

# [(Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) und [(Benzoldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) – polymere Metallorganyle mit Kettenstruktur

Herbert Schumann\*, Homa Kucht, Andreas Dietrich und Lothar Esser

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 7. März 1990

**Key Words:** (Cyclopentadienyl)thallium(I) complexes / (Tetramethylcyclopentadienyl)metal complexes

## [(Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) and [(Benzoldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) – Polymeric Organometallic Compounds with Chain Structure

(Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadiene (**2**) and (benzoldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadiene (**3**) were prepared from (tetramethylcyclopentadienyl)lithium (**1**) and chlorodimethylphenylsilane or benzylchlorodimethylsilane, respectively. **2** and **3** react with  $\text{TlOC}_2\text{H}_5$  (**4**) to form

$[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{Tl}]$  (**5**) and  $[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph})\text{Tl}]$  (**6**), respectively. The  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the new compounds as well as the single-crystal X-ray structural analyses of the polymeric metallocenes **5** and **6** are described and discussed.

Die Cyclopentadienylverbindungen der schweren Elemente der III. Hauptgruppe des Periodensystems in der Oxidationsstufe +1 zeigen bemerkenswerte Unterschiede in ihrer Stabilität und Löslichkeit, je nach Art und Anzahl der Substituenten am Cyclopentadienylring. So ist der Grundkörper der Thallium(I)-cyclopentadienide,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$ , gegenüber Sauerstoff und Wasser stabil und unlöslich in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln<sup>1–3</sup>. Im Gegensatz dazu sind einige Derivate mit substituierten Cyclopentadienylliganden, wie  $\text{C}_5\text{H}_4\text{RTl}$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ <sup>4,5</sup>,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ <sup>5</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>6</sup>,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>6</sup>,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>5,7</sup> und auch  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Tl}]$ <sup>8,9</sup> luftempfindlich, und in organischen Solventien löslich. Perphenylierte Derivate wie  $\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Tl}$ <sup>10</sup> und  $\text{C}_5\text{Ph}_4[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{Tl}$ <sup>10</sup> sind dagegen unlöslich und luftstabil, während das perbenzylierte Derivat  $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{Tl}$ <sup>11,12</sup> und  $\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\text{Tl}$ <sup>13</sup> sowohl in organischen Lösungsmitteln löslich, als auch luftstabil sind.

Auch die Kristallstrukturen dieser Verbindungen weisen interessante Unterschiede auf. So findet man in  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$ <sup>14,15</sup> um 399 pm voneinander entfernte polymere Ketten mit einem Tl–Tl-Abstand von 638 pm. In  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Tl}$ <sup>9</sup> sind diese Ketten wegen der größeren räumlichen Ausdehnung des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden erwartungsgemäß mit 641 pm erheblich weiter voneinander entfernt; die Tl–Tl-Abstände fallen mit 541 pm aber kürzer aus, was auf höhere kovalente Bindungsanteile zurückgeführt wird.  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\text{Tl}$ <sup>7</sup> bildet ein cyclisches Hexamer mit den Cyclopentadienylringen zwischen jeweils zwei Tl-Atomen und Tl–Tl-Abständen von 552 pm. In  $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{Tl}$  liegen zwei kristalline Modifikationen vor: eine polymere mit nahezu linearer Kette und zwei stark unterschiedlichen Abständen Tl–Cp<sub>(Zentrum)</sub> von 249.4 und 487.6 pm<sup>12</sup> sowie eine dimere mit einem direkten Tl–Tl-Abstand von 363.2 pm<sup>11</sup>. Dieser

Abstand ist nur um 20 pm länger als in Tl-Metall und wird nach einer MO-Analyse als Tl(I)–Tl(I)-Bindung interpretiert<sup>16</sup>.

Die Anordnung der sperrigen Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden im Kristall von beiden Modifikationen des  $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{Tl}$ , im ebenfalls dimeren  $\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5\text{In}$ <sup>17</sup> und in den Decabenzylmetallocenen von Germanium, Zinn und Blei<sup>18</sup> läßt eine Wechselwirkung der Phenylsysteme mit Tl, In, Ge, Sn und Pb in ihren niedrigen Oxidationsstufen I bzw. II möglich erscheinen. Bei diesen Verbindungen findet man in den Kernresonanzspektren in Lösung allerdings nur jeweils eine „Sorte“ von Benzylliganden, was auf eine freie Beweglichkeit und damit monomere Moleküle in Lösung hinweist.

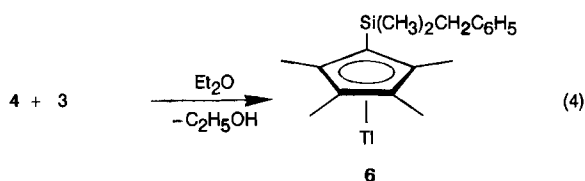
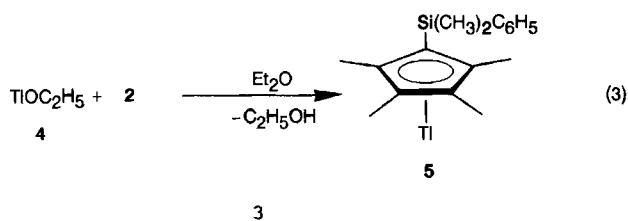
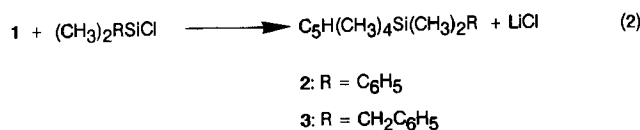
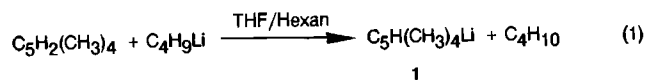
Um zu prüfen, ob eine Wechselwirkung zwischen schweren Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen und den Phenylresten des Pentabenzylcyclopentadienyl-Liganden tatsächlich bei der Anordnung von deren Pentabenzylcyclopentadienyl-Komplexen im Kristall eine Rolle spielt, haben wir die Thallium(I)-Komplexe des (Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl- und des (Benzoldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl-Anions synthetisiert und röntgenographisch untersucht.

### Synthese und Eigenschaften

Chlordimethylphenylsilan und Benzylchlorodimethylsilan reagieren mit Tetramethylcyclopentadienyllithium (**1**) in Hexan unter Bildung von (Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadien (**2**), bzw. (Benzoldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadien (**3**) in Form farbloser, viskoser Flüssigkeiten, die durch mehrfaches Aufnehmen in Pentan und Ausfällen bei  $-78^\circ\text{C}$  gereinigt werden. Eine Reinigung durch Destil-

lation gelingt nicht, da sich **2** und **3** oberhalb 150°C bei 0.01 mbar zersetzen, ohne vorher zu siedeln.

Diese neuen Cyclopentadiensysteme bilden mit Thalliumethylat (**4**) in Ether [(Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) (**5**) bzw. [(Benzoldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) (**6**).



Die in hohen Ausbeuten anfallenden blaßgelben Verbindungen sind luftempfindlich. Sie lösen sich sehr gut in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Hexan oder Tetrahydrofuran. Während **5** unter Argon bei 90°C unzersetzt schmilzt, zersetzt sich **6** oberhalb 145°C.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **5** und **6** findet man die Protonenresonanzen um 0.3 bis 0.7 ppm zu tieferem Feld im Vergleich zu denen der freien Liganden verschoben. Die Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(HTl) bzw. <sup>4</sup>J(HTl) entsprechen denen in C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Tl<sup>9</sup> bzw. C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Tl<sup>13</sup>. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **5** und **6** (Tab. 1) fehlt das Signal für das an Silicium gebundene Cyclopentadienyl-C-Atom ebenso wie im Spektrum von C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Tl<sup>13</sup>. Beim Vergleich mit den Daten anderer in der Literatur beschriebener Verbindungen findet man eine gute Übereinstimmung der korrespondierenden Signale. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß J(CTl) für alle Phenylkohlenstoffatome in **6** etwa 20 Hz beträgt. Diese Beobachtung stützt die Hypothese, daß **6** in Lösung in einer Konformation existiert, in der alle Phenyl-Kohlenstoffatome annähernd den gleichen Abstand vom Thalliumatom aufweisen<sup>10</sup>.

### Röntgenstrukturanalysen

Von **5** und **6** wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Abb. 1 und 2 zeigen ORTEP-Projektionen<sup>19</sup>

Tab. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von (Cyclopentadienyl)thallium(I)-Verbindungen (δ, J in Hz) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

	<b>5</b>	<b>6</b>	C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> Tl <sup>9</sup>	C <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> Ph) <sub>5</sub> Tl <sup>10</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Tl <sup>13</sup>
δ C <sub>5</sub>	121.41/123.59	121.71/122.86	114.60	121.73	nicht deutlich
<sup>1</sup> J(TlC)	67.34/100.33	54.6/99.15	102.2	88.9	beobachtet
δ CH <sub>2</sub>				31.96	
<sup>2</sup> J(TlC)				43.7	
δ CH <sub>3</sub>	10.78/13.47	10.80/13.50	10.53		
<sup>2</sup> J(TlC)	68.72/73.83	67.2/73.9	79.4		
δ (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	2.49	1.76			1.50/2.84
<sup>3</sup> J(TlC)	25.19	14.19			20/20
δ CH <sub>2</sub> Si		29.57			
<sup>3</sup> J(TlC)		8.1			
δ quart.-Ph-C	143.29	142.03		145.87	
<sup>3</sup> J(TlC)	1.6	19.9		9.4	
δ o/m-Ph-C	128.32/134.47	128.47/128.57		128.99/128.55	
<sup>4/5</sup> J(TlC)	31.74/31.74	22.7/20.9		5.8	
δ p-Ph-C	128.99	124.27		125.76	
<sup>6</sup> J(TlC)	13.11	18.3		3.3	

der Moleküle mit der Numerierung der Atome, in Abb. 3 und 4 ist die Anordnung von jeweils drei Molekülen von **5** bzw. **6** in den polymeren Ketten dargestellt. Tab. 2–5 enthalten Atomkoordinaten, Bindungsabstände und -winkel. Bei **5** findet man noch ein Molekül THF im Kristallgitter. Dieses zeigt keinerlei Wechselwirkungen mit der polymeren Metallorganylkette. Im weiteren wird deshalb darauf nicht weiter eingegangen.

In beiden Fällen kommt es nicht zu einer intramolekularen Stabilisierung des Tl<sup>+</sup>-Ions durch das π-Elektronensystem der Phenylgruppe. Wie in C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Tl<sup>15</sup> und C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>Tl<sup>9</sup> sind die Me<sub>2</sub>RSiC<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Tl-Einheiten in Zick-Zack-Ketten entlang der y-Achse mit Winkeln Cp<sub>Zentrum</sub>-Tl-Cp<sub>Zentrum</sub> von 142.3° (**5**) bzw. 146.9° (**6**) und Tl-Cp<sub>Zentrum</sub>-Tl\* von 173.0° (**5**) (Symmetrietransformation für Tl\* in **5**: -x, y - 0.5, 1.5 - z) bzw. 174.7° (**6**) (Symmetrietransformation für Tl\* in **6**: -x, 0.5 + y, 0.5 - z) miteinander verknüpft. Die Tl<sup>+</sup>-Ionen sind zwischen zwei Cyclopentadienyl-Ringen eingebettet, wobei der Abstand zwischen den Mittelpunkten

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [Å<sup>2</sup>] in **5**. B<sub>eq</sub> = 8π<sup>2</sup>/3 ∑<sub>i</sub> ∑<sub>j</sub> U<sub>ij</sub> a<sub>i</sub><sup>\*</sup> a<sub>j</sub><sup>\*</sup> a<sub>i</sub> a<sub>j</sub>

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>eq</sub>
Tl	-0.00710(1)	-0.14472(2)	0.80601(1)	2.05
SI	0.2101(1)	0.1335(1)	0.9280(1)	1.93
C1	0.0837(4)	0.1104(4)	0.8312(3)	1.72
C2	-0.0100(3)	0.1412(5)	0.8335(3)	1.63
C3	-0.0862(4)	0.1138(4)	0.7399(3)	1.75
C4	-0.0410(4)	0.0685(5)	0.6789(3)	1.74
C5	0.0626(3)	0.0648(5)	0.7345(3)	1.69
C6	-0.0294(4)	0.1851(5)	0.9189(4)	2.54
C7	-0.1945(4)	0.1329(6)	0.7101(5)	2.66
C8	-0.0947(4)	0.0371(6)	0.5717(4)	2.43
C9	0.1377(4)	0.0260(6)	0.6970(4)	2.28
C10	0.2805(5)	0.2511(7)	0.8868(5)	3.32
C11	0.2127(5)	0.1954(7)	1.0459(4)	3.33
C12	0.2812(3)	-0.0224(5)	0.9612(3)	1.96
C13	0.2570(4)	-0.1153(6)	1.0155(4)	2.86
C14	0.3115(5)	-0.2260(6)	1.0473(5)	3.29
C15	0.3915(5)	-0.2506(7)	1.0251(5)	3.59
C16	0.4159(5)	-0.1612(7)	0.9709(5)	3.48
C17	0.3619(4)	-0.0496(6)	0.9395(4)	2.60
C18	0.4575(8)	-0.0578(10)	0.3463(8)	7.21
C19	0.4259(6)	0.0334(9)	0.2689(5)	5.42
C20	0.4996(7)	0.0385(9)	0.2287(6)	4.98
C21	0.5792(7)	-0.0580(11)	0.2900(7)	6.32
O1	0.5572(6)	-0.0796(7)	0.3744(5)	7.76

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] in **6**.  $B_{\text{eq}} = 8\pi^2/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ 

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}}$
TL	0.44662(4)	0.35263(4)	0.20910(3)	1.84
SI	0.7677(3)	0.1249(3)	0.2064(2)	1.44
C1	0.6041(10)	0.1136(9)	0.2363(6)	1.17
C2	0.5718(10)	0.1393(10)	0.3154(6)	1.41
C3	0.4304(9)	0.1162(9)	0.3097(6)	1.41
C4	0.3727(10)	0.0736(9)	0.2294(6)	1.45
C5	0.4784(11)	0.0718(10)	0.1831(6)	1.54
C6	0.6664(12)	0.1809(12)	0.3916(6)	2.29
C7	0.3552(13)	0.1285(13)	0.3762(7)	2.91
C8	0.2251(11)	0.0406(11)	0.1945(7)	2.32
C9	0.4551(12)	0.0383(11)	0.0949(6)	2.19
C10	0.8207(12)	-0.0345(11)	0.1725(8)	2.60
C11	0.9113(11)	0.1860(12)	0.2862(7)	2.38
C12	0.7515(10)	0.2396(12)	0.1178(7)	2.22
C13	0.8767(11)	0.2574(11)	0.0852(6)	1.98
C14	0.9077(12)	0.1710(14)	0.0302(7)	2.81
C15	1.0255(14)	0.1887(15)	0.0001(7)	3.44
C16	1.1113(14)	0.2881(15)	0.0250(9)	4.09
C17	1.0813(14)	0.3748(14)	0.0795(10)	3.94
C18	0.9653(12)	0.3588(13)	0.1104(8)	3.01

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **5** mit Standardabweichungen in Klammern

Tl	-C1	292.2(5)	Tl	-C1*	317.1(5)	
Tl	-C2	299.5(5)	Tl	-C2*	313.6(5)	
Tl	-C3	293.1(5)	Tl	-C3*	307.6(5)	
Tl	-C4	282.7(5)	Tl	-C4*	304.3(5)	
Tl	-C5	280.5(5)	Tl	-C5*	311.4(5)	
SI	-C1	185.9(4)	Tl	-Tl	548.0	
SI	-C10	187.2(9)	Cp	-Tl	262.9(7)	
SI	-C11	187.1(7)	Tl	-Cp	286.1(7)	
SI	-C12	188.2(5)				
Tl	-Cp	-SI	92.9(2)	Tl	-Tl* -Tl**	142.0
Cp	-Tl	-Cp*	142.3			

Cp entspricht dem Zentroid des Cyclopentadienylringes (C1 bis C5).  
Cp\* entspricht dem Zentroid (C1\* bis C5\*) des Cyclopentadienylringes (Symmetrietransformation:  $-x, y - 0.5, 1.5 - z$ ) der mit dem Tl-Atom in unmittelbarer Wechselwirkung steht.

Tl\* durch Symmetrietransformation  $-x, y - 0.5, 1.5 - z$ .

Tl\*\* durch Symmetrietransformation  $-x, 0.5 + y, 1.5 - z$ .

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **6** mit Standardabweichungen in Klammern

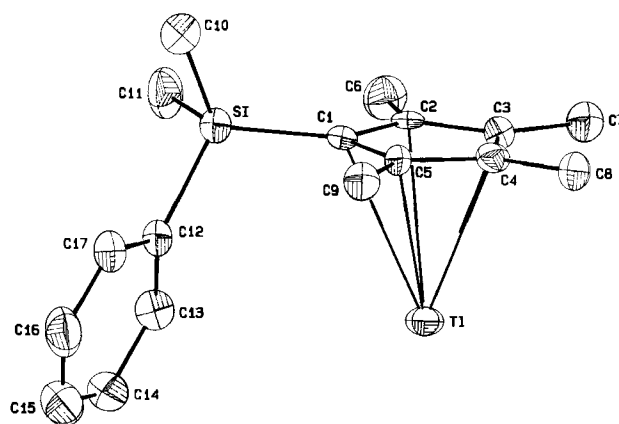
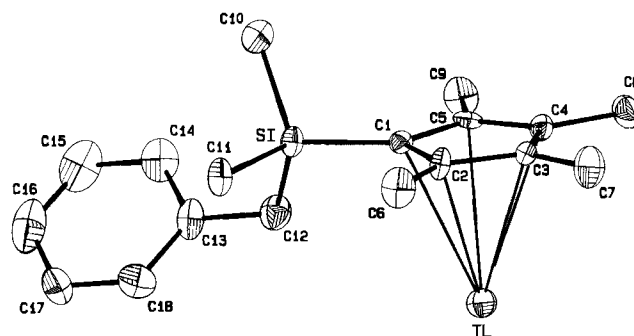
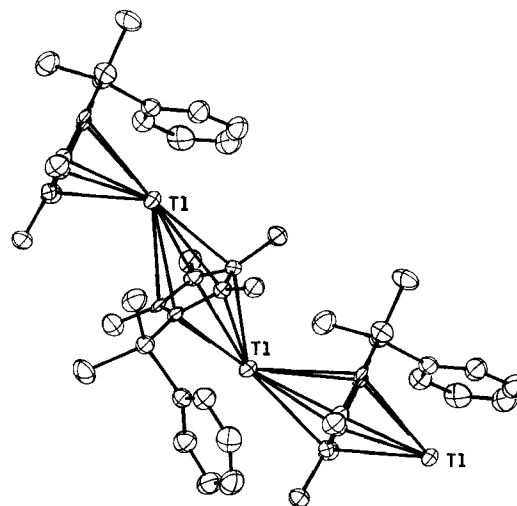
Tl	-C1	295(1)	Cp	-Tl	274(1)	
Tl	-C2	298(1)	Tl	-C1*	297(1)	
Tl	-C3	304(1)	Tl	-C2*	304(1)	
Tl	-C4	306(1)	Tl	-C3*	293(1)	
Tl	-C5	301(1)	Tl	-C4*	299(1)	
SI	-C1	183(1)	Tl	-C5*	293(1)	
SI	-C10	188(1)	Tl	-Cp*	274(1)	
SI	-C11	187(1)	Tl	-Tl*	548	
SI	-C12	191(1)				
Tl	-Cp	-SI	87.6(2)	Tl	-Tl* -Tl**	147.0
Cp	-Tl	-Cp*	147.0			

Cp entspricht dem Zentroid des Cyclopentadienylringes (C1 bis C5).  
Cp\* entspricht dem Zentroid (C1\* bis C5\*) des Cyclopentadienylringes (Symmetrietransformation:  $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$ ) der mit dem Tl-Atom in unmittelbarer Wechselwirkung steht.

Tl\* durch Symmetrietransformation  $-x, 0.5 + y, 0.5 - z$ .

Tl\*\* durch Symmetrietransformation  $x - 1, y, z$ .

zweier Cyclopentadienylringe 519.7 (**5**) bzw. 526 pm (**6**) beträgt. Während das Thallium-Ion in **5** mit Tl-Cp<sub>Zentrum</sub>-Abständen von 262.9(7) und 286.1(7) unsymmetrisch zwischen den Ringebenen liegt, ist der Abstand des Metalls zu den beiden Cyclopentadienylringen in **6** mit 274(1) pm da-

Abb. 1. ORTEP-Projektion<sup>19)</sup> von **5**. Atomellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestelltAbb. 2. ORTEP-Projektion<sup>19)</sup> von **6**. Atomellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestelltAbb. 3. ORTEP-Projektion<sup>19)</sup> einer polymeren Dreierkette von **5**. Atomellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt

gegen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Das wurde bei den bisher untersuchten Thallium(I)cyclopentadienyl-Derivaten noch nicht beobachtet. Der Winkel Tl-Tl-Tl innerhalb einer Kette beträgt 142° bei **5** und 147° bei **6** und entspricht damit den bisher beobachteten Winkeln von 137° bei  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Tl}^{15)}$  und 145° bei  $\text{C}_3\text{Me}_5\text{Tl}^9)$ . Während in **5** der Phenylring durch die tetraedrische Geometrie am Silicium-

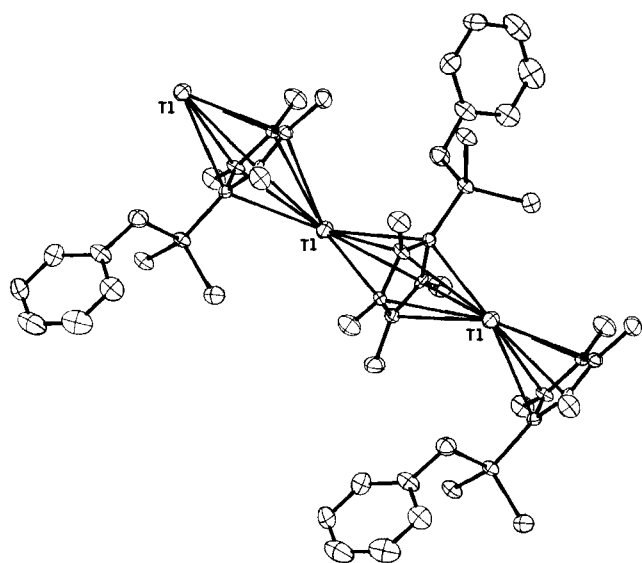


Abb. 4. ORTEP-Projektion<sup>19)</sup> einer polymeren Dreierkette von **6**. Atomellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt

atom zum Thallium hin orientiert ist, ohne allerdings eine  $\eta^6$ -Wechselwirkung auch nur anzudeuten – die Abstände betragen 414.6(5) (Tl–C12), 390.3(6) (Tl–C13), 470.6(6) (Tl–C14), 557.7(7) (Tl–C15), 573.8(7) (Tl–C16), 510.5(5) (Tl–C17) – ist er in **6** eindeutig vom Metall weggedreht. Die Polymerisation über die Cyclopentadienylringe eines Nachbarmoleküls wird demnach einer intramolekularen Wechselwirkung mit einem Phenylsystem zur Stabilisierung am Thallium(I) vorgezogen.

Der kürzeste Abstand zwischen den einzelnen Ketten (Abstand zwischen  $x, y, z$  und  $x, 1/2 - y, 1/2 + z$ ) ist in **5** mit 752 pm schon wesentlich größer als in  $C_5H_5Tl$  (399)<sup>10)</sup> und  $C_5Me_5Tl$  (641)<sup>9)</sup>. Mit 873 pm (Abstand zwischen  $x, y, z$  und  $x, 1/2 - y, 1/2 + z$ ) erreicht er in **6**, bedingt durch die großen, vom Metallzentrum wegorientierten Phenylgruppen, den höchsten bisher beobachteten Wert.

Der Cyclopentadienylring ist in beiden Molekülen planar. Bei **5** zeigt C4 mit 0.7(5) pm, bei **6** C15 mit 1(1) pm die größte Ablenkung aus der Ebene. Auch die am Cyclopentadienylring gebundenen Substituenten-Atome zeigen mit einer maximalen Auslenkung von 10.5(1) (Si) bei **5** bzw. 8.5(9) pm (C9) bei **6** Planarität. Interessanterweise variieren die Abstände von Thallium zu den fünf Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylringsystems in **5** zwischen 281 und 300 pm und in **6** nur zwischen 295(1) und 306(1) pm. Eine Begründung hierfür können wir noch nicht angeben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Diese Untersuchungen wurden außerdem durch Sondermittel der Technischen Universität Berlin im Rahmen des Austauschprogrammes TU Berlin – University of Oklahoma sowie durch das Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenstipendium für L.E.) im Rahmen des Graduiertenkollegs Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen unterstützt. Besonders danken wir Herrn Prof. Dr. J. Pickardt für die Bereitstellung von Rechner-Software und Herrn R. Weimann für die Fertigstellung einer ORTEP-Zeichnung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter trockenem,  $O_2$ -freiem Ar mittels Schlenk- und Vakuum-Techniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit Na/K getrocknet und unter Ar abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. Die Schmelzpunktbestimmungen und NMR-Messungen wurden in unter Vakuum zugeschmolzenen Kapillaren bzw. NMR-Röhrchen durchgeführt. –  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR: Bruker WP 80 SY (80 bzw. 20.15 MHz) und Bruker WH 270 (270 bzw. 67.89 MHz), in  $C_6D_6$ , falls nicht anders angegeben, gegen TMS. – MS: Varian MAT 311A (Elektronenstoßionisation). – C,H-Analysen: Perkin-Elmer-240C-CHN-Elemental-Analyser. – Tetramethylcyclopentadien wurde durch Modifizierung<sup>20)</sup> bekannter Verfahren<sup>21)</sup>, Chlordimethylphenylsilan nach Lit.<sup>22)</sup> und Benzylchlordimethylsilan analog dazu dargestellt.

*1-(Dimethylphenylsilyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien (2)*: Zu einer Lösung von 3.67 g (30 mmol) Tetramethylcyclopentadien in 40 ml THF tropft man bei 0°C langsam 17.6 ml einer 1.7 M Lösung von Butyllithium in Hexan (Merck). Die dabei gebildete weiße Suspension wird 12 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf  $-78^\circ C$  abgekühlt. Dann werden 5.25 g (30.8 mmol) Chlordimethylphenylsilan zugegeben, und 24 h wird unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden bei  $10^{-3}$  Torr entfernt, und der Rückstand wird dreimal in je 8 ml Pentan aufgenommen und vom zurückbleibenden LiCl abfiltriert. Beim Abkühlen der erhaltenen Pentanlösung auf  $-78^\circ C$  kristallisiert **2** in Form farbloser Kristalle, die nach schnellem Dekantieren vom Pentan zur Reinigung noch dreimal in Pentan aufgenommen und bei  $-78^\circ C$  gefällt und dekantiert werden. Beim Aufwärmen auf Raumtemp. entsteht eine farblose, viskose Flüssigkeit, Ausb. 5.25 g (68%), Zersetzung ab  $150^\circ C/0.01$  mbar, ohne vorher zu siedeln. –  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -0.08$  [s, 6H,  $(CH_3)_2Si$ ], 1.52 [s, 12H,  $C_5(CH_3)_4$ ], 2.75 (s, breit, 1H,  $C_5H$ ), 6.9–7.17 (m, 5H,  $C_6H_5$ ). –  $^{13}C$ -NMR (67.89 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -3.95$  [ $(CH_3)_2Si$ ], 11.03 [ $(CH_3)_2C_5$ ], 14.34 [ $(CH_3)_2C_5$ ], 54.7 [ $(C_5(CH_3)_4CHSi)$ ], 127.44 (*o/m*-Phenyl-C), 128.80 (*p*-Phenyl-C), 132.85 [ $C_5(CH_3)_4HSi$ ], 133.65 (*o/m*-Phenyl-C), 135.83 [ $C_5(CH_3)_4HSi$ ], 138.72 (Phenyl-C–Si).

$C_{17}H_{24}Si$  (256.5) Ber. C 79.61 H 9.43 Gef. C 80.08 H 9.52

*1-(Benzyltrimethylsilyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien (3)*: Wie vorstehend beschrieben werden zu einer Lösung von 3.67 g (30 mmol) Tetramethylcyclopentadien in 50 ml THF bei 0°C 17.6 ml einer 1.7 M Lösung von Butyllithium in Hexan getropft und dann 5.54 g (30 mmol) Benzylchlordimethylsilan zugegeben. Das Produkt wird wie oben isoliert. **3** ist eine bei Raumtemp. farblose, viskose Flüssigkeit, Ausb. 7.41 g (91%), Zersetzung ab  $150^\circ C/0.01$  mbar, ohne vorher zu siedeln. –  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -0.08$  [s, 6H,  $(CH_3)_2Si$ ], 1.81 [s, 6H,  $C_5(CH_3)_2$ ], 1.87 [s, 6H,  $C_5(CH_3)_2$ ], 1.93 (s, 2H,  $CH_2-Ph$ ), 2.72 (s, breit, 1H,  $C_5H$ ), 6.83–7.20 (m, 5H,  $C_6H_5$ ). –  $^{13}C$ -NMR (67.89 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -3.02$  [ $(CH_3)_2Si$ ], 11.37 [ $(CH_3)_2C_5$ ], 14.82 [ $(CH_3)_2C_5$ ], 24.04 ( $CH_2$ ), 54.40 [ $C(CH_3)_4CHSi$ ], 124.36 (*p*-Phenyl-C), 128.35 (*o/m*-Phenyl-C), 128.72 (*o/m*-Phenyl-C), 132.89 [ $C_5(CH_3)_4HSi$ ], 135.96 [ $C(CH_3)_4CHSi$ ], 140.20 (*Ph-C-CH\_2*). – MS (70 eV,  $25^\circ C$ ):  $m/z$  (%) = 270 (7.5)  $[M]^+$ , 179 (25.6)  $[M - CH_2Ph]^+$ , 149 (20.0)  $[M - C_5H(CH_3)_4]^+$ , 121 (23.1)  $[M - (CH_3)_2SiCH_2Ph]^+$ , 91 (13.8)  $[CH_2Ph]^+$ , 58 (46.2)  $[(CH_3)_2Si]^+$ , 43 (100)  $[CH_3Si]^+$ .

$C_{18}H_{26}Si$  (270.5) Ber. C 79.93 H 9.69 Gef. C 81.05 H 9.91

*[(Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) (5)*: Zu einer Lösung von 1.1 g (4.3 mmol) **2** in 30 ml Diethylether tropft man unter intensivem Rühren bei Raumtemp. 0.9 g (3.6 mmol) Thalliumethoxid. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die klare, gelbe Lösung von wenig ausgefallenem Niederschlag de-

kantiert und die flüssige Phase zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 20 ml Hexan aufgenommen, die Lösung mit 1 ml THF versetzt und 48 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  stehengelassen. Es kristallisieren gelbliche Nadeln von **5**, Ausb. 1.04 g (63%), Schmp.  $90^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta = 0.71$  [d,  $^4J = 4$  Hz, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ], 2.12 [d,  $^3J = 16.8$  Hz, 6H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2$ ], 2.27 [d,  $^3J = 14.9$  Hz, 6H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2$ ], 7.2–7.9 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.89 MHz):  $\delta = 2.49$  [d,  $^3J = 25.19$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ], 10.78 [d,  $^2J = 68.72$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5$ ], 13.47 [d,  $^2J = 73.83$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5$ ], 121.407 (d,  $^1J = 67.34$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Si}$ ), 123.59 (d,  $^1J = 100.33$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Si}$ ), 128.32 (d,  $^4,5J = 31.74$  Hz, *o*-*m*-Phenyl-C), 128.99 (d,  $^6J = 13.11$  Hz, *p*-Phenyl-C), 134.47 (d,  $^4,5J = 31.74$  Hz, *o*/*m*-Phenyl-C), 143.29 (d,  $^3J = 1.6$  Hz, Ph–C–Si). — MS (70 eV,  $60^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 460 (16.7)  $[\text{M}]^+$ , 256 (16.9)  $[\text{M} - \text{Ti}]^+$ , 205 (73.8)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}]^+$ , 203 (32.3)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}]^+$ , 135 (100)  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiPh}]^+$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{SiTi}$  (459.85) Ber. C 44.40 H 5.04 Gef. C 43.14 H 4.91

[(Benzoldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) (6): Wie vorstehend beschrieben werden zu einer Lösung von 1.65 g (6.1 mmol) **3** in 50 ml Diethylether 1.5 g (6.01 mmol) Thalliumethoxid getropft. Die Reaktionsmischung wird in gleicher Weise aufgearbeitet. **6** kristallisiert in Form langer gelber Nadeln, Ausb. 2.02 g (71%), Schmp.  $145^{\circ}\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz):  $\delta = 0.37$  [d,  $^4J = 1.6$  Hz, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ], 2.07 [d,  $^3J = 14.9$  Hz, 6H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2$ ], 2.21 [d,  $^3J = 15.4$  Hz, 6H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2$ ], 2.33 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 6.71–7.1

Tab. 6. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **5**<sup>a)</sup>

Summenformel  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{SiTi} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ; Molmasse 531.93 g/mol; Gitterkonstanten  $a = 1489.0(5)$ ,  $b = 1036.4(2)$ ,  $c = 1504.2(7)$  pm,  $\beta = 114.44(4)^{\circ}$ ; Zellvolumen  $2113.3 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.67$  g/cm<sup>3</sup>; Linearer Absorptionskoeffizient  $73.9$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 1040$ ; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ; Kristallgröße  $0.14 \times 0.32 \times 0.58$  mm<sup>3</sup>; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD-4; Strahlung Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71.069$  pm; Monochromator Graphitkristall; Meßtemperatur 140(5) K; Meßbereich  $1 \leq 2\Theta \leq 52^{\circ}$ ;  $h, k, l$  Grenzen  $-18 \rightarrow 18$ ,  $-12 \rightarrow 0$ ,  $0 \rightarrow 18$ ; Abtastmodus  $\Theta - 2\Theta$ ; Abtastgeschwindigkeit variabel, max. Abtastzeit 65 s; Abtastwinkel  $(0.75 + 0.34 \tan \Theta)^{\circ}$ ; Apertur 2.00 mm; Zahl der unabhängigen Reflexe 4568; Zahl der beobachteten Reflexe 3148 mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ; max. Shift/Error ( $\Delta/\sigma$ ) 0.001; Restelektronendichte max. 1.03, min.  $-0.90$  eÅ<sup>-3</sup>; Anzahl der verfeinerten Parameter 341;  $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.026$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.036$ ; Gewichtung  $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.00095 \cdot F_o^2]$ .

<sup>a)</sup> Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Tab. 7. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **6**<sup>a)</sup>

Summenformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{SiTi}$ ; Molmasse 545.96 g/mol; Gitterkonstanten  $a = 1007.8(3)$ ,  $b = 1049.8(2)$ ,  $c = 1696.2(5)$  pm;  $\beta = 102.51(2)^{\circ}$ ; Zellvolumen  $1751.95 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber}} = 2.07$  g/cm<sup>3</sup>; linearer Absorptionskoeffizient  $89.07$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 912$ ; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ; Kristallgröße  $0.18 \times 0.29 \times 0.61$  mm<sup>3</sup>; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD-4; Strahlung Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71.069$  pm; Monochromator Graphitkristall; Meßtemperatur 240(3) K; Meßbereich  $1 \leq 2\Theta \leq 50^{\circ}$ ;  $h, k, l$  Grenzen  $-11 \rightarrow 18$ ,  $0 \rightarrow 11$ ,  $0 \rightarrow 18$ ; Abtastmodus  $\Theta - 2\Theta$ ; Abtastgeschwindigkeit variabel, max. Abtastzeit 60 s; Abtastwinkel  $(0.65 + 0.34 \tan \Theta)^{\circ}$ ; Apertur 1.8 mm; Zahl der unabhängigen Reflexe 2626; Zahl der beobachteten Reflexe 2427 mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ; max. Shift/Error ( $\Delta/\sigma$ ) 0.001; Restelektronendichte max. 1.44, min.  $-1.36$  eÅ<sup>-3</sup>; Anzahl der verfeinerten Parameter 198;  $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.040$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.050$ ; Gewichtung  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ .

<sup>a)</sup> Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

(m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.89 MHz):  $\delta = 1.76$  [d,  $^3J = 14.19$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ], 10.80 [d,  $^2J = 67.2$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5$ ], 13.50 [d,  $^2J = 73.9$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_5$ ], 29.57 (d,  $^2J = 8.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 121.71 (d,  $^1J = 54.6$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Si}$ ), 122.86 (d,  $^1J = 99.15$  Hz,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Si}$ ), 124.27 (d,  $^6J = 18.3$  Hz, *p*-Phenyl-C), 128.47 (d,  $^4,5J = 22.7$  Hz, *o*/*m*-Phenyl-C), 128.57 (d,  $^4,5J = 20.9$  Hz, *o*/*m*-Phenyl-C), 142.03 (d,  $^4J = 19.9$  Hz, Ph–C– $\text{CH}_2\text{Si}$ ). — MS (70 eV,  $120^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 474 (4.9)  $[\text{M}]^+$ , 383 (7.1)  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{Ph}]^+$ , 269 (18.7)  $[\text{M} - \text{Ti}]^+$ , 205 (12.5)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}]^+$ , 203 (5.1)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}]^+$ , 177 (100)  $[\text{M} - \text{Ti} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ , 121 (27.2)  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3)_4]^+$ , 91 (13.5)  $[\text{CH}_2\text{Ph}]^+$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{SiTi}$  (473.9) Ber. C 45.62 H 5.32 Gef. C 44.84 H 5.28

**Röntgenstrukturanalysen von 5 und 6**<sup>23)</sup>: Die kristallographischen Daten, Angaben zur Strukturbestimmung und Verfeinerung sind in den Tabellen 6 und 7 aufgeführt. Einkristalle beider Verbindungen wurden auf einem Glasfaden befestigt, und durch Kleinste-Quadrat-Anpassung an die  $2\Theta$ -Werte von 25 Reflexen im Bereich  $18^{\circ} \leq 2\Theta \leq 30^{\circ}$  (**5**) bzw.  $24^{\circ} \leq 2\Theta \leq 28^{\circ}$  (**6**) wurde die Gittermetrik bestimmt. Kontrollreflexe wurden alle 1.5 bzw. 2 h gemessen: Maximale Intensitätsschwankung 2.9 bzw. 1.1%. Eine entsprechende Korrektur der gemessenen Daten wurde bei **5** vorgenommen. Die Meßdaten wurden einer Lorentz-, Polarisations- und einer semiempirischen Absorptionskorrektur für **5** ( $\Psi$ -Scan-Methode, max. und min. Transmission 42.1 und 99.9%) und einer rein empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS)<sup>24)</sup> (min./max. Absorptionskorrekturfaktor 0.85/1.10) für **6** unterzogen. Die anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Wasserstoffpositionen, in der Differenz-Fourier-Map lokalisiert nach anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffe, wurden isotrop verfeinert bzw. wenn nicht gefunden berechnet ( $d_{\text{C-H}} = 108$  pm) und dem Modell hinzugefügt. Die Verfeinerung erfolgte durch „Kleinste-Quadrate“ Berechnung (geblockt für **5**). Die Atomformfaktoren für Ti, C, Si und O wurden den International Tables for X-Ray Crystallography<sup>25)</sup>, für H von Stewart, Davidson und Simpson<sup>26)</sup> entnommen. Die Datenreduktion erfolgte mit Hilfe der SDP-Programmbibliothek<sup>27)</sup>, alle anderen Berechnungen mit dem Programm SHELX 76<sup>28)</sup>.

CAS-Registry-Nummern

**2**: 127793-19-5 / **3**: 127793-20-8 / **4**: 20398-06-5 / **5**: 127793-21-9 / **5** · THF: 127793-23-1 / **6**: 127793-22-0 /  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3)_4$ : 79042-55-0 /  $(\text{CH}_3)_2\text{PhSiCl}$ : 768-33-2 /  $(\text{CH}_3)_2\text{PhCH}_2\text{SiCl}$ : 1833-31-4

<sup>1)</sup> E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **69** (1957) 201.

<sup>2)</sup> H. Meister, *Angew. Chem.* **69** (1957) 533.

<sup>3)</sup> F. A. Cotton, L. T. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 269.

<sup>4)</sup> L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** (1959) 86.

<sup>5)</sup> H. P. Fritz, F. H. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **30** (1971) 177.

<sup>6)</sup> P. Singh, M. D. Rausch, T. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.* **352** (1988) 273.

<sup>7)</sup> S. Harvey, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, M. F. Lappert, G. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **328** (1987) C1.

<sup>8)</sup> G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6236.

<sup>9)</sup> H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) C57.

<sup>10)</sup> H. Schumann, C. Janiak, H. Khani, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) 347.

<sup>11)</sup> H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt, U. Börner, *Angew. Chem.* **99** (1987) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 790.

<sup>12)</sup> H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **354** (1988) 7.

<sup>13)</sup> P. Jutzl, W. Leffers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1735.

<sup>14)</sup> E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature* **199** (1963) 1087.

<sup>15)</sup> J. F. Berar, G. Calvarin, C. Pommier, D. Weigel, *J. Appl. Crystallogr.* **8** (1975) 386.

- <sup>16)</sup> C. Janiak, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1688.
- <sup>17)</sup> H. Schumann, C. Janiak, F. Görlitz, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **363** (1989) 243.
- <sup>18)</sup> H. Schumann, C. Janiak, E. Hahn, C. Kolax, J. Loebel, M. D. Rausch, J. J. Zuckerman, M. J. Heeg, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2656.
- <sup>19)</sup> C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.
- <sup>20)</sup> L. Esser, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin, 1988.
- <sup>21)</sup> D. Feitler, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 466.
- <sup>22)</sup> J. L. Speier, B. F. Daubert, R. R. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 1117.
- <sup>23)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54599, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>24)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- <sup>25)</sup> *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, S. 99, 149, Kynoch Press (present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 1974.
- <sup>26)</sup> R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175.
- <sup>27)</sup> B. A. Frenz, *Enraf-Nonius SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft 1985.
- <sup>28)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England, 1976.

[90/90]