

DARSTELLUNG UND CHEMIE VON $\text{Me}_2\text{TlN}(\text{SiMe}_3)_2$ UND $\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

PETER KROMMES und JÖRG LORBERTH *

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge (B. R. D.)

(Eingegangen den 15. Oktober 1976)

Summary

The preparation of $\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ and its mass spectrum is described; attempts to synthesize $\text{Me}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2$ failed, but $\text{Me}_2\text{TlN}(\text{SiMe}_3)_2$ was obtained as a highly reactive substance in low yield.

$\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ reacts with $\text{Et}_2\text{O}/\text{HN}_3$ forming a six coordinate azido complex $\text{H}_3\text{Tl}(\text{N}_3)_6$; low temperature reaction of $\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ with monomeric cyclopentadiene affords $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Cp}$; the reported existence of TlCp_3 is questioned.

Zusammenfassung

Die Darstellung von $\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, einschliesslich des Massenspektrums, wird beschrieben; Versuche zur Synthese von $\text{Me}_2\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2$ schlugen fehl, jedoch wurde $\text{Me}_2\text{TlN}(\text{SiMe}_3)_2$ als hochreaktive Substanz in geringer Ausbeute erhalten.

$\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ reagiert mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{HN}_3$ zu einem sechsfach koordinierten Azidokomplex $\text{H}_3\text{Tl}(\text{N}_3)_6$; Tieftemperaturversuche von $\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit monomeren Cyclopentadien ergeben $\text{Tl}^{\text{I}}\text{Cp}$; die Existenz von TlCp_3 muss bezweifelt werden.

I. Einführung

Einfache Metallamide $[\text{R}_2\text{MNR}'_2]_n$ sowie $\text{M}[\text{NR}'_2]_3$ der IIIB-Elemente liegen assoziiert vor oder werden in Lösung im Gleichgewicht der monomeren Form mit dimeren bzw. oligomeren Spezies beobachtet. Als dominierender Faktor für den Grad der Assoziation wurden die Basizität des Stickstoffatoms sowie sterische Einflüsse der stickstoffgebundenen Liganden erkannt [1]. In Silylamiden mit der Gruppierung $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ wird die Basizität des N-Atoms durch $(p-d)_\pi$ Wechselwirkungen mit den Siliziumatomen drastisch gesenkt; zudem verhindern die sperrigen Trimethylsilylgruppen eine weitere Koordinationsmöglichkeit. Folgerichtig finden wir für die bisher bekannten Silylamide $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ der IIIB-Elemente ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) monomere Einheiten [2].

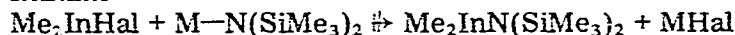
Wir sahen unsere Aufgaben in Untersuchungen zur Existenz eines

$\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ sowie in der Darstellung von Dimethylmetallsilazanen $\text{Me}_2\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$), von denen wir, da sie im Gegensatz zu $[\text{Me}_2\text{InNMe}_2]_2$ [3] bzw. $[\text{Me}_2\text{TlNMe}_2]_2$ [4] monomer vorliegen sollten, eine erhöhte chemische Reaktivität erwarteten.

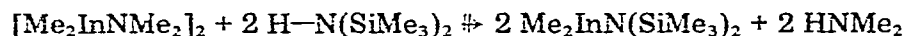
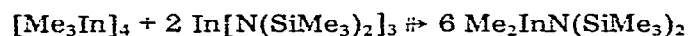
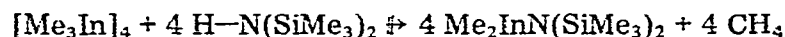
II. Ergebnisse und Diskussion

Unsere Versuche, Dimethylmetallsilylamide von Indium und Thallium zu synthetisieren, waren nur in einem Fall und dabei auch nur mit bescheidenen Ausbeuten erfolgreich; die nachfolgenden Gleichungen stehen für unsere oft erfolglosen Bemühungen:

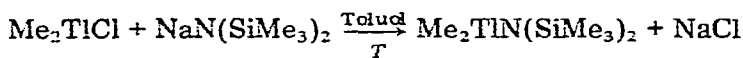
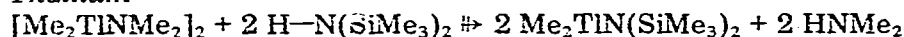
Indium



(Hal = Cl, Br; M = Li, Na)



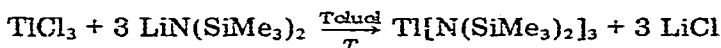
Thallium



(5–10% Ausbeute)

Das zuletzt erhaltene $\text{Me}_2\text{TlN}(\text{SiMe}_3)_2$ erwies sich als eine äusserst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Substanz, die sich auch unter N_2 -Atmosphäre und Lichteinwirkung innerhalb weniger Wochen zersetzte. Die ^1H -NMR-Spektren unterschiedlich konzentrierter Lösungen zeigten Besonderheiten im Aufspaltungsmuster der Methylmetallprotonen; in konzentrierten Lösungen sind Austauschvorgänge der Methylmetallgruppen möglich [5], man beobachtet nur ein ^1H -NMR-Signal, dessen Position dem Schwerpunkt zweier Signale im ^1H -NMR-Spektrum der verdünnten Lösung entspricht. Eine Aufspaltung $^4J(^{203,205}\text{Tl}-\text{N}-\text{Si}-\text{C}-^1\text{H})$ wurde in beiden Fällen, im Gegensatz zu $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, nicht beobachtet.

Das in der homologen Serie der Trisilazane von Elementen der IIIB-Gruppe noch fehlende Thallium(III)trisilazan konnte analog zu den bekannten Darstellungsmethoden [2] in guten Ausbeuten erhalten werden:



Das Schwingungsspektrum der Verbindung ist nahezu identisch mit denen der ausführlich beschriebenen homologen Gallium- und Indiumtrisilazane [2]. Die NMR-Spektren waren durch "long-range" Kopplungen der beiden Thalliumisotope $^{203,205}\text{Tl}$ mit den jeweils beobachteten Kernen charakterisiert: $^3J(^{203,205}\text{Tl}-\text{N}-\text{Si}-^{13}\text{C})$ beträgt 83 Hz, $^4J(^{203,205}\text{Tl}-\text{N}-\text{Si}-\text{C}-^1\text{H})$ beträgt 5 Hz. Das Massenspektrum von $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, aufgenommen bei 95°C , 20 eV Elektronenenergie mit einer Elektronenstoss-Ionenquelle, zeichnet sich durch die hohe Intensität

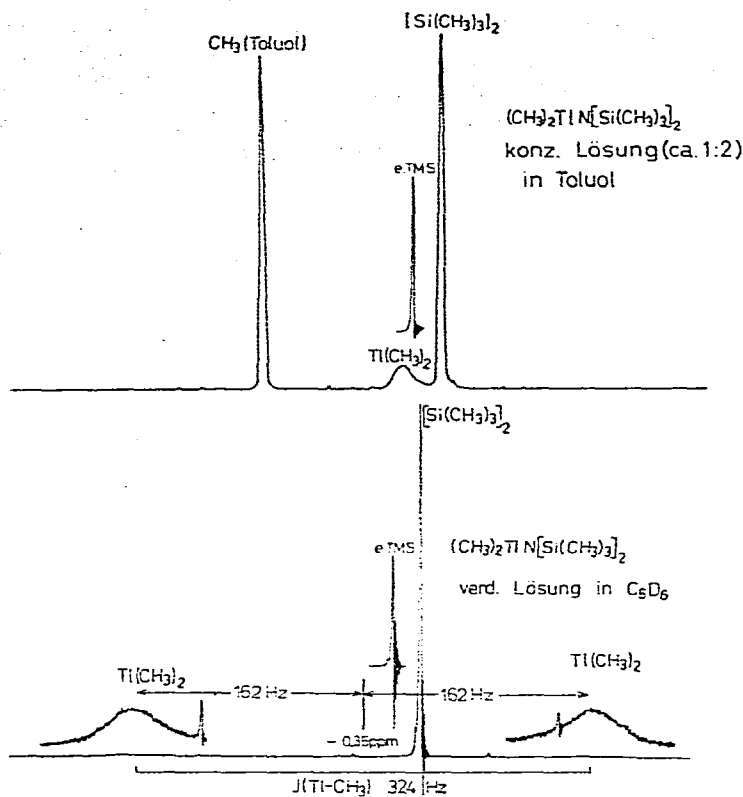


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektren von Me₂TiN(SiMe₃)₂ in verschiedenen Konzentrationen.

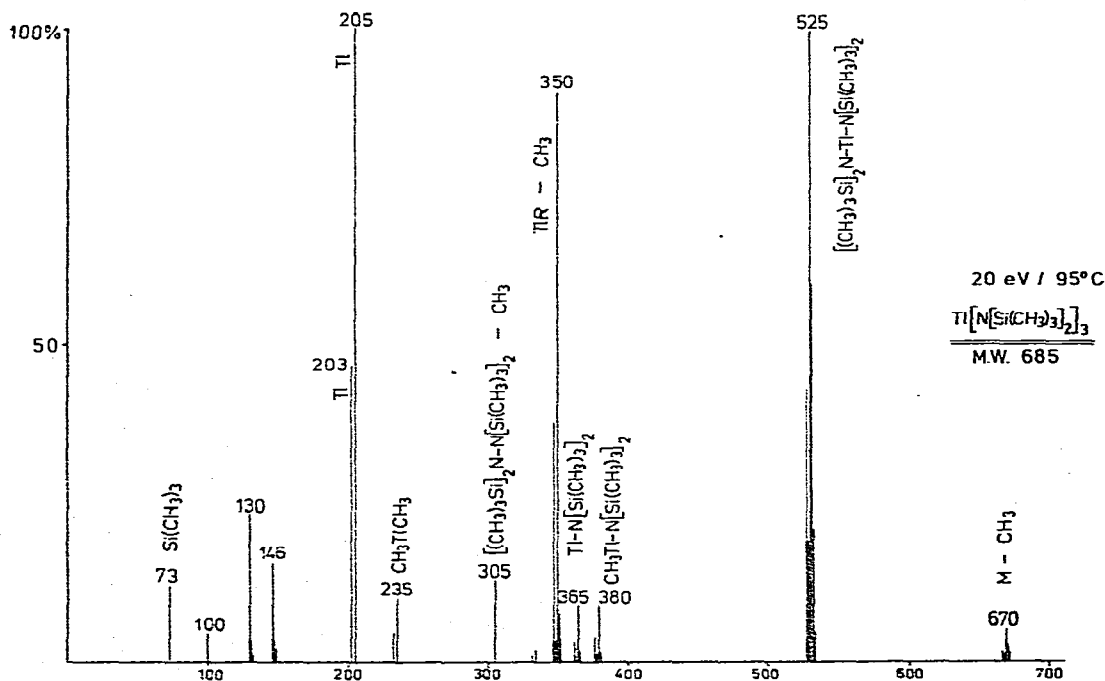
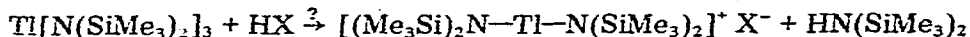


Fig. 2. Massenspektrum von Ti[N(SiMe₃)₂]₃. 20 eV; 95°C.

eines Ions bei m/e 525 aus, dem wir die Struktur eines, vermutlich linear gebauten, Kations $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{Tl}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ zuschreiben; dieser Befund wird von uns als Hinweis auf die besondere Stabilität dieses Ions gewertet, abgeleitet in Analogie zu den linearen Dialkylthallium-Kationen $[\text{R}-\text{Tl}-\text{R}]^+$ [6]. Schwache Säuren sollten in der Lage sein, eine Thallium-Stickstoffbindung zu spalten:



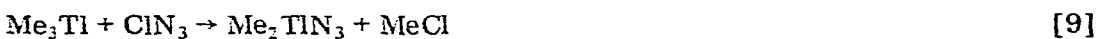
Als schwache Säuren wurden ätherische Stickstoffwasserstoff-Säure und monomeres Cyclopentadien getestet.

III. Reaktion von $\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit $\text{HN}_3/\text{Et}_2\text{O}$

Ein durch ein grossvolumiges Kation stabilisierter Azidokomplex des dreiwertigen Thalliums, $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{TlBr}_2(\text{N}_3)_2]$, wurde von Beck et al. [7] isoliert; metallorganische Azide R_2TlN_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Cp}, \text{indenyl}$) sind ionisch aufgebaut und enthalten lineare Kationen $[\text{R}-\text{Tl}-\text{R}]^+$:

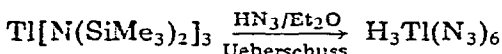


($\text{R} = \text{Cp}, \text{indenyl}$)



Nach photospektrometrischen Untersuchungen an $\text{Tl}^{3+}/\text{N}_3^-$ -Lösungen sind bei $\text{pH} = 1.0$ nur drei Azidgruppen an ein Thallium(III)-ion koordiniert [10], bei $\text{pH} = 4.0-4.4$ werden die Spezies $[\text{Tl}(\text{N}_3)_6]^{3-}$, $[\text{Tl}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]^{3-}$ sowie $[\text{Tl}(\text{N}_3)_2\text{Cl}_4]^{3-}$ postuliert [11].

Thalliumtrisilazan reagiert mit einem Ueberschuss an $\text{HN}_3/\text{Et}_2\text{O}$ zu einem neuartigen Hexazidokomplex des dreiwertigen Thalliums:



$\text{H}_3\text{Tl}(\text{N}_3)_6$ ist eine hellgelbe, kristalline Festsubstanz von gefährlicher Explosivität *: Schlag- oder Hitzeeinwirkung führt zu brisanter Zersetzung. Die Substanz ist unlöslich in Et_2O und anderen unpolaren organischen Lösungsmitteln, leichtlöslich in H_2O , EtOH und DMSO , jedoch tritt in diesen Lösungen Zersetzung ein. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer frischbereiteten $\text{H}_3\text{Tl}(\text{N}_3)_6/\text{DMSO}$ -Lösung findet man nur ein Signal bei 5.97 ppm (ext. TMS). Im Massenspektrum treten neben N_2^+ m/e 28, $[\text{HN}_3]^+$ bei m/e 43 (Basispeak) noch die Ionen $[\text{HTl}(\text{N}_3)_3]^+$ bei m/e 330/332 und Tl^+ bei m/e 203/205 auf; $[\text{Tl}(\text{N}_3)_2]^+$ oder $[\text{TlN}_3]^+$ werden nicht beobachtet.

Das Schwingungsspektrum, aufgenommen als Nujol/Polyöl-Aufschlammung, ist relativ bandenarm und kann zugeordnet werden wie in Tabelle 1.

Gegenüber ν_2 (2140 cm^{-1}) bzw. ν_3 (1274 cm^{-1}) in gasförmigem HN_3 [12] ist $\nu_{3s}(\text{N}_3)$ in $\text{H}_3\text{Tl}(\text{N}_3)_6$ durch Koordination deutlich erniedrigt, während $\nu_5(\text{N}_3)$ etwas erhöht gefunden wird. Die Verbreiterung der N-H-Valenzschwingung

* Warnung: Aufgrund dieser Explosivität sollen nicht mehr als 200–500 mg $\text{H}_3\text{Tl}(\text{N}_3)_6$ in einem Ansatz hergestellt werden.

TABELLE 1

IR-SPEKTRUM VON $\text{H}_3\text{Ti}(\text{N}_3)_6$, NUJOL/POLYÖL, CsJ-SCHEIBEN

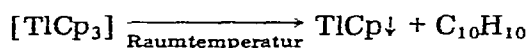
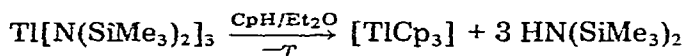
cm^{-1} , Intensität	Zuordnung	
3340w	$\nu_{\text{as}} + 2 \times \delta(\text{N}_3)$	(3345)
3290m	$\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	(3300)
3200-3100 m(br)	$\nu(\text{N}_3\text{-H})$	
2020vs	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	
1405 m(br)	$\delta(\text{N}_3\text{-H})$	
1325 m	$2 \times \delta(\text{N}_3)$	(1300)
1280 m	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	
1200 w	$2 \times \gamma(\text{N}_3)$	(1220)
650 w	$\delta(\text{N}_3)$	
610 vw	$\gamma(\text{N}_3)$	

ungen kann durch Wasserstoffbrückenbindungen oder Überlappungen der einzelnen N—H-Valenzschwingungen des Gesamtkomplexes verursacht werden [13].

IV. Reaktion von $\text{Ti}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ mit monomerem Cyclopentadien

Von den Cyclopentadienylen des dreiwertigen Thalliums werden, abgesehen von Me_2TiCp [14], die nachfolgenden Derivate als orangefarbene bis dunkelbraune Pasten oder Harze beschrieben ($\text{R} = \text{Cp}$, indenyl): R_3Ti [15], R_2TiCl [16], R_2TiX ($\text{X} = \text{CN}$, NCO , NCS , N_3) [8], R_2TiH [17] und R_2TiBH_4 [18].

Nach unseren Erfahrungen an den sehr thermolabilen Cyclopentadienylen der VB-Elemente, z.B. Me_2BiCp [19], erscheint uns die Darstellungsmethode für TiCp_3 [15] zu rigoros; wir versuchten daher auf schonendste Weise die Umsetzung von monomerem Cyclopentadien bei tiefen Temperaturen mit Thalliumtrisilazan:



(9,10-Dihydrofulvalen?)

Selbst bei tiefen Temperaturen, in homogener Reaktionsführung, bildet sich durch Disproportionierung nach einiger Zeit ausschliesslich TiCp ; das mutmassliche Nebenprodukt (= Oxidationsprodukt) könnte 9,10-Dihydrofulvalen sein, eine sehr instabile Substanz, die man bei der Pyrolyse von Nickelocen [20] neben anderen C_{10} -Körpern erhält.

Das erhaltene TiCp wurde schwingungsspektroskopisch [21] und durch Elementaranalysen charakterisiert [22]; im Massenspektrum tritt neben den Ionen $[\text{Ti}]^+$ bei m/e 203/205 und $[\text{TiCp}]^+$ bei m/e 268/270 noch ein Ion der Masse m/e 330/332 auf, dem wir die Konstitution $[\text{TiC}_{10}\text{H}_7]^+$ zuschreiben: Ähnliche Produkte konnten im Massenspektrum von Me_2BiCp als $[\text{Me}_2\text{BiC}_{10}\text{H}_7]^+$, $[\text{MeBiC}_{10}\text{H}_7]^+$ und $[\text{BiC}_{10}\text{H}_7]^+$ beobachtet werden [19].

Aus unseren Untersuchungen schliessen wir auf eine ausgeprägte Redox-Instabilität des intermediär gebildeten TiCp_3 , das in Lösung sofort zu TiCp und Folgeprodukten weiterreagiert; die in der Literatur angegebene Darstellung von TiCp_3 [15] muss daher in Zweifel gezogen werden.

V. Experimentelles

NMR-Spektren wurden mit den Geräten T 60 und XL 100 der Fa. VARIAN erhalten, Massenspektren mit den Geräten Master 711 und CH 7 der Fa. VARIAN MAT, Bremen.

IR-Spektren wurden mit Perkin—Elmer Geräten PE 225 und 457 registriert; als Plattenmaterial fanden KBr- und CsJ-Scheiben Verwendung.

Analysen führten die Fa. A. Bernhardt, Analytisches Laboratorium, 5251 Elbach über Engelskirchen, sowie die Analytische Abteilung des FB Chemie, Universität Marburg, durch.

Ausgangssubstanzen

Ausgangssubstanzen wurden nach folgenden Vorschriften erhalten: Me_3In [23]; $\text{In}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [2]; Me_2InHal [24]; $[\text{Me}_2\text{InNMe}_2]_2$ [3]; Me_3Tl [25]; Me_2TlCl [25]; $[\text{Me}_2\text{TlNMe}_2]_2$ [4]; $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ war ein Handelsprodukt und wurde durch Destillation gereinigt. $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde aus NaNH_2 und $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ aus $n\text{-BuLi}$ und $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ in $n\text{-Hexan}$ erhalten. Stickstoffwasserstoffsäure wurde als ätherische Lösung durch Reaktion von NaN_3 , suspendiert in absol. Et_2O , mit der stöchiometrischen Menge konz. H_2SO_4 erhalten und durch Umkondensieren im Vakuum gereinigt. Monomeres Cyclopentadien erhält man in bewährter Weise durch Crackdestillation des Dimeren: Sdp. $40^\circ\text{C}/760\text{ mmHg}$.

$\text{Me}_2\text{TlN}(\text{SiMe}_3)_2$

5 g Me_2TlCl (0.017 mmol) wurden in 30 ml trockenem Toluol unter N_2 -Atmosphäre 36 h mit 3.25 g Natriumhexamethyldisilazan (0.018 mmol) am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Toluol wurde vorsichtig im Vakuum entfernt, aus dem fast trockenen Rückstand wurden dann etwa 0.4 ml des extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen $\text{Me}_2\text{TlN}(\text{SiMe}_3)_2$ direkt in ein NMR-Röhrchen kondensiert. Sdp. ca. $90^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ mmHg}$. Ausbeute (geschätzt): 5–10%.

Die Substanz zersetzt sich unter Inertgas im Kühlschrank innerhalb von 2 Wochen unter Abscheidung von Thalliummetall; brauchbare Analysenwerte konnten wegen der extremen Empfindlichkeit der Verbindung nicht erhalten werden.

$\text{Tl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

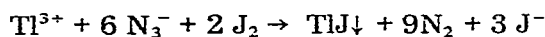
3.6 g TlCl_3 (0.028 mmol) wurden in 30 ml absol. Toluol unter N_2 -Atmosphäre teilweise gelöst; eine Lösung von 13.9 g (0.084 mmol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 40 ml Toluol wurde zugetropft und das Reaktionsgemisch 8 Std. am Rückfluss gekocht. Die Lösung färbte sich braun und LiCl fiel aus. Der Niederschlag wurde abgetrennt, die Lösung im Vakuum eingeeengt; es fielen hellgelbe Nadeln aus, die noch zweimal aus trockenem Toluol umkristallisiert wurden. Die hellgelben, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle sind unter Inertgas und Lichtausschluss gut haltbar. Ausbeute: 6.4 g (34% d. Theorie); Fp. der frisch hergestellten Substanz: $152\text{--}153^\circ\text{C}$.

Elementaranalysen: Gef.: C, 31.81; H, 7.83; N, 6.16; Si, 24.70; Tl, 29.45. $\text{C}_{13}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{Si}_6\text{Tl}$ ber.: C, 31.56; H, 7.88; N, 6.19; Si, 24.60; Tl, 29.83%.

$H_3Tl(N_3)_6$

Eine Lösung von HN_3/Et_2O wurde im Überschuss vorgelegt und 0.54 g (0.79 mmol) $Tl[N(SiMe_3)_2]_3$, gelöst in absol. Et_2O , bei $0^\circ C$ unter Rühren zugetropft. Es fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der unter N_2 -Atmosphäre abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 0.34 g (90% d. Theorie), Fp. (Zers.): $113^\circ C$. Die Substanz ist extrem schlagempfindlich, wenig lichtempfindlich und zersetzt sich an der Luft nach wenigen Minuten unter Braunfärbung.

Elementaranalysen: Gef.: H, 1.40; N, 51.85; Tl, 44.17. $H_3N_{18}Tl$ ber.: H, 0.66; N, 54.87; Tl, 44.47%.

Jodometrische Azidbestimmung

1. Probe: Verbrauch 7.26 ml 0.1 N J_2 -Lösung, entspricht 0.0787 g $H_3Tl(N_3)_6$ (Theorie: 0.072 g).

2. Probe: Verbrauch 2.40 ml 0.1 N J_2 -Lösung, entspricht 0.0239 g $H_3Tl(N_3)_6$ (Theorie: 0.027 g).

 $Tl[N(SiMe_3)_2]_3 + CpH$

0.87 g (1.25 mmol) $Tl[N(SiMe_3)_2]_3$ werden in 20 ml Et_2O bei $-80^\circ C$ teilweise gelöst und mit einem Überschuss an frisch destilliertem, monomeren Cyclopentadien versetzt. Man erwärmt auf $-25^\circ C$ und rührt einige Stunden bei dieser Temperatur; es fällt ein hellbrauner Niederschlag aus, der unter N_2 -Atmosphäre abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 0.329 g (96% d. Theorie) Fp.: sublimiert ab $100^\circ C$ (Zers.).

Elementaranalysen: Gef.: C, 21.99; H, 1.81; Tl, 75.78. C_5H_5Tl ber.: C, 22.27; H, 1.86; Tl, 75.87%.

$C_{15}H_{15}Tl$ ber.: C, 45.08; H, 3.78; Tl, 51.14%.

Dank

Die vorliegenden Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn, durchgeführt.

Unterstützung fand unsere Arbeit vor allem aber durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (für P.K.) und durch den VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V. (für J.L.); beiden Institutionen sei an dieser Stelle für die grosszügige Förderung gedankt.

Literatur

- 1 H. Bürger, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 519.
- 2 H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat und H.J. Wismar, *J. Organometal. Chem.*, **32** (1971) 1.
- 3 G.E. Coates und R.A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3351.
- 4 B. Walther und K. Thiede, *J. Organometal. Chem.*, **32** (1971) C7.
- 5 J.P. Maher und D.F. Evans, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5534.
- 6 H.M. Powell und D.M. Crowfoot, *Z. Krist.*, **87** (1934) 370; I.R. Beattie und P.A. Cocking, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3860.
- 7 W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 2325.
- 8 N. Kumar, B.L. Kalsotra und R.K. Multani, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36** (1974) 1157.
- 9 J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **381** (1971) 103.

- 10 G. Vogt, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 69 (1965) 648.
- 11 T.N. Srivastava und N. Singh, Z. Anorg. Allg. Chem., 343 (1966) 211.
- 12 D.A. Dows und G.C. Pimentel, J. Chem. Phys., 23 (1955) 1258.
- 13 K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, 1963.
- 14 A.G. Lee, J. Chem. Soc. A, (1970) 2157.
- 15 N. Kumar, B.L. Kalsotra und R.K. Multani, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 3019.
- 16 N. Kumar, B.L. Kalsotra und R.K. Multani, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 4295.
- 17 N. Kumar und R.K. Sharma, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974) 2625.
- 18 N. Kumar, R.K. Multani und B.L. Kalsotra, J. Organometal. Chem., 59 (1973) 105.
- 19 P. Krommes und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 88 (1975) 329.
- 20 E. Hedaya, Accounts Chem. Res., 2 (1969) 367.
- 21 E.T. Bailey und A.H. Curran, J. Mol. Structure, 6 (1970) 391.
- 22 J. Birmingham, Advan. Organometal. Chem., 2 (1964) 365.
- 23 P. Krommes und J. Lorberth, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9 (1973) 587.
- 24 K. Yasuda und R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3 (1967) 135; H.C. Clark und A.L. Pickard, J. Organometal. Chem., 8 (1966) 427; 13 (1968) 61.
- 25 H. Gilman und R.G. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946) 517; 72 (1950) 1760; W. Strohmeier, K. Humpfner, K. Miltenberger und F. Seifert, Z. Elektrochem., 63 (1959) 527.