

UNTERSUCHUNGEN ÜBER BENZYL-ÜBERGANGSMETALL- VERBINDUNGEN

II*. ZUR NÄHEREN KENNTNIS DES TETRABENZYLZIRKONIUMS

K.-H. THIELE, E. KÖHLER und B. ADLER

Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemer", Leuna-Merseburg, Sektion Verfahrenchemie, Merseburg (D.D.R.)

(Eingegangen den 1. August 1972)

SUMMARY

Experiments on the intensive characterization of tetrabenzylzirconium are reported. Especially the thermal decomposition of the crystalline substance is investigated, and there are indications that dibenzylzirconium is formed.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über Versuche zur näheren Charakterisierung des Tetrabenzylzirkoniums berichtet. Insbesondere wird der thermische Zerfall der kristallinen Substanz untersucht, wobei Hinweise auf die Bildung von Dibenzylzirkonium erhalten werden konnten.

EINLEITUNG

In den letzten Jahren erweckten Berichte über die Gewinnung und die Eigenschaften von Benzylverbindungen des Titans und Zirkoniums ein beachtliches Interesse. Nach dem Tetrabenzyltitan²⁻⁴ und Benzyltitanhalogeniden⁵ konnte wenig später das Tetrabenzylzirkonium⁶ aus Zirkoniumtetrachlorid und Benzylmagnesiumchlorid gewonnen werden. Beide Tetrabenzylverbindungen zeigen wie auch das erst kürzlich entdeckte Tetrabenzylvanadium⁷ eine unerwartet hohe thermische Stabilität.

Aus ¹H-NMR-Messungen⁵ wurde zuerst auf σ -Bindungen zwischen den vier Benzylgruppen und dem jeweiligen Metallatom geschlossen. Danach sollten annähernd tetraedrisch gebaute Molekeln vorliegen. Diese Annahme konnte inzwischen im wesentlichen durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden⁸⁻¹⁰.

Ähnlich den Benzyltitanhalogeniden lassen sich aus Tetrabenzylzirkonium und Halogenwasserstoffen Benzylzirkoniumhalogenide gewinnen, von denen bisher das Dibenzylzirkoniumdichlorid und das Tribenzylzirkoniumchlorid⁵ beschrieben bzw. erwähnt wurden.

* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Auf Grund der ungewöhnlich hohen thermischen Stabilität des Tetrabenzylzirkoniums—ein rascher Zerfall erfolgt erst bei der Schmelztemperatur ($F = 132\text{--}134^\circ$)—erschien diese Verbindung als geeignet für weitere Untersuchungen zur näheren Charakterisierung von Tetrabenzylverbindungen der IVA-Elemente.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tetrabenzylzirkonium lässt sich relativ einfach gewinnen. Die nach Literaturangaben⁵ dargestellte Verbindung enthält jedoch stets noch kleinere Mengen an Magnesiumsalzen. Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden daher an einer Substanz ausgeführt, die durch Extraktion mittels *n*-Pentan in sehr reiner Form erhalten worden war.

Alle bereits früher beschriebenen Eigenschaften des Tetrabenzylzirkoniums konnten bestätigt werden. Dies betrifft insbesondere Angaben bezüglich der Lichtempfindlichkeit der Verbindung und ihrer Stabilität in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

Die thermische Stabilität des Tetrabenzylzirkoniums gestattete eine nähere IR-spektroskopische und die massenspektroskopische Untersuchung der Verbindung. Über die Auswertung des IR-Spektrums wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Im Massenspektrum konnte der bei 454 *m/e* zu erwartende Molekülpeak zwar nicht beobachtet werden, doch liess sich ein Peak bei 363 *m/e* als ein Fragmentpeak $M - 91$ deuten (Gl. 1). Beim Zerfall des Molekülions wird jedoch die positive Ladung



weniger auf das Tribenzylzirkoniumion, sondern vorzugsweise auf den Benzylrest übertragen (Tropyliumspaltung); der Peak bei 91 *m/e* erscheint daher besonders



stark (Gl. 2). Da beide Fragmentionen die positive Ladung gut stabilisieren und sich das Molekülion offensichtlich nur durch eine geringe Stabilität auszeichnet, wird das Fehlen des Molekülpeaks im Spektrum verständlich.

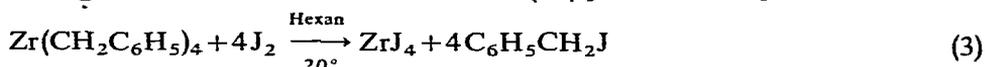
Die dem Peak bei 363 *m/e* entsprechende Summenformel für $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_3]^+$ lässt sich an Hand des charakteristischen Isotopenmusters recht sicher bestimmen. Die nach der Riedelschen Methode berechneten Intensitäten stimmen, wie Tabelle 1 erkennen lässt, mit den gemessenen gut überein.

Ähnlich dem Tetrabenzyltitan vermag Tetrabenzylzirkonium unter bestimmten Bedingungen Donator-Acceptor-Komplexe zu bilden. So wurde ein Bis-pyridin-Addukt als orange Substanz beschrieben¹¹. Auf ähnliche Weise konnte aus den Komponenten das Tetrabenzylzirkonium-2,2'-bipyridyl $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Zr} \cdot \text{bipy}$ erhalten werden. Diese in braunen Nadeln kristallisierende Verbindung zersetzt sich vor Erreichen des Schmelzpunktes bei 120° . Eine Stabilisierung der σ -Metall-Kohlenstoff-Bindungen, wie sie bei Bipyridylkomplexen des Tetramethyltitans¹² oder bei Dialkylzirkoniumdihalogeniden¹³ beobachtet wurde, erfolgt im Falle des Tetrabenzylzirkoniums nicht. Tetrabenzylzirkonium reagiert mit Jod in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unter stufenweisem Austausch von Benzylgruppen gegen Jodatome.

TABELLE 1
 INTENSITÄTEN DER ISOTOPENPEAKS DES TRIBENZYLZIRKONIUMIONS

<i>m/e</i>	<i>Intensität (berechnet)</i>	<i>Intensität (gemessen)</i>
363	100	100
364	45.6	44.7
365	40.9	44
366	8.6	9.2
367	34.8	42.5
368	8.1	10.2
369	6.3	10.5

Bei Verwendung von überschüssiger Jodlösung lässt sich die Umsetzung etwa durch Gl. 3 wiedergeben. Das entstehende Zirkonium(IV)-jodid enthält jedoch stets noch



einen geringen Anteil an unumgesetzten Benzylgruppen, die bei hydrolytischer Spaltung als Toluol frei werden. In Benzol werden dagegen nur 65–70% der berechneten Jodmenge zur Bildung des Zirkonium(IV)-jodids verbraucht. Daneben findet man vorwiegend Dibenzyl, während das relativ unbeständige Benzyljodid nur in geringer Menge auftritt, was auf Nebenreaktionen schließen lässt. Tribenzylzirkoniumjodid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{ZrJ}$, Dibenzylzirkoniumdijodid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{ZrJ}_2$ und Benzylzirkoniumtrijodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ZrJ}_3$, konnten je nach Molverhältnis der Reaktionspartner als schwer lösliche Substanzen erhalten werden. Die analytische Zusammensetzung weicht aber stets in Richtung auf das jeweils höher jodierte Produkt von den berechneten Werten ab. Tribenzylzirkoniumjodid zerfällt bereits bei Raumtemperatur. Es lässt sich aber wie die Dibenzyl- und Monobenzylverbindung in thermisch stabilere Bipyridylkomplexe überführen.

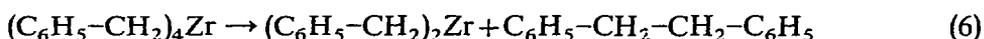
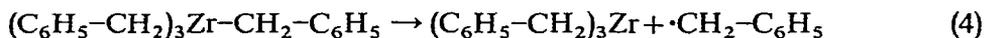
Über den Zerfall von Benzylübergangsmetallverbindungen gibt es in der Literatur bisher nur wenige und z.T. widerspruchsvolle Angaben. So berichteten Zeiss und Sneed¹⁴ über den Zerfall von Tribenzylchrom-tris(tetrahydrofuranat) in Diäthyläther bei 20°. Danach soll eine homolytische Spaltung von Cr–C-Bindungen unter Bildung von Toluol und Dibenzyl erfolgten; freie Radikale konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Es wird vielmehr angenommen, dass diese innerhalb des "Nahbereiches von Organochromkomplexen" Sekundärreaktionen eingehen. Zwischenprodukte stabilisieren sich teilweise zu Arenkomplexen. Beim Zerfall von Tetrabenzylzirkonium in Kohlenwasserstoffen oder Äther beobachteten andere Autoren⁵ keine Bildung von Dibenzyl, sondern nur von Toluol, das jedoch nicht durch Reaktion von Benzylradikalen mit Lösungsmittelmolekeln gebildet wird. Dieses soll vielmehr durch inter- bzw. intramolekulare "Metallierung" der Methylengruppen von Benzylresten entstehen, wofür u.a. die Bildung von bi- und trideutertem Toluol bei Einwirkung von deuteriertem Methanol auf das Zersetzungsprodukt sprechen könnte.

Noch weniger untersucht wurden die Verhältnisse bei der thermischen Zersetzung fester Benzylübergangsmetallverbindungen. So wurde in dieser Hinsicht das Di- π -cyclopentadienyl- σ -benzyltitanchlorid $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\sigma\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ nä-

her verfolgt¹⁵. Wie bei der Zersetzung anderer Verbindungen des Typs Cp_2TiRCl muss nach Aktivierung der $\sigma-Ti-C$ -Bindung einem radikalischen Reaktionsablauf der Vorzug gegenüber einem ionischen Mechanismus gegeben werden, ohne dass dabei echte freie Radikale auftreten.

Die thermische Zersetzung von kristallinem Tetrabenzylzirkonium beginnt sichtbar bei etwa 120° und verläuft rasch, aber nicht spontan, wenig oberhalb des Schmelzpunktes der Verbindung ($Fp. = 132-134^\circ$). Dabei entstehen neben einem schwarzen Feststoff Toluol, Benzol, Dibenzyl, Diphenylmethan sowie Äthan und Spuren anderer kurzkettiger Kohlenwasserstoffe, die sämtlich gaschromatographisch nachgewiesen wurden. Dibenzyl tritt auch neben Toluol bzw. Monodeuterotoluol auf, sofern bei der Einwirkung von Wasser bzw. "schwerem Wasser" auf Tetrabenzylzirkonium bei der Reaktion nicht gut gekühlt wird. Offensichtlich wird die hydrolytische Spaltung als Folge einer lokalen Überhitzung durch einen thermischen Zerfall der Substanz überlagert.

Der Zersetzungsreaktion des Tetrabenzylzirkoniums liegt offensichtlich kein einheitlicher Mechanismus zugrunde. Alle beobachteten Reaktionsprodukte lassen sich jedoch deuten, wenn man als Primärschritt beim Zerfall eine homolytische Spaltung von $Zr-C$ - und $C-C$ -Bindungen gemäss Gl. 4 und 5 annimmt. Daneben ist auch eine intramolekulare Abspaltung von Dibenzyl unter Bildung von Dibenzylzirkonium zu erwägen (Gl. 6).



Das Auftreten freier Radikale während des Zersetzungs Vorganges konnte allerdings nicht beobachtet werden. So zeigt sich bei der Aufnahme von ESR-Spektren von geschmolzenem, in Zersetzung befindlichem Tetrabenzylzirkonium kein Signal. Entsprechend den oben erwähnten Anschauungen von Zeiss und Sneed kann man somit annehmen, dass primär gebildete, kurzlebige Radikale innerhalb des "Nahbereiches von Organozirkoniumkomplexen" rasch die angeführten Sekundärreaktionen eingehen.

Die entstandenen Benzylradikale dimerisieren teils zum Dibenzyl, teils kombinieren sie mit Phenylradikalen zum Diphenylmethan. Daneben ist auch mit einem Angriff beider Radikale auf Benzyl-Zirkonium-Bindungen zu rechnen, wodurch unter Abspaltung weiterer Benzylgruppen ebenfalls Dibenzyl und Diphenylmethan, sowie niederwertige Zirkoniumverbindungen gebildet werden.

Die Bildung des Toluols als Hauptbestandteil der flüchtigen Zersetzungsprodukte kann einmal durch die bereits erwähnte "Metallierungsreaktion" erfolgen; wahrscheinlicher erscheint jedoch eine Reaktion von Benzylradikalen mit Methylenprotonen. Auf gleiche Weise könnten dann die gemäss Gl. 5 gebildeten Phenylradikale zum Benzol reagieren.

Die Deutung des Entstehens von Äthan und der geringen Mengen anderer Kohlenwasserstoffe ist schwieriger. Denkbar ist die Reaktion der nach Gl. 5 zu diskutierenden $(C_6H_5-CH_2)_3Zr-CH_2\cdot$ -Radikale mit Methylenprotonen anderer Benzylgruppen unter Ausbildung von am Zirkonium gebundenen Methylgruppen. Hierfür spricht die Bildung erheblicher Mengen an Methan bzw. deuteriertem Methan

bei der Hydrolyse bzw. Deuterolyse des schwarzen Zersetzungsrückstandes. Ein Teil der gebildeten $Zr-CH_3$ -Bindungen zerfällt unter den herrschenden Reaktionsbedingungen; die dabei auftretenden Methylradikale kombinieren zum beobachteten Äthan. Daneben scheinen Methylradikale auch mit den $(C_6H_5-CH_2)_3Zr-CH_2$ -Radikalen zu reagieren unter Ausbildung von am Zirkonium gebundenen Äthylgruppen, da bei der Hydrolyse des Feststoffes in geringerem Masse neben dem Methan auch Äthan auftritt.

Das bei der Zersetzung des Tetrabenzylzirkoniums anfallende schwarze, pyrophore Produkt wird bei Luftwirkung einheitlich gelblich. Es enthält gewisse Mengen an Dibenzyl eingeschlossen, die sich durch Lösungsmittel nicht völlig entfernen lassen. Die schwarze Substanz ist unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Tetrachlorkohlenstoff und Äthern. Eine Auflösung erfolgt in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid unter rascher Zersetzung. Mit Alkohol entstehen in heftiger Reaktion Wasserstoff, Methan, Äthan und Toluol neben einer weissen zirkoniumhaltigen Substanz. Bei ebenfalls beobachtetem Dibenzyl handelt es sich wahrscheinlich nur um die in der schwarzen Substanz eingeschlossenen Menge. Etwa ab 300° erfolgt ein weiterführender Zerfall unter Abspaltung von Wasserstoff, Methan, Äthan und Toluol. Der nunmehr verbleibende Rückstand ist kaum noch luftempfindlich.

Nach den angeführten Beobachtungen scheint das schwarze Zersetzungsprodukt des Tetrabenzylzirkoniums, das keinen elementaren Kohlenstoff enthält, neben Metallierungsprodukten Dibenzylzirkonium zu enthalten, in dem ein gewisser Anteil der Benzylreste durch Methyl- und in geringerem Masse durch Äthylgruppen ersetzt ist. Mit dieser Annahme steht sowohl der positive Ausfall des Gilman-Testes wie auch das Verhalten gegenüber Quecksilber(II)-chlorid im Einklang. Dieses wird durch das niederwertige Zirkonium in beträchtlichem Masse zum Quecksilber(I)-chlorid reduziert. Daneben entstehen Benzyl-, Methyl- und Äthylquecksilberchlorid, die massenspektroskopisch identifiziert werden konnten.

Die Farbe, das Löslichkeitsverhalten und weitere Eigenschaften der Substanz entsprechen in mancher Hinsicht denen von Zirkonium(II)-halogeniden¹⁶, über die bisher in der Literatur jedoch nur spärliche Angaben vorliegen. Der Zirkoniumgehalt des schwarzen Zersetzungsproduktes liegt stets zwischen 40 und 41%. Dibenzylzirkonium würde 33.35% Zirkonium enthalten. Die höheren Metallwerte werden durch den Gehalt an Methylgruppen und die stärker zirkoniumhaltigen Metallierungsprodukte verständlich.

Im Massenspektrum der Substanz treten u.a. bei 196, 210, 258 und 272 m/e jeweils Peakgruppen mit sehr schwacher Intensität auf. Die Zuordnung dieser Peaks als Molekülpeaks des Benzylzirkoniummethyls, -äthyls, -phenyls und Dibenzylzirkoniums erscheint uns jedoch fraglich, da im Spektrum der durch thermische Zersetzung von Tetrabenzyltitan erhaltenen Substanz ebenfalls die genannten Peakgruppen auftreten. Im Spektrum der zirkoniumhaltigen Substanz besitzt die Peakgruppe bei 272 m/e jedoch ein Isotopenmuster, das dem für das Dibenzylzirkonium zu erwartenden sehr ähnlich ist (Das gemessene Isotopenmuster war jeweils bei mehreren Messungen an Proben verschiedener Ansätze reproduzierbar). Im Spektrum der titanhaltigen Substanz treten diese Peaks dagegen in einem erheblich anderen Intensitätsverhältnis auf. Die Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Isotopenverhältnis des Dibenzylzirkoniums wäre daher eventuell durch Überlagerung mit einer anderen Peakgruppe zu erklären.

Für im Zersetzungsprodukt des Tetrabenzylzirkoniums vermutetes Ditoluol-zirkonium oder Dibenzylzirkonumdihydrid ergaben sich massenspektroskopisch keinerlei Hinweise. Bei der Hydrolyse entstand reichlich Wasserstoff, was sowohl mit einer Hydridspecies als auch mit niederwertigen Zirkoniumverbindungen zu vereinbaren ist. Bei der Deuterolyse sollten letztere ausschliesslich D_2 , Hydride dagegen nur HD liefern. Massenspektroskopisch wurden jedoch ca. 50% H_2 neben je etwa 25% HD und D_2 gefunden. In Anbetracht des hohen H-Anteils kann man daher auf durch Zirkoniumspecies katalysierte H-D-Austauschreaktionen schliessen. Dem entspricht auch das Auftreten von D_0 bis D_4 -Toluol im Deuterolyseprodukt; weder D_0 - noch D_4 -Toluol wären durch eine einfache Deuterolyse aller in Betracht zu ziehenden Thermolyseprodukte erklärbar.

Auffallenderweise ist die schwarze Substanz nahezu diamagnetisch. Die Grammsuszeptibilität beträgt ca. $0.01 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Berechnet für Dibenzylzirkonium würde sich daraus ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0.6 \text{ B.M.}$ ergeben. Berücksichtigt man jedoch die in $4d$ -Verbindungen bei d^2 -Systemen leicht erfolgende Spinpaarung und die in Verbindungen niedriger Ladungsstufen häufigen Metall-Metall-Bindungen, so kann dem geringen Paramagnetismus der diskutierten Zirkoniumverbindung kein sonderlicher Wert beigemessen werden. Ähnliche Verhältnisse dürften z.B. für das niedrige effektive magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2.08 \text{ B.M.}$ des $\{\text{Zr}_3[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{Cl}_6\}\text{Cl}$ verantwortlich sein¹⁷.

Führt man die Zersetzung des Tetrabenzylzirkoniums unter Lichtausschluss in siedendem Toluol durch, so fällt ebenfalls ein schwarzer Feststoff aus. Dessen Hydrolyse liefert die gleichen flüchtigen Spaltprodukte wie die oben beschriebene Substanz; dsgl. sind die Massenspektren ebenfalls fast identisch. Bereits diese wenigen Angaben legen nahe, für den Zerfall des kristallinen und des gelöstem Tetrabenzylzirkoniums einen vergleichbaren Mechanismus anzunehmen.

Ähnliches scheint auch für den thermischen Zerfall von kristallinem Tetrabenzyltitan zu gelten. Zwischen 80 und 90° entstehen ebenfalls Toluol, Dibenzyl, Benzol, Diphenylmethan und Äthan neben einem schwarzen, pyrophoren Feststoff, dessen Hydrolyse abermals u.a. Wasserstoff, Methan und Äthan liefert.

Weitere Untersuchungen über Benzylzirkonium- und Benzyltitanverbindungen sowie über den Zerfall derartiger Verbindungen werden z.Z. durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Tetrabenzylzirkonium und dessen Derivate sind stark luftempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter anaeroben Arbeitsbedingungen und Verwendung von Argon als Schutzgas ausgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Reinigungsprozessen einer "Ketyltrocknung" unterworfen.

Die Massenspektren wurden am Massenspektrometer des Typs CH 6 der Firma Varian bei einem Kathodenstrom von 300 μA bzw. 1 mA nach direkter Einführung der Substanzproben mittels Ofenschleuse aufgenommen. Über die hierfür erforderliche spezielle anaerobe Arbeitstechnik wird später an anderer Stelle berichtet.

Darstellung des Tetrabenzylzirkoniums

Unter Lichtausschluss werden bei -15° innerhalb von etwa 2 Stunden 10 g Zirkoniumtetrachlorid (0.04 Mol) in 200 ml einer 0.17–0.18 mMol enthaltenden äthe-

rischen Benzylmagnesiumchloridlösung eingetragen. Man rührt bei dieser Temperatur ca. 6 Stunden nach, destilliert im Vakuum den Äther ab und löst den Rückstand in möglichst wenig Benzol. Nach Filtration wird mit dem gleichen Volumen Pentan oder Hexan versetzt. Man lässt einige Zeit bei etwa 10° stehen, überführt das ausgeschiedene, noch verunreinigte Tetrabenzylzirkonium in ein Frittenrohr und extrahiert bei Normaldruck, mit siedendem Pentan. Die Extraktionslösung wird langsam auf -30° abgekühlt. Das ausfallende reine Tetrabenzylzirkonium wird filtriert und an der Pumpe getrocknet. (Gef.: C, 71.68; H, 6.46; Zr, 20.05. C₂₈H₂₈Zr ber.: C, 73.79; H, 6.19; Zr, 20.03 %).

Darstellung des Tetrabenzylzirkonium-2,2'-bipyridyls

1 g Tetrabenzylzirkonium wird in etwa 100 ml eines Gemisches aus gleichen Anteilen Pentan und Diäthyläther gelöst. Man tropft eine Lösung von 350 mg Bipyridyl in ca. 50 ml Pentan unter Rühren hinzu. Die Lösung färbt sich dunkelrot; nach sehr langsamem Abkühlen auf -30° kristallisiert das Addukt in dunkelroten Nadeln aus, die abfiltriert, mit Pentan gewaschen und an der Pumpe getrocknet werden. (Gef.: C, 75.17; H, 6.63; N, 4.68; Zr, 13.80. C₃₈H₃₆N₂Zr ber.: C, 74.59; H, 5.92; N, 4.58; Zr, 14.91 %)

Thermische Zersetzung des Tetrabenzylzirkoniums

Kristallines Tetrabenzylzirkonium wird in einem abgedunkelten Schlenkgefäß im Heizbad langsam bis zur Schmelztemperatur (132–134°) erhitzt. Die Zersetzung, erkennbar an der Bildung von Gasblasen, ist nach etwa 20 Minuten beendet. Der schwarze Feststoff wird mit Äther gewaschen bzw. extrahiert und trocken gepumpt.

LITERATUR

- 1 W. Brüser, K.-H. Thiele, P. Zdunneck und F. Brune *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 335.
- 2 U. Giannini und U. Zucchini, *Chem. Commun.*, (1968) 940.
- 3 P. Zdunneck und K.-H. Thiele, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 659.
- 4 A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacci und J. Porret, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1491.
- 5 U. Zucchini, E. Albizzati und U. Giannini, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 357.
- 6 U. Zucchini und U. Giannini, *Chem. Commun.*, (1969) 1174.
- 7 S. D. Ibekwe und J. Myatt, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C65.
- 8 J. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia und G. Chioccola, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3787.
- 9 G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn und A. J. P. Pioli, *Chem. Commun.*, (1971) 671.
- 10 G. R. Davies, J. A. J. Jarvis und B. T. Kilbourn, *Chem. Commun.*, im Druck.
- 11 D. G. H. Ballard und P. W. van Lienden, *Makromolekulare Chem.*, 154 (1972) 177.
- 12 K.-H. Thiele und J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 362 (1968) 113.
- 13 K.-H. Thiele und J. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 383 (1971) 272.
- 14 H. Zeiss und R. P. A. Sneeden, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 401.
- 15 J. A. Waters, V. V. Vickroy und G. A. Mortimer, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 41.
- 16 B. Swarcop und S. N. Flengas, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 2115.
- 17 E. O. Fischer und F. Röhrscheid, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 53.