

ÜBER DIE Si–N-BINDUNG

XXXVI *. ^{29}Si - UND ^{13}C -NMR-UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTUR SILYLIERTER SÄUREAMIDE

H. JANCKE und G. ENGELHARDT

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der D.D.R.,
 1199 Berlin Adlershof (D.D.R.)

S. WAGNER, W. DIRNENS, G. HERZOG, E. THIEME und K. RÜHLMANN *

Sektion Chemie der Technischen Universität, 8027 Dresden, Mommsenstrasse 13 (D.D.R.)

(Eingegangen den 10. Januar 1977)

Summary

Some *N*-silylamides and *N*-silylurethanes were studied by ^{29}Si and ^{13}C NMR.

All the silylamides investigated exist in an amide–imidate equilibrium. The amide form is favoured by electron-donating groups at N and by decreasing temperatures. The free enthalpy of activation for the Si–O – Si–N exchange is $15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ for *N-p*-tolyl-*N*-trimethylsilylacetamide. Broadening of the lines of the amide form in the ^{13}C NMR spectra at temperatures below -115°C indicates hindered rotation.

The silylurethanes studied exist exclusively in the amide form. At low temperatures the existence of rotation isomers can be shown. The free enthalpy of activation for the hindered rotation is 11.5 and $11.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ for *N*-phenyl-*N*-trimethylsilylethylurethane and *N-p*-tolyl-*N*-trimethylsilylethylurethane respectively.

Zusammenfassung

Einige *N*-Silylamide und *N*-Silylurethane werden mittels ^{29}Si - und ^{13}C -NMR untersucht.

Alle im Rahmen dieser Studie bearbeiteten Silylamide liegen in einem Amid–Imidat-Gleichgewicht vor. Die Amidform wird durch elektronendrückende Substituenten am N und sinkende Temperaturen begünstigt. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für den Si–O – Si–N-Austausch beträgt für das *N-p*-Tol-*N*-trimethylsilyl-acetamid $15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Verbreiterungen der Linien im

* XXXV. Mitteilung siehe Ref. 37.

^{13}C -NMR Spektrum für die Amidform bei Temperaturen unter -115°C deuten eine behinderte Rotation an.

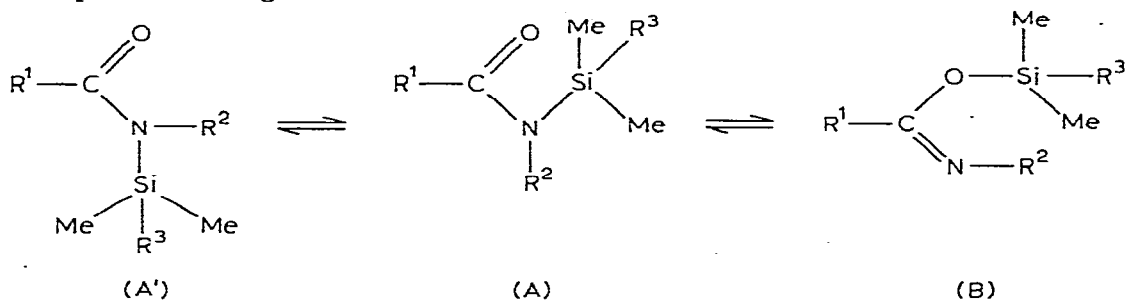
Die untersuchten Silylurethane liegen dagegen ausschliesslich in der Amidform vor. Bei tiefen Temperaturen lässt sich das Vorliegen von Rotationsisomeren nachweisen. Die freien Aktivierungsenthalpien für die behinderte Rotation liegen für das *N*-Phenyl-*N*-trimethylsilyl-äthylurethan und das *N-p*-Tol-*N*-trimethylsilyl-äthylurethan bei 11.5 bzw. 11.8 kcal mol $^{-1}$.

Einleitung

Silylierte Säureamide sind ausgezeichnete Silylierungsmittel, die mit Wasser, Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren und zahlreichen anderen protischen Verbindungen rasch und weitgehend quantitativ reagieren [1–6]. Aus diesem Grunde sind kinetische und mechanistische Untersuchungen an Silylamiden von besonderem Interesse [5–8]. Für die Auswertung kinetischer Befunde ist die Lage des Si–N–Si–O-Gleichgewichtes [5,6,9–15] und die Geschwindigkeit seiner Einstellung [16,17] von Bedeutung.

Da Si–N–Si–O-(bzw. Si–S-)Gleichgewichte auch bei zahlreichen, den silylierten Säureamiden analogen Systemen beobachtet wurden [18–28,31], konnten sie auch bei den in die eigenen Untersuchungen einbezogenen Silylurethanen erwartet werden. Die durch dynamischen Austausch bedingten Änderungen in den NMR-Spektren können prinzipiell auch eine gehinderte Rotation um die C–N-Bindung der Amidform zur Ursache haben [14,17,28–30]. Um exakte Aussagen machen zu können, müssen daher die beiden Vorgänge analytisch voneinander getrennt werden.

Zur Untersuchung dieser Frage wurden ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren von ausgewählten Verbindungen des Typs $\text{R}^1\text{CONR}^2\text{SiMe}_2\text{R}^3$ bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Definition der isomeren Strukturen:



Ergebnisse und Diskussion

^{29}Si -NMR-Spektren

Die Ergebnisse der ^{29}Si -NMR-Untersuchungen für die Verbindungen I–XII sind in Tab. 1 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die Acetamidderivate I–VII bei Normaltemperatur zwei Signale aufweisen, die sich nach entsprechenden Vergleichswerten [31,32] der NSiMe_3 -Gruppe (δ 5–10 ppm) bzw. der OSiMe_3 -Gruppe (δ 17–20 ppm) zuordnen lassen. Damit kann für diese Verbindungen ein

TABELLE 1

 ^{29}Si -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN FÜR $\text{R}^1\text{CONR}^2\text{SiMe}_2\text{R}^3$

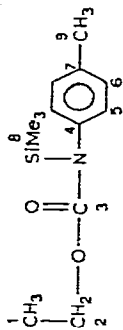
Verb.	R^1	R^2	R^3	T (K) ^a	$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)		K ^b	ΔG^\ddagger (kcal/ mol ⁻¹)
					N-Si	O-Si		
I	CH ₃	H	CH ₃	296	5.56	17.55	0.03	
II	CH ₃	CH ₃	CH ₃	296	8.18	—	<0.01	
III	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	296	8.66	19.6	1.73	
				260	8.53	19.5	1.27	
IV	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	390		14.82		
				377		14.62		
				367		14.37		
				344		14.1		15.6
				296	8.12	18.92	1	
				271	8.21	19.06	0.76	
V	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	260	8.26	19.18	0.56	
				296	8.74	19.19	0.03	
				296	9.17	20.29	5	
VI	CH ₃	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃	296	5.74	16.41	1.38	
VII	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	296	5.74	16.41	1.38	
VIII	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	CH ₃	296	10.55			
				228	10.96			11.5
				216	10.30/11.30		1.59	
				183	9.82/10.86		1.75	
IX	C ₂ H ₅ O	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	296	10.32			
				235	10.12			
				232	10.2			11.8
				226	10.13/10.97		1	
				213	10.15/11.11		1.45	
				197	10.31/11.22		1.53	
X	C ₂ H ₅ O	CH ₃	C ₆ H ₅	296	2.58/— ^c			
				211	2.16/3.33		0.20	
				178	1.83/2.99		0.24	
XI	C ₂ H ₅ O	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	296	2.08/— ^c			
				251	1.95/— ^c			
				243	1.94/2.99		0.15	
				232	2.06/3.11		0.31	
XII	C ₂ H ₅ O	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	296	2.18/— ^c			
				252	2.05/3.28			
				227	2.18/3.44		0.54	

^a Lösungsmittel für Tieftemperaturexperimente CFC₁₃. ^b $K = [\text{Intensität Tieffeldsignal}] / [\text{Intensität Hochfeldsignal}]$. ^c Signal bei tieferem Feld nicht beobachtbar.

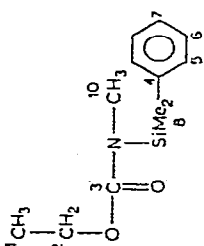
dynamischer Übergang $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ angenommen werden, der bei Normaltemperatur langsam bezüglich der ^{29}Si -NMR-Zeitskala abläuft. Die unterschiedlichen Signalintensitäten zeigen, dass die Beteiligung der Isomeren A und B am Gleichgewicht von den Substituenten R^2 abhängig ist. Die Gleichgewichtskonstanten $K(23^\circ\text{C}) = [\text{B}] / [\text{A}]$ steigen in der folgenden Reihe ($\text{R}^2 / =$) $\text{CH}_3 < \text{H} = \textit{p}\text{-OCH}_3\text{Ph} < \textit{p}\text{-CH}_3\text{Ph} < \text{SiMe}_3 < \text{Ph} < \textit{p}\text{-ClPh}$, d.h. elektronendrückende Substituenten am Stickstoff begünstigen die Amidform. Dieser Befund entspricht der von Klebe [6] mittels ^1H -NMR ermittelten Reihenfolge der K -Werte ($\textit{p}\text{-OCH}_3\text{Ph} < \textit{p}\text{-CH}_3\text{Ph} < \textit{p}\text{-ClPh} < \textit{p}\text{-NO}_2\text{Ph}$). Ein quantitativer Vergleich der K -Werte ist wegen der Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel nicht möglich.

(Fortsetzung s. S. 26)

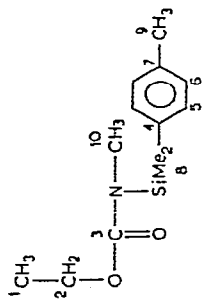
IX 296 14.48 60.98 157.62 138.98 128.83 129.42 135.66 0.31 20.74



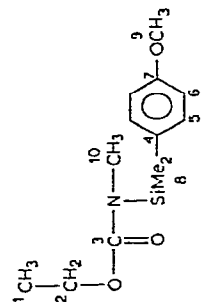
X 296 14.33 60.78 158.42 137.67 133.67 129.51 127.91 -1.04 31.61



XI 296 14.48 60.78 158.63 134.03 133.78 128.78 130.17 -0.94 21.32 31.66



XII 296 14.48 60.88 158.78 128.30 135.29 113.79 161.16 -0.90 54.72 31.66



^a Lösungsmittel CFCl₃. ^b b = stark verbreiterte Signale. ^c Bei Signalaufspaltung sind die δ -Werte der oberen Reihe der Imdatform B zuzuordnen.

Das Tautomeriegleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ wurde an einem Vertreter der Silylamide, IV, im Temperaturbereich von -13°C bis $+117^{\circ}\text{C}$ näher untersucht und eine freie Aktivierungsenthalpie von ΔG^{\ddagger} $15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt. Dieser Wert stimmt gut mit dem für Bissilylacetamid aus $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen abgeleiteten Wert von ΔG^{\ddagger} $15.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [15] überein. Aus der Intensitätszunahme des Signals bei 8.2 ppm ergibt sich, dass mit sinkender Temperatur die Gleichgewichtskonzentration des Tautomeren A zunimmt.

Bemerkenswert ist das andersartige Verhalten der Silylurethane. VIII und IX weisen bei Normaltemperatur je ein Signal im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum auf, das bei tiefen Temperaturen reversibel aufspaltet. Die Signallage bei δ ca. 10.4 ppm entspricht einer NSiMe_3 -Gruppierung, die Signalaufspaltung im Tieftemperaturversuch beträgt maximal 1 ppm und die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^{\ddagger} $11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Daraus kann abgeleitet werden, dass hier ein Gleichgewicht $A \rightleftharpoons A'$ vorliegt, d.h. eine behinderte Rotation um die C—N-Bindung in der Amidform mit an Stickstoff gebundener Silylgruppe.

Auch für die Silylurethane X—XII treten bei tiefen Temperaturen zwei Signale auf, deren Verschiebungsdifferenz maximal 1 ppm beträgt. Der Koaleszenzpunkt kann hier jedoch nicht beobachtet werden, da das Signal bei tieferem Feld im für die Koaleszenz zu erwartenden Temperaturbereich in zu geringer Intensität vorliegt. Die Signallage von NSiMe_2Ph bei etwa 2 ppm lässt sich durch den Substituenteneffekt der Phenylgruppe erklären: analoge OSiMe_3 -Signale werden bei Einführung von Phenylsubstituenten ebenfalls um ca. 10–12 ppm zu höherem Feld verschoben [33].

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der untersuchten Verbindungen IV—VI sowie VIII—XII sind der Tab. 2 zu entnehmen. Im Spektrum des Acetamidderivats IV sind bei Raumtemperatur die Signale der Atome C(1) bis C(7) aufgespalten und verbreitert. Diese Aufspaltungen können durch Temperaturerhöhung zur Koaleszenz gebracht werden. Die chemischen Verschiebungen der Signale für C(3): δ 160.24 für B und δ 175.48 ppm für A, lassen darauf schließen, dass in Übereinstimmung mit den $^{29}\text{Si-NMR}$ -Untersuchungen dem beobachteten dynamischen Prozess der Austausch $A \rightleftharpoons B$ zugrunde liegt. Das Fehlen einer Aufspaltung der Signale für die SiMe_3 -Kohlenstoffatome C(9) ist durch eine zufällige Überlagerung der Signale für OSiMe_3 und NSiMe_3 zu erklären.

In den Tieftemperaturspektren wird bis -90°C eine Verschmälerung aller Signale und eine Änderung der relativen Intensitäten der einander entsprechenden Signalaare als Folge einer Verschiebung des Gleichgewichtes $A \rightleftharpoons B$ zugunsten von A beobachtet.

Das Auftreten eines zweiten Signals für die SiMe_3 -Gruppe bei -22°C ist auf geringfügig unterschiedliche δ -Werte für die NSiCH_3 und OSiCH_3 -Signale zurückzuführen (Lösungsmittel für die Tieftemperaturversuche war CFCl_3).

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen V und VI wurden aufgenommen, um die Signalzuordnung abzusichern. Entsprechend den Ergebnissen der $^{29}\text{Si-NMR}$ -Untersuchung (Tab. 1) wird auch hier ersichtlich, dass V überwiegend in Form A und VI vorzugsweise in Form B vorliegt.

Anzeichen für einen zusätzlichen dynamischen Austausch (behinderte Rotation) können für IV erst bei -115°C beobachtet werden. Bei dieser Temperatur

sind die A-Signale für C(5) und C(6) stark verbreitert.

Die ^{13}C -NMR-Signale der Silylurethane VIII–XII sind wie im Falle der ^{29}Si -NMR-Signale bei Raumtemperatur nicht aufgespalten. Die Verbindung VIII wurde stellvertretend für diese Gruppe im Tieftemperaturbereich untersucht. Dabei wurde eine reversible Aufspaltung der Signale für C(8) (Δ 0.91 ppm), C(3) (Δ 0.38 ppm) und C(4) (Δ 0.44 ppm) festgestellt. In Übereinstimmung mit den ^{29}Si -NMR-Untersuchungen ergibt sich daraus, dass die Silylurethane VIII–XII in der Form A vorliegen und dass bei tiefen Temperaturen Rotationsisomere durch behinderte Rotation um die C–N-Bindung auftreten.

Schlussfolgerungen

Eine zusammenfassende Betrachtung der ^{29}Si -NMR- und ^{13}C -NMR-Untersuchungen zeigt grundsätzliche Unterschiede für die Gleichgewichtsstruktur der Silylamide und Silylurethane. Für das Vorliegen von Amid–Imidat-(A \rightleftharpoons B)-Gleichgewichten im Falle der Silylamide sprechen:

– das Auftreten von zwei um ca. 9 ppm getrennten Resonanzsignalen für die NSi- (δ ca. 10 ppm) und OSi-Form (δ ca. 19 ppm) im ^{29}Si -NMR-Spektrum;

– Eine Differenz von ca. 15 ppm für die $\text{C}=\text{N}-$ bzw. $\text{C}=\text{N}-$ -Funktion beider

tautomerer Strukturen im ^{13}C -NMR-Spektrum;

– relativ grosse Unterschiede in den δ -Werten der C-Atome in den Strukturen A und B (ausgenommen SiMe_3);

– hohe Koaleszenztemperaturen;

– ΔG^\ddagger -Werte von ca. 15 kcal mol $^{-1}$.

Demgegenüber ergibt sich, dass die Silylurethane nur in der Amidform A vorliegen, wobei die im folgenden zusammengefassten Befunde auf eine behinderte Rotation um die C–N-Bindung (A \rightleftharpoons A') schliessen lassen:

– Aufspaltungen von ca. 1 ppm für die ^{29}Si -NMR-Signale *;

– Lage der ^{29}Si -NMR-Signale im Bereich der N–Si-Verschiebungen (δ 5–10 ppm);

– Signaldifferenzen in den δ -Werten für C=O- und SiMe_3 -Gruppe von ca. 1 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum;

– Koaleszenz bei tiefen Temperaturen;

– ΔG^\ddagger -Werte von ca. 11 kcal mol $^{-1}$.

Aus den vorliegenden Spektren ist es jedoch weder mit der ^{29}Si -NMR- noch mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie a priori möglich, die Rotameren A und A' zuzuordnen. Wir werden unsere Untersuchungen in dieser Richtung fortsetzen.

Experimentelles

Aufnahme der Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem PS 100/PFT 100 Spektrometersystem (JEOL, Japan), gekoppelt mit einem Nicolet-1085-Rechner (U.S.A.) in Fourier-technik aufgenommen.

* Ein Verschiebungseffekt gleicher Grössenordnung wird auch für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SON}(\text{SiMe}_3)_2$ beobachtet [31], sodass wohl auch hier eine Amidstruktur mit Rotationsbehinderung angenommen werden muss.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren (19.87 MHz) wurden unter ^1H -gated-Rauschentkopplung (100 MHz) auf eine Kapillare mit CF_3COOH oder C_6F_6 bzw. auf das Lösungsmittel CFCl_3 gelockt (^{19}F 94.09 MHz). Als Standard kam Hexamethyldisiloxan in einer Vergleichsprobe unter identischen Bedingungen zur Anwendung (δ (HMDS) 6.65 ppm). Es wurden bis zu 400 scans akkumuliert bei 90° Anregung (22 μs) und 20 s Pulsabstand mit einer Sweepweite von 1000 Hz für 8 k FID.

Die Aufnahmebedingungen für die ^{13}C -NMR-Spektren waren 25.15 MHz (45° Pulse, \bar{n} 10 μs , mit 8 s Abstand), ^2D -Lock (15.36 MHz für Zusatz von ca. 5% $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) und ^1H -Rauschentkopplung (100 MHz).

Die δ -Werte sind auf Hexamethyldisiloxan intern bezogen (δ (HMDS) 1.91 ppm). Als Genauigkeit der Messwerte kann ± 0.05 ppm (^{13}C) bzw. ± 0.08 ppm (^{29}Si) angenommen werden.

Die chemischen Verschiebungen sind einheitlich zu tiefem Feld positiv definiert (δ -Skala, δ (TMS) 0).

Die Tieftemperaturversuche wurden an 30%igen Lösungen der Verbindungen in CFCl_3 ausgeführt, die Temperatur wurde durch Einführung eines Thermometers bestimmt, wobei bis -60°C auf $\pm 0.5^\circ$ genau abgelesen und bis -90°C extrapoliert werden konnte.

Darstellung der Verbindungen

Die Verbindungen I [34], II [35], III [36], IV–VI [4] und VII [1] wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt.

Synthese von N-Phenyl- (VIII) und N-p-Tol-N-trimethylsilyl-äthylurethan (IX). 0.1 Mol des entsprechenden Urethans in 300 ml Äther wird 2 Std. mit 2.3 g (0.1 g-Atom) Natriumschnitzeln zum Sieden erhitzt, 10 Std. bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht stehen gelassen. Zu der entstandenen farblosen Suspension werden 14 g (0.13 Mol) Trimethylchlorsilan getropft. Das Gemisch wird 2 Std. bei 40°C gerührt, filtriert und das Filtrat destilliert. VIII: kp. $67^\circ\text{C}/0.3$ mmHg. Analyse: Gef.: C, 59.90; H, 8.04; N, 5.91. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}$ (237.37) ber.: C, 60.72; H, 8.07; N, 5.90%. IX: Kp. $88^\circ\text{C}/0.3$ mmHg. Analyse: Gef.: C, 61.85; H, 8.37; N, 5.76. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$ (251.40) ber.: C, 62.10; H, 8.42; N, 5.57%.

Synthese von N-Phenyl- (X), N-p-Tol- (XI) und N-p-Methoxyphenyldimethylsilyl-N-methyl-äthylurethan (XII). 11.5 g (0.5 g-Atom) Natrium werden in 350 ml siedendem Toluol zu Na-Sand zerschlagen. In die abgekühlte Suspension werden 51.5 g (0.5 Mol) N-Methyl-äthylurethan getropft. Anschließend wird die Mischung 3 Std. unter Erwärmen gerührt, auf 20°C gekühlt, mit 3 g NaCl und 0.5 Mol des entsprechenden Aryldimethylchlorsilans versetzt, 2 Std. bei 40°C gerührt und filtriert. Das Filtrat wird destilliert. X: Kp. $79^\circ\text{C}/0.12$ mmHg; n_D^{20} 1.4991; d_4^{20} 1.0169. Analyse: Gef.: C, 60.83; H, 8.07; N, 5.70. $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}$ (237.37) ber.: C, 60.72; H, 8.07; N, 5.90%. XI: Kp. $93^\circ\text{C}/0.12$ mmHg; n_D^{20} 1.5023; d_4^{20} 1.0202. Analyse: Gef.: C, 62.24; H, 8.65; N, 5.48. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$ (251.40) ber.: C, 62.10; H, 8.42; N, 5.57%. XII: Kp. $109^\circ\text{C}/0.1$ mmHg; n_D^{20} 1.5112; d_4^{20} 1.0653. Analyse: Gef.: C, 56.89; H, 8.13; N, 5.36. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$ (267.40) ber.: C, 59.39; H, 7.92; N, 5.25%.

Literatur

- 1 L. Birkofer, A. Ritter und W. Giessler, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 93.
- 2 J.F. Klebe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3399.

- 3 J.F. Klebe, J.F. Bush and J.E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4400.
- 4 J.F. Klebe, H. Finkbeiner and D.M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3390.
- 5 J.F. Klebe and J.F. Bush, *I. Int. Symp. on Organosil. Chem. Prague, Scient. Commun.*, (1965) 328.
- 6 J.F. Klebe, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 299.
- 7 J. Kowalski and Z. Lasocki, *IV. Int. Symp. on Organosil. Chem. Moscow, Scient. Commun.*, 1 (1) (1975) 180 and *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976) 75.
- 8 L. Gołębowski and Z. Lasocki, *IV. Int. Symp. on Organosil. Chem. Moscow, Scient. Commun.*, 1 (1) (1975) 180.
- 9 J. Pump and E.G. Rochow, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 627.
- 10 J.F. Klebe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5246.
- 11 G. Schirawski und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1901.
- 12 F.P. Boer and F.P. van Remoortere, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 801.
- 13 B. Dejak and Z. Lasocki, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C39.
- 14 C.H. Yoder and D. Bonelli, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 1027.
- 15 C.H. Yoder, W.C. Copenhafer and B. du Beshter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4283.
- 16 K. Itoh, M. Katsuda und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. B*, (1973) 302.
- 17 M. Fukui, K. Itoh und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1972) 1043.
- 18 H.R. Kricheldorf, *Liebigs Ann. Chem.*, 745 (1971) 81.
- 19 I. Matsuda, K. Itoh und Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (1969) 701.
- 20 K. Itoh, I. Matsuda, T. Katsuura und Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 347.
- 21 K. Itoh, M. Fukui und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2002.
- 22 I. Matsuda, K. Itoh und Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 339.
- 23 K. Itoh, N. Kato, S. Sakai und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2005.
- 24 K. Itoh, I.K. Lee, S. Sakai und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2007.
- 25 K. Itoh, N. Kato und Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 49.
- 26 I. Matsuda, K. Itoh und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1972) 1678.
- 27 I. Matsuda, K. Itoh und Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 353.
- 28 W. Walter und H.W. Lueke, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 420; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14 (1975) 427.
- 29 A. Komoriya und C.H. Yoder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5285.
- 30 A.E. Lemire und J.C. Thompson, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 3732.
- 31 A. Blaschette, D. Rinne und H.C. Marsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 420 (1976) 55.
- 32 H. Jancke, G. Engelhardt, M. Mägi und E. Lippmaa, *Z. Chem.*, 13 (1973) 435.
- 33 H. Jancke, G. Engelhardt, M. Mägi und E. Lippmaa, *Z. Chem.*, 13 (1973) 392.
- 34 L. Birkofer, A. Ritter und H. Dickopp, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1473.
- 35 E. Frainnet und F. Duboudin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 262 (1966) 1693; L. Birkofer und H. Dickopp, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3579.
- 36 L. Birkofer, H. Dickopp und S.K. Majlis, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3094.
- 37 F. Piper und K. Rühlmann, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 149.