes mit Ethanol 256 mg (69%) XVI, tiefrote Kristalle, Schmp. 210–211°C.

(d) *Durch Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsolylradikalanion II mit 1,1-Dichlor-1,2,5-triphenylarsol Va.* Die Lösung des Radikals II in Dimethoxyethan wird wie bei (c) beschrieben dargestellt. Man versetzt bei 0°C mit der äquimolaren Menge Va und rührt noch 1 h. Nach dem Abziehen des Solvents digeriert man mit einigen ml Ethanol und saugt ab. Durch fraktionierende Umkristallisation aus Chloroform erhält man 210 mg (34%) XVI und 290 mg 1,2,5-Triphenylarsol.

(e) *Durch Umsetzung von 1,2,5-Triphenylarsolylradikalanion mit Tritylperchlorat.* 570 mg (1.6 mmol) 1,2,5-Triphenylarsol I werden mit 80 mg (2.0 mmol) Kalium in 15 ml abs. Dimethoxyethan unter Reinststickstoff 1 h unter Rückfluss zum Sieden

erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 3.2 mmol Tritylperchlorat versetzt und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens und Zugabe von etwa 5 ml Ethanol kristallisiert das Diarsolyl XVI aus, Ausb. 240 mg (54%).

(f) *Durch Umsetzung von 2,5-Diphenyl-arsolyl-lithium mit Tritylperchlorat.* Die Lösung von 1.53 g (4.3 mmol) 1,2,5-Triphenylarsol I in 15 ml abs. Dimethoxyethan wird mit 80–90 mg Lithiumschnitzeln unter Schutzgas 2 h zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird mit 9 mmol Tritylperchlorat versetzt und 12 h gerührt. Die Aufarbeitung wie unter (d) beschrieben liefert 328 mg (27%) XVI.

(g) *Durch Umsetzung von 2,5-Diphenyl-arsolyl-lithium mit t-Butylhypochlorit.* Das wie unter (e) dargestellte Arsenid wird bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge t-Butylhypochlorit versetzt, nach 2-stdg. Reaktionszeit wird wie unter (d) beschrieben aufgearbeitet, 270 mg (69%) Diarsolyl XVI.

(h) *Durch Umsetzung von 1-H-2,5-Diphenyl-arsol [1a] mit Phenyliodiddichlorid.* Die Lösung von 560 mg (2.0 mmol) Arsol in 15 ml Dimethoxyethan wird bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Phenyliodiddichlorid versetzt und 4 h gerührt. Die Aufarbeitung wie unter (d) beschrieben liefert 140 mg (25%) Diarsolyl XVI.

Spaltung des Diarsolyls XVI mit Kalium zu 2,5-Diphenylarsolyl-kalium - Umsetzung zu IVb

Die Lösung von 200 mg (0.32 mmol) XVI in 10 ml abs. Dimethoxyethan wird mit 40 mg Kalium unter Schutzgas und kräftigem Rühren 24 h auf 60°C erwärmt. Die entstandene tiefrote Lösung wird nach dem Versetzen mit 0.5 mmol Methyljodid hellgelb. Nach dem Abziehen des Solvens und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol liefert die Chromatographie an Al_2O_3 (mit Benzol) 155 mg (74%) 1-Methyl-2,5-diphenylarsol IVb, Schmp. 100–101°C.

Umsetzung des Diarsolyls XVI mit Methylolithium / Methyljodid

Die Suspension von 255 mg (0.48 mmol) XVI in 10 ml Dimethoxyethan wird bei Raumtemperatur unter Schutzgas mit etwa 0.55 mmol Methylolithium versetzt. Der sich abscheidende orangegelbe Niederschlag geht beim Versetzen mit etwa 150 mg (2.0 mmol) Methyljodid wieder in Lösung. Nach dem Abziehen des Solvens nimmt man in wenig heissem Ethanol auf, in der Kälte kristallisieren 130 mg Edukt XVI aus, aus der Mutterlauge erhält man 105 mg (39%) 1-Methyl-2,5-diphenylarsol IVb.

Umsetzung von XVI mit p-Dimethylamino-phenyllithium / Methyljodid

735 mg (2.65 mmol) Diarsolyl XVI werden wie oben beschrieben mit der äquimolaren Menge p-Dimethylamino-phenyllithium und mit überschüssigem Methyljodid umgesetzt. Aus dem festen Rückstand werden mit wenig heissem Ethanol 200 mg 1-Methyl-2,5-diphenylarsol IVb extrahiert, das verbleibende Gemisch aus XVI und 1-(p-Dimethylamino)phenyl-2,5-diphenyl-arsol IVd kann durch fraktionierende Kristallisation aus Chloroform/Ethanol getrennt werden. Ausb. XVI: 146 mg (20%); Ausb. IVd: 264 mg (25%), Schmp. 201–202°C (aus $CHCl_3$ /Ethanol).

Gef.: C, 71.35; H, 5.60; N, 3.58. $C_{24}H_{22}AsN$ (399.4) ber.: C, 72.18; H, 5.55; N, 3.50%.

Literatur

- 1 (a) G. Märkl, H. Hauptmann und A. Merz, *J. Organometal. Chem.*, 249 (1983) 335; (b) G. Märkl und H. Hauptmann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 438.
- 2 G. Märkl und H. Hauptmann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 439.
- 3 R.R. Holmes und E.F. Bertraut, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2983; A.J. Banister und L.F. Moore, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1137.
- 4 G.S. Harris, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1961) 65.
- 5 D.J. Sutor und F.R. Harper, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 585.
- 6 W.R. Cullen, *Advances Organometal. Chem.*, 4 (1966) 174-176.
- 7 W.R. Cullen, *Advances Organometal. Chem.*, 4 (1966) 223-227.
- 8 A.B. Burg und J. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1213.
- 9 C. Charrier, H. Bonard und F. Mathey, *J. Organometal. Chem.*, 231 (1982) 361.
- 10 G. Kamai und B.D. Chernokal'skii, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 1596.
- 11 J. Dahlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 729 (1969) 1.
- 12 E. Braye und W. Hübel, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406; F.C. Laevitt, T.A. Manuel und F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3263; 82 (1960) 5099.
- 13 A.J. Ashe, W. Butler und T.R. Diephouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 207.