# Neue Carbodiphosphorane. Notiz zur Reaktion zwischen Bis(dimethylamino)fluormethylidenphosphoran und *n*-Butyllithium

New Carbodiphosphoranes. Note on the Reaction between Bis(dimethylamino)fluoromethylidene-phosphorane and *n*-Butyllithium

Winfried Plassa, Manfred Spahna, Gernot Heckmanna und Ekkehard Fluck\*,b

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-W-7000 Stuttgart 80

b Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft, Varrentrappstraße 40/42, D-W-6000 Frankfurt/M. 90

Z. Naturforsch. 47b, 947-951 (1992); eingegangen am 11. Dezember 1991

 $\label{lem:continuous} Diamin of luoromethylidene phosphorane, Carbo diphosphoranes, NMR Spectra, Mass Spectra$ 

The main product from the reaction between bis(dimethylamino)fluoromethylidene-phosphorane (1) and *n*-butyllithium in the presence of tetramethylethylenediamine is *n*-butyl-dimethylamino-methyl-{[tris(dimethylamino)phosphoranylidene]methylene}-phosphorane (7). As a by-product from the reaction between methyl-bis(dimethylamino)difluorophosphorane and *n*-butyllithium bis(dimethylamino)-methyl-{[*n*-butyl-bis(dimethylamino)phosphoranylidene]methylene}-phosphorane (9) was isolated in small yield. The new carbodiphosphoranes 7 and 9 are characterized by their <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>31</sup>P NMR and mass spectra.

#### 1. Einleitung

Als Hauptprodukt der Umsetzung von Bis(dimethylamino)fluormethylidenphosphoran (1) mit n-Butyllithium wird 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -diphosphet (2) gebildet [1]. Daneben entsteht 1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ ,5 $\lambda^5$ -triphosphorin (3) [2]. Es erhebt sich die Frage nach dem Bildungsweg der Verbindungen 2 und 3.

Da in der Literatur  $\lambda^5\sigma^3$ -Phosphaalkine lediglich bei thermolytischen bzw. photolytischen Reaktionen beobachtet worden sind, deren Verhalten eher dem eines  $\lambda^3$ -Phosphanocarbens entspricht und außerdem in keinem Fall das Dimerisierungsprodukt der formalen  $\lambda^5$ -P $\equiv$ C-Dreifachbindung auftrat [3–12], liegt die Annahme nahe, daß die Bildung von 2 und 3 nicht über das  $\lambda^5\sigma^3$ -Phosphaalkin 4 als reaktive Zwischenstufe verläuft. Diese Vermutung steht auch im Einklang mit den von uns [13] gemachten Beobachtungen bei Umsetzungen von Phosphor-Fluor-Yliden, die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom substituiert sind und bei denen Alkylierung am Phosphor eintritt.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-W-7400 Tübingen 0932-0776/92/0700-0947/\$ 01.00/0

$$R^{1} = R^{1} = R^{2} = CH_{3}$$

$$R^{2} = R^{2} = R^{2} = CH_{3}$$

$$R^{2} = R^{2} = R^$$

Auch die Umsetzung des Phosphor-Fluor-Ylids 5 mit n-Butyllithium führt nicht zum  $\lambda^5 \sigma^3$ -Phosphaalkin. In der Reaktionslösung wurden lediglich geringe Mengen des entsprechenden 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-

 $1\lambda^5$ ,  $3\lambda^5$ -diphosphets vermutet [13,14]. Sollte der Reaktionsweg über eine Kettenverlängerung des primär gebildeten, metallierten Phosphor-Fluor-Ylids verlaufen, wäre bei einem während der Reaktion vorhandenen Überschuß des Metallierungsagens eine Veränderung in der Produktverteilung zu erwarten.

## 2. Reaktion von Bis(dimethylamino)fluormethyliden-phosphoran mit *n*-Butyllithium

Zur Klärung des obigen Sachverhalts führten wir die Umsetzung des Bis(dimethylamino)fluor-

<sup>\*</sup> Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h.c. E. Fluck.

methyliden-phosphorans (1) mit *n*-Butyllithium in inverser Reaktionsführung durch. Dazu legten wir das n-Butyllithium als 2,5-molare Lösung in n-Hexan vor und tropften das Phosphor-Fluor-Ylid 1 bei 0 °C langsam zu. Dabei wird tatsächlich eine Veränderung der Produktverteilung beobachtet. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch bestimmte Molverhältnis der drei Hauptprodukte in der Reaktionslösung 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1 $\lambda^{5}$ ,3 $\lambda^{5}$ -diphosphet, **2**:1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)- $1\lambda^5$ ,  $3\lambda^5$ ,  $5\lambda^5$ -triphosphorin, 3:(AB)-Spinsystem betrug 50:37:13. Es zeigte sich, daß durch die veränderte Reaktionsführung das Verhältnis der beiden erstgenannten Verbindungen stark beeinflußt wird, während die Menge des entstandenen Produktes, das das AB-Spinsystem verursacht, nahezu unverändert bleibt. Dieses letztere Produkt entsteht vornehmlich, wenn man die Basizität des n-Butyllithiums durch Zusatz von Tetramethylethylendiamin [15,16] erhöht. Zur Durchführung dieser Reaktion legten wir eine 2,5-molare n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan vor und versetzten diese mit einem 1,3-fachen Überschuß an Tetramethylethylendiamin.

In die Suspension wurde die zum n-Butyllithium äquivalente Menge des Phosphor-Fluor-Ylids  $H_2C=P(F)[N(CH_3)_2]_2$  (1) eingetropft. Überraschenderweise findet man im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung fast nur die Resonanzlinien des AB-Spinsystems. Das Diphosphet 2 wird nur zu weniger als 10% gebildet, während die Resonanzlinie des Triphosphorins 3 überhaupt nicht zu beobachten ist; weitere  $^{31}P$ -Linien sind nicht zu finden.

Bei der destillativen Aufarbeitung der Reaktionslösung erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit. Sie besteht nach ihren massen- und NMR-spektroskopischen Daten aus einem Gemisch zweier unterschiedlich substituierter Carbodiphosphorane, nämlich dem von uns früher schon bei der Umsetzung des Phosphor-Fluor-Ylids mit Lithiumpulver synthetisierten Bis(dimethylamino)-methyl-{[tris(dimethylamino)phosphoranyliden]methylen}-phosphoran (6) [17] und dem bislang unbekannten n-Butyl-dimethylamino-methyl-{[tris(di-

methylamino)phosphoranyliden]methylen}-phosphoran (7) die im Molverhältnis von ungefähr 1:4 vorliegen.

Die Bildung des Carbodiphosphorans 6 bei der Reduktion des Phosphor-Fluor-Ylids 1 mit Lithiumpulver wird über die Entstehung des ambivalenten Nucleophils 8 erklärt [17]:

$$H_2\bar{c} - \bar{P} \stackrel{NR_2}{\sim} H_2C = \bar{P} \stackrel{NR_2}{\sim} R = CH_3$$

Bei der hier untersuchten Reaktion von 1 mit *n*-Butyllithium würde dies formal einem Metall-Halogen-Austausch entsprechen. Im Gegensatz zu der Reaktion mit Lithiumpulver wird bei der Umsetzung mit *n*-Butyllithium, mit oder ohne Zusatz von Tetramethylethylendiamin, kein Bis(dimethylamino)methylphosphan als Nebenprodukt beobachtet. Diese Tatsache spricht ebenso wie die Entstehung *n*-butyl-substituierten Carbodiphosphorans 7 gegen den Metall-Halogen-Austausch als primären Reaktionsschritt bei der Bildung der Carbodiphosphorane 6 und 7. Wir schlagen deshalb die in Schema 1 skizzierten Wege zu den bei-

Schema 1

den Endprodukten vor. Der letzte Schritt bei ihrer Bildung ist eine Protonenwanderung. Spektroskopische Nachweise der Zwischenstufen liegen nicht vor. Auf diese Prototropie waren wir an anderer Stelle eingegangen [17 u. dort zit. Literatur]. 7 ist identisch mit der Verbindung, die das oben bei der Reaktion von 1 mit *n*-Butyllithium erwähnte ABSpinsystem verursacht und kann durch fraktionierte Destillation isoliert werden.

Das Ergebnis der Untersuchung bestärkt uns in der Annahme, daß die Bildung der Verbindungen **2** und **3** nicht über ein  $\lambda^5 \sigma^3$ -Phosphaalkin als reaktive Zwischenstufe, sondern durch sukzessive Kettenverlängerung des primär gebildeten, metallierten Phosphor-Fluor-Ylids verläuft.

## 3. Reaktion von Methyl-bis(dimethylamino)difluorphosphoran mit *n*-Butyllithium

In den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Reaktionslösungen aus der Umsetzung von

CH<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit der zweifach molaren Menge an n-Butyllithium wird sporadisch ein AB-Spinsystem mit geringer Signalintensität beobachtet. Um die Natur der verursachenden Verbindung zu ermitteln, wurde die Umsetzung in größerem Maßstab durchgeführt. Nachdem 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1  $\lambda^5$ ,3  $\lambda^5$ -diphosphet (2) als Hauptprodukt durch Destillation isoliert worden war, konnte bei 90–100 °C/2·10<sup>-2</sup> Torr als zweite Fraktion mit etwa 1-proz. Ausbeute eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit aufgefangen werden,

die das fragliche <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt. 
<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und weitere <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen, sowie die Elementaranalyse und das in Tab. I auszugsweise wiedergegebene Massenspektrum sind im Einklang mit dem Carbodiphosphoran **9.** 

$$\begin{array}{cccc} & NR_2 & NR_2 \\ R - P = C = P - C_4H_9 - n \\ & & | & | & | \\ NR_2 & NR_2 & R = CH_3 \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$$

### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt, wobei eine Feinvakuumapparatur zur Verfügung stand, an der die Glasgeräte auf 10<sup>-3</sup> Torr evakuiert und mit getrocknetem Reinstargon begast werden konnten. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und mit Argon gesättigt.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren stand ein AM 200-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen  $\delta(^{31}P)$  beziehen sich auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard,  $\delta(^{13}C)$  und  $\delta(^{1}H)$  auf TMS.

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711-Spektrometer der Fa. Varian registriert [18].

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer und CDS-Datenstation.

m/e	Rel. Int. 20 eV (%) 295 K	Rel. Int. 70 eV (%) 295 K	Fragment
322	29,4	14,6	M <sup>+</sup>
278	6,0	9,7	$(M-NMe_2)^+$
264	24,9	24,9	$(M-NMe_2-Me+H)^+$
251	6,1	10,3	$(M-Bu-Me+H)^+$
235	20,5	24,7	$(M-2NMe_2+H)^+$
222	100,0	100,0	$(M - Bu - NMe_2 + H)^+$
177	4,7	14,3	$(M-Bu-2NMe_2)^+$
119	11,9	32,3	$(P(NMe_2)_2)^+$
76	_	49,2	$(HPNMe_2)^+$
44	4,0	39,2	$(NMe_2)^+$
42	5,7	26,8	$(NMe_2 - 2H)^+$
	$Me = CH_3$ , $Bu = C_4H_9$		

Tab. I. Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum von **9** [18].

n-Butyl-dimethylamino-methyl-{[tris(dimethyl-amino)phosphoranyliden]methylen}-phosphoran (7) (Umsetzung von 1 mit n-Butyllithium in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin)

Zu 10 ml einer 2,5-molaren Lösung von n-Butyllithium (25 mmol) in n-Hexan werden langsam 5 ml Tetramethylethylendiamin (3,90 g; 33,6 mmol) getropft. Die entstandene Suspension wird unter starkem Rühren langsam mit 3,80 g (25 mmol) CH<sub>2</sub> = PF[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1) versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf etwa 50 °C. Nach dem Abkühlen fügt man 50 ml n-Pentan zu und trennt anschließend den Feststoff mittels einer Glasfritte ab. Das Filtrat wird i. V. destilliert. Im Bereich 60-85 °C/ $10^{-2}$  Torr wird eine hellgelbe Flüssigkeit (1,28 g) aufgefangen, die ein Gemisch aus 6 und 7 im Molverhältnis 1:4 darstellt. Die physikalischen Daten von 6 sind literaturbekannt [17].

Massenspektrum, 295 K (m/e; rel. Int. in % bei 20 eV; rel. Int. in % bei 70 eV; Fragment): 322; 7,8; 5,6; M<sup>+</sup> – 266; 12,1; 8,9; [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>+H]<sup>+</sup> – 264; 18,1; 16,5; [M-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> – 235; 9,3; 11,3; [M-2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> – 222; 100,0; 100,0; [M-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>+H]<sup>+</sup> – 177; 23,4; 42,5; [M-2N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>.

Massenfeinbestimmung: M<sup>+</sup> ber. 322,2415; gef. 322,2414.

NMR-Spektren:  ${}^{1}$ H(in  $C_6D_6$ ): 0,9 ppm (m) [P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]; 1,39 ppm (d),  ${}^{2}$ J(HP) = 12,5 Hz [P-CH<sub>3</sub>]; 1,25-1,85 ppm (m) [P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 2,50-2,70 ppm (m) [P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CH<sub>3</sub> und P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>].  ${}^{13}$ C{ ${}^{1}$ H} (in  $C_6D_6$ ): 1,7 ppm,  ${}^{1}$ J(PC) = 207,9/216,9 Hz [P-C=P]; 14,3 ppm (s) [P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]; 17,1 ppm,  ${}^{1}$ J(PC) = 90,0 Hz [P-CH<sub>3</sub>]; 24,8 ppm,  ${}^{2}$ J(PC) = 16,6 Hz [P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 26,4 ppm [P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]; 30,7 ppm,  ${}^{1}$ J(PC) = 96,0 Hz [P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>]; 30,7 ppm,  ${}^{1}$ J(PC) = 96,0 Hz [P-CH<sub>2</sub>-]; 37,1 ppm,  ${}^{2}$ J(PC) = 2,6 Hz [P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]; 38,2 ppm,  ${}^{2}$ J(PC) = 3,1 Hz [P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CH<sub>3</sub>].  ${}^{31}$ P{ ${}^{1}$ H} (in  $C_6D_6$ ): 24,0 ppm,  ${}^{2}$ J(PP) = 166,8 Hz [P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}CH<sub>3</sub>]; 33,8 ppm [P{N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>].

Bis(dimethylamino)-methyl-{[n-butyl-bis(dimethylamino)phosphoranyliden]methylen}-phosphoran(9)

295,68 g (1,718 mol) CH<sub>3</sub>PF<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> werden in 1,51 *n*-Pentan bei –70 °C vorgelegt und innerhalb von 4 h unter Rühren tropfenweise mit 1,3741 einer 2,5-molaren Lösung von *n*-Butylli-

thium (3,435 mol) in *n*-Hexan versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird danach innerhalb von 12 h auf R.T. erwärmt. Das mittels einer Glasfritte abgetrennte LiF wird zweimal mit 100 ml *n*-Pentan eluiert und das Eluat mit dem Filtrat vereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i.V. wird das zurückbleibende braune Öl im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion liefert reines, farbloses 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -diphosphet (2). Als zweite Fraktion (90–100 °C/2·10<sup>-2</sup> Torr) wird 9 in Form einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei Luftkontakt bräunlich verfärbt, aufgefangen. Ausbeute: 5,41 g, d.s. 1% d. Th.

Analyse: C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (322,42) Gef. C 50,55 H 11,31 N 17,24, Ber. C 52,15 H 11,26 N 17,38.

Massenfeinbestimmung:  $M^+$  ber. 322,2415; gef. 322,2413.

Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum s. Tab. I. NMR-Spektren:  ${}^{1}H$  (in  $C_6D_6$ ): 0,88 ppm (t),  $^{3}J(HH) = 7.1 \text{ Hz } [P(CH_{2})_{3}C\underline{H_{3}}]; 1.35 \text{ ppm (d)},$  $^{2}J(HP) = 16.0 \text{ Hz } [P-CH_{3}]; 1.2-1.8 \text{ ppm } (m)$ [P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>];2,50 ppm  $[PN(CH_3)_2]$ .  $^{13}C\{^1H\}$  (in  $C_6D_6$ ): 1,55 ppm,  $^1J(PC)$ = 209,4/218,4 Hz [P= $\underline{C}$ =P]; 14,3 ppm,  ${}^{4}J(PC)$  =  $0.5 \text{ Hz} [P(CH_2)_3 CH_3]; 17.2 \text{ ppm}, {}^{1}J(PC) = 90.1 \text{ Hz},$  $^{3}J(PC) = 1.0 \text{ Hz} [P-CH_{3}]; 24.8 \text{ ppm}, ^{2}J(PC) = 16.7$ Hz  $[P-CH_2-\underline{C}H_2-CH_2-CH_3]$ ; 26,4 ppm,  ${}^3J(PC)$ =  $2.0 \text{ Hz} [P-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3]; 30.7 \text{ ppm},$  ${}^{1}J(PC) = 96.1 \text{ Hz}, {}^{3}J(PC) = 3.1 \text{ Hz} [P-CH_{2}-];$ 37,1 ppm [PN( $\underline{CH}_3$ )<sub>2</sub>]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (in  $C_6D_6$ ): 23,9 ppm; 33,4 ppm;  ${}^{2}J(PP) = 167,7 Hz$ .

IR-Spektrum (cm<sup>-1</sup>, kapillarer Film zwischen CsBr-Scheiben): 2990 s; 2960 s; 2930 vs; 2870 vs; 2830 s; 2790 s; 1480 s, sh; 1460 s, b; 1410 s, b; 1375 s, b; 1285 s; 1255 m; 1205 s; 1170 s; 1145 m; 1090 w; 1060 m; 1040 w; 990 s, sh; 970 vs; 953 vs; 905 w, sh; 885 s; 878 s; 812 m; 778 w; 747 w; 730 m; 705 m; 678 s; 630 s; 603 vw; 580 vw; 485 m; 450 m, sh; 437 m; 375 vw, b; 320 w, b. (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit, sh = Schulter).

b = breit, sh = Schulter).

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die freundliche Unterstützung der Arbeiten. Zwei von uns (W.P.; M.S.) danken der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

- [1] J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, Z. Naturforsch. **40b**, 1258 (1985).
- [2] E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, M. Spahn und H. Borrmann, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1223 (1990).
- [3] R. Appel, U. Kündgen und F. Knoch, Chem. Ber. 118, 1352 (1985).
- [4] H. Keller, G. Maas und M. Regitz, Tetrahedron Lett. 27, 1903 (1986).
- [5] A. Baceiredo und G. Bertrand, Phosphorus Sulfur **26**, 57 (1986).
- [6] A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave und J. J. Bonnet, J. Am. Chem. Soc. 108, 7868 (1986).
- [7] G. Bertrand, A. Baceiredo, G. Sicard und M. Granier, Phosphorus Sulfur 30, 353 (1987).
- [8] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo und G. Bertrand, J. Am. Chem. Soc. 110, 6463 (1988).
- [9] M. T. Nguyen, M. A. McGinn und A. F. Hegarty, Inorg. Chem. 25, 2185 (1986).
- [10] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier und G. Bertrand, Angew. Chem. 101, 617 (1989).

- [11] A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud und J. Galy, J. Am. Chem. Soc. 106, 6088 (1984).
- [12] G. R. Gillette, A. Baceiredo und G. Bertrand, Angew. Chem. 102, 1486 (1990).
- [13] B. Neumüller, H. Riffel und E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 588, 147 (1990).
- [14] E. Fluck und W. Plass, Chem.-Ztg. 114, 112 (1990).
- [15] L. Brandsma, H. Verkrujisse: Preparative Polar Organometallic Chemistry 1, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer Verlag (1987).
- [16] A. R. Lepley, W. A. Khan, A. B. Giumanini und A. G. Giumanini, J. Org. Chem. 31, 2047 (1966).
- [17] E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon und H. Borrmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 567, 23 (1988).
- [18] Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.