

Journal of Organometallic Chemistry, 82 (1974) 81–87
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ÜBER ORGANOGERMANIUMTRISULFINsäUREESTER UND VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON TETRASULFINsäUREESTERN DES GERMANIUMS

EKKEHARD LINDNER und KONRAD SCHARDT

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität, D 74 Tübingen 1, Auf der Morgen-
 stelle (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Juni 1974)

Summary

The trisulfinic esters of germanium $\text{RGe}(\text{O}_2\text{SR}')_3$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5), which are sensitive to hydrolysis and temperature, are obtained by reaction of the corresponding trichlorides RGeCl_3 with anhydrous silver sulfinates. Aromatic trisulfinic esters as well as tetrasulfinic esters of germanium could not be obtained because of steric reasons. The esters, in which the RSO_2^- -residues are linked to germanium via oxygen, are investigated on the basis of their ^1H NMR, mass, IR and Raman spectra.

Zusammenfassung

Die hydrolyse- und temperaturempfindlichen Trisulfin säureester des Germaniums $\text{RGe}(\text{O}_2\text{SR}')_3$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5) erhält man durch Umsetzung der entsprechenden Trichloride RGeCl_3 mit wasserfreien Silbersulfinaten. Aromatische Trisulfin säureester sowie Tetrasulfin säureester des Germaniums sind aus sterischen Gründen nicht mehr zugänglich. Die Ester, in denen die RSO_2^- -Reste über Sauerstoff an das Germanium geknüpft sind, wurden ^1H -NMR-, massen-, IR- und Ramanspektroskopisch untersucht.

Einleitung

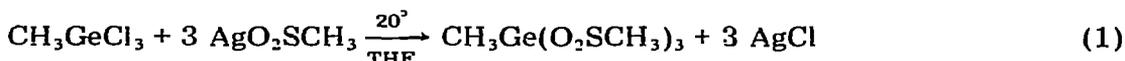
In früheren Arbeiten [1-4] haben wir ausführlich über Mono- und Disulfin säureester des Germaniums und Siliciums berichtet. Man erhält sie nicht durch Einschlebung von SO_2 in die Tetraorgano-IVa-Element-Verbindungen wie dies beim Zinn der Fall ist [5-9], sondern durch Umsetzung von Organo-IVa-Element-Halogeniden mit Silbersalzen der Sulfin säuren.

Alle Verbindungen erwiesen sich aufgrund spektroskopischer Untersuchungen eindeutig als Ester, in denen die Sulfin säurereste über ein O-Atom an die pseudotetraedrisch konfigurierten Zentralatome gebunden sind.

Wir interessierten uns nun dafür, inwieweit auch Tri- oder sogar Tetrasulfin säureester des Germaniums zugänglich sind, um sie mit den schon bekannten Sulfinato-Komplexen des Zinns [10] zu vergleichen.

I. Resultate und Diskussion

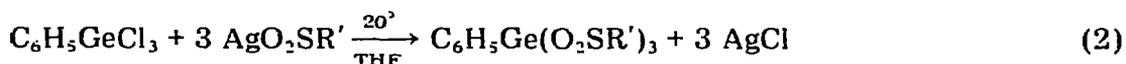
$\text{CH}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$, welches als Grundkörper der Trisulfin säureester $\text{RGe}(\text{O}_2\text{SR})_3$ aufgefasst werden kann, bildet sich durch Einwirkung von überschüssigem AgO_2SCH_3 auf CH_3GeCl_3 in THF bei 20°C (Gl. 1). Nach dem Auf-



arbeiten erhält man eine farblose Substanz von angenehmem Geruch, bei der es sich um den thermisch instabilen Methylgermaniumtrimethansulfin säureester handelt, welcher an der Luft zerfließt und bei $34\text{--}35^\circ\text{C}$ schmilzt. Die Verbindung löst sich in polaren organischen Solventien wie THF und halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Die Darstellung des entsprechenden Phenylgermaniumtribenzolsulfin säureesters gelingt nicht. Dies mag auf sterische Gründe zurückzuführen sein, da beispielsweise auch die Darstellung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_3$ in der Literatur als erfolglos beschrieben wird [11].

Dagegen setzt sich $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$ mit $\text{AgO}_2\text{SR}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) glatt zu den entsprechenden Phenylgermaniumtrisulfin säureestern um (Gl. 2). Auch hier



handelt es sich um farblose, temperatur- und hydrolyseempfindliche Ester. Ihre Löslichkeit in den gängigen Solventien ist wesentlich eingeschränkt. Sie lösen sich schlecht in CCl_4 , etwas besser dagegen in CH_2Cl_2 . Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen weisen sie als Monomere aus.

Abschliessend wurde versucht, auch Tetrasulfin säureester des Germaniums zugänglich zu machen, welche den entsprechenden Tetracarboxylaten an die Seite zu stellen sind [12]. Eingehende Untersuchungen haben indessen gezeigt, dass die Darstellung von Verbindungen des Typs $(\text{RSO}_2)_4\text{Ge}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) grösste Schwierigkeiten bereitet. Bislang war es nicht möglich, analysenreine Produkte zu isolieren. Dies mag daran liegen, dass im Gegensatz zu den Carboxylaten in der RSO_2^- -Gruppe eine pseudotetraedrische Umgebung am S-Atom vorliegt, wobei der ausgeprägte sterische Einfluss des freien Elektronenpaares wohl bekannt ist. Ferner dürfte auch die mittlere Oxydationsstufe des Schwefels für die Instabilität der bisher noch unbekanntem Tetrasulfin säureester eine entscheidende Rolle spielen. Intramolekulare Redoxprozesse sind deshalb nicht auszuschliessen. Setzt man beispielsweise AgO_2SCH_3 mit GeCl_4 in THF bei 20° zwischen 24 und 76 Stunden um, so erhält man nach dem Aufarbeiten farblose, extrem hygroskopische Substanzen mit zu niedrigem Kohlenstoff- und

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN EINIGER ORGANOGERMANIUMTRISULFINSÄUREESTER (LÖSUNG: CDCl₃, TMS INTERNER STANDARD)

Verbindung	Chemische Verschiebung τ (ppm)			Zuordnung	
CH ₃ Ge(O ₂ SCH ₃) ₃	8.50,		7.23	CH ₃ Ge,	CH ₃ SO ₂
C ₆ H ₅ Ge(O ₂ SCH ₃) ₃	2.50,		7.30	C ₆ H ₅ Ge,	CH ₃ SO ₂
C ₆ H ₅ Ge(O ₂ SCH ₂ CH ₃) ₃	2.50,	7.25,	8.75	C ₆ H ₅ Ge,	CH ₂ SO ₂ , CH ₃

Schwefel-Gehalt. Charakteristisch ist, dass diese Verbindungen zwischen 3-5% Chlor enthalten. Jedoch konnte in keinem Falle ein definierter Chlorgermanium-sulfinsäureester isoliert werden. Zu ähnlichen Resultaten führt auch die Umsetzung von AgO₂SC₂H₅ mit GeCl₄.

II. Diskussion der ¹H-NMR- und Massenspektren

Das ¹H-NMR-Spektrum von CH₃Ge(O₂SCH₃)₃, welches unmittelbar nach dessen Darstellung aufgenommen werden muss, zeigt zwei Singulets mit dem geforderten Intensitätsverhältnis von 3/1. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 angegeben. Schon nach kurzer Zeit treten zusätzliche Signale zwischen τ 6.4 und 7.1 auf, während das Signal der CH₃Ge-Protonen sich nach höherem Feld verschiebt. Diese Veränderung ist auf Disproportionierungsreaktionen zurückzuführen, welche durch Zersetzung des extrem hydrolyseempfindlichen Esters CH₃Ge(O₂SCH₃)₃ verursacht werden [13]. Die chemischen Verschiebungen der Phenyl- und Methylprotonen in den ¹H-NMR-Spektren der Ester C₆H₅Ge(O₂SCH₃)₃ und C₆H₅Ge(O₂SC₂H₅)₃ sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Infolge der Empfindlichkeit und schlechten Löslichkeit dieser Ester in CDCl₃ stimmen die Integrationsverhältnisse der einzelnen Protonen nur annähernd.

Schliesslich ist noch ein ¹H-NMR-spektroskopischer Vergleich der aliphatischen Sulfinsäureester (CH₃)_xGe(O₂SCH₃)_{4-x} (x = 1,2,3) von Interesse (vgl. Tabelle 2).

Die chemischen Verschiebungen der Methylester sind in Fig. 1 in Abhängigkeit des Substitutionsgrades aufgetragen. Man erkennt in beiden Fällen die lineare Abhängigkeit von der Substitution, wobei die geringere Steigung der

TABELLE 2

VERGLEICHENDE GEGENÜBERSTELLUNG DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN DER METHYLPROTONEN IN DEN ESTERN (CH₃)_xGe(O₂SCH₃)_{4-x} (x = 1,2,3; TMS INNERER STANDARD)

Verbindung	Chemische Verschiebung τ (ppm)	
	CH ₃ Ge	CH ₃ SO ₂
(CH ₃) ₃ Ge(O ₂ SCH ₃) ^a [3]	9.38	7.63
(CH ₃) ₂ Ge(O ₂ SCH ₃) ₂ ^a [4]	8.94	7.43
CH ₃ Ge(O ₂ SCH ₃) ₃	8.50	7.23

^a Lösung: CCl₄. ^b Lösung: CDCl₃.

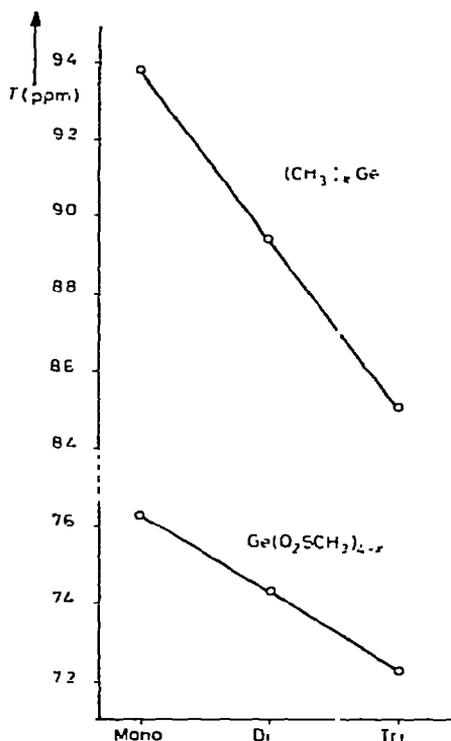


Fig. 1. Chemische Verschiebungen der Methylprotonen in den Estern $(\text{CH}_3)_x\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_{4-x}$ ($x = 1, 2, 3$).

chemischen Verschiebungen für die CH_3SO_2 -Gruppe charakteristisch ist. Hierfür ist die zunehmende positive Ladung am Germaniumatom verantwortlich, welche durch die zusätzlich eingeführten elektronegativen Gruppen verursacht wird. Die gleiche Gesetzmässigkeit ist im übrigen auch bei Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_x\text{Sn}(\text{SCH}_3)_{4-x}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) beobachtet worden und bestätigt unsere Ergebnisse [14].

Von $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$ wurde ein Massenspektrum aufgenommen. Es zeigt keinen Molekülpeak, sondern als höchstes auftretendes Bruchstück das um 79 Masseneinheiten leichtere Fragment mit m/e 247, dem die Zusammensetzung $[\text{CH}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2]^+$ zukommt. Abspaltung von SO_2 ergibt

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE PEAKS IM MASSENSPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$

m/e	Zuordnung
326	$[\text{M}]^+$ fehlt
247	$[\text{CH}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2]^+$
183	$[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}_2\text{SCH}_3]^+$
142	$[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SOCH}_3]^+$
126	$[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3]^+$
119	$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]^+$
111	$[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{S}]^+$
79	$[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+$

$[(\text{CH}_3)_2\text{GeO}_2\text{SCH}_3]^+$ mit m/e 183 [3, 4], das schliesslich in den stabilen Basepeak $[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]^+$ mit m/e 119 übergeht. Die wichtigsten Peaks des Massenspektrums von $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$ sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

III. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Die Aufnahme des IR- und Raman-Spektrums von $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$ bereitet wegen dessen Temperatur- und Hydrolyseempfindlichkeit besondere Schwierigkeiten. Die Proben müssen im Verlaufe der Messung mehrmals erneuert werden. Trotzdem sind zusätzliche Banden in den Spektren, welche auf Zersetzung des Esters schliessen lassen, nicht ganz auszuschliessen. Aufgrund unserer Erfahrungen bei der Interpretation der IR- und Raman-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ [2, 3] und $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ [4] sowie der von anderen Autoren publizierten Spektren von CH_3GeF_3 [15] und CH_3GeCl_3 [16] war es möglich, eine weitgehende Zuordnung der Banden zu treffen.

Die antisymmetrischen und symmetrischen CH_3 -Valenzschwingungen erscheinen im IR-Spektrum besonders intensiv zwischen 3020 und 2930 cm^{-1} (vgl. Tabelle 4).

Schwierigkeiten bereitet die Festlegung von $\delta_{\text{as}}((\text{CH}_3)/\text{Ge})$ und $\delta_{\text{as}}((\text{CH}_3)/\text{S})$. Für sie dürfte die IR- und Raman-Bande bei 1416 cm^{-1} in Frage kommen. Bei 1360 bzw. 1372 cm^{-1} beobachtet man je einen Peak, der aber möglicherweise auf Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden muss. $\delta_s((\text{CH}_3)/\text{S})$ und $\delta_s((\text{CH}_3)/\text{Ge})$ sowie $\rho((\text{CH}_3)/\text{S})$ und $\rho((\text{CH}_3)/\text{Ge})$ erscheinen in den üblichen Erwartungsbereichen [3, 4].

Im IR-Spektrum treten bei 1118 und 1080 cm^{-1} zwei sehr intensive Absorptionen auf, von denen auf alle Fälle diejenige mit der höheren Wellenzahl $\nu(\text{SO})$ entspricht. Für die $\text{Ge}(\text{O}-\text{S})_3$ -Gruppierung sind bei Annahme von C_{3v} -Lokalsymmetrie theoretisch vier IR- und Raman-aktive Valenzschwingungen der Rassen $2A_1 + 2E$ zu erwarten. Allerdings erscheint im IR- und Raman-Spektrum bei 780 bzw. bei 790 cm^{-1} jeweils nur eine intensive breite Bande,

TABELLE 4

ZUORDNUNG DER WICHTIGSTEN GRUNDSCHWINGUNGEN IM IR- UND RAMAN-SPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$ (IN cm^{-1} , PHASE FLÜSSIG)

IR	Raman	Zuordnung
3015 st	3017 s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2930 st	2927 m	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1416 m-st	1414 s	$\delta_{\text{as}}((\text{CH}_3)/\text{Ge}) + \delta_{\text{as}}((\text{CH}_3)/\text{S})$
1360 m ?	1372 s ?	
1305 st	1305 ss	$\delta_s((\text{CH}_3)/\text{S})$
1250 m	1256 ss	$\delta_s((\text{CH}_3)/\text{Ge})$
1118 sst	1118 ss	$\nu(\text{SO})$
1080 sst ?		
950 st	—	$\rho((\text{CH}_3)/\text{S})$
842 st	838 m	$\rho((\text{CH}_3)/\text{Ge})$
780 st-sst	790 m, b	$\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$
695 m-st	701 sst	$\nu(\text{C}-\text{S})$
641 m oder 608 s	662 m oder 602 st	$\nu(\text{GeC})$
384 m	400 m	$\nu_s(\text{SOGe})$

TABELLE 5

$\nu(\text{SO})$ - UND $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (IN cm^{-1}) VON ORGANOGERMANIUMTRISULFINsäUREESTERN $\text{RGe}(\text{O}_2\text{SR}')_3$
($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)

Verbindung	$\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$	Phase
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$	1140 st	800 sst	Lösung: Benzol
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_3$	1130 st	795 sst	Lösung: Benzol

welche $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ mit vorwiegend S—O-Charakter entspricht. Auch bei 384 und 400 cm^{-1} beobachtet man nur jeweils eine Bande, die auf $\nu_s(\text{SOGe})$ mit vorwiegend (GeO_3) -Charakter zurückgeführt werden kann. Wie schon in den Raman-Spektren von $(\text{CH}_3)_3\text{GeO}_2\text{SCH}_3$ [3] und $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_2$ [4] wird auch hier die intensive Bande bei 701 cm^{-1} für $\nu(\text{C—S})$ festgelegt. Aufgrund der IR- und Raman-Spektren von CH_3GeF_3 und CH_3GeCl_3 sollten die entsprechenden Banden in den Spektren von $\text{CH}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{SCH}_3)_3$ bei 641 bzw. 608 cm^{-1} $\nu(\text{GeC})$ entsprechen. Jedoch erscheint im Raman-Spektrum bei 602 cm^{-1} ein intensives Signal, welches aufgrund seiner Intensität ebenfalls $\nu(\text{GeC})$ zugeordnet werden könnte.

In Table 5 sind schliesslich von den beiden Estern $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ge}(\text{O}_2\text{SR})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) die IR-Absorptionen für $\nu(\text{SO})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$ zugeordnet. Sie befinden sich in den erwarteten Bereichen.

Insgesamt liegen also auch im Falle der Trisulfinsäurederivate des Germaniums Ester vor, in denen die Sulfinsäurereste über je ein Sauerstoffatom an das pseudotetraedrisch konfigurierte Germanium gebunden sind. Im Gegensatz hierzu handelt es sich bei den Trisulfinato-Derivaten des Zinns $\text{RSn}(\text{O}_2\text{SR})_3$ um Komplexverbindungen, in denen das Zinn die Koordinationszahl 6 oder 7 besitzt [10].

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen von Organogermaniumtrichloriden mit Silberorganosulfinatn würden in Schlenkrohren unter peinlichem Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten N_2 -Atmosphäre bzw. im Hochvakuum durchgeführt. Infolge der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der Ester ist es ratsam, das Schutzgas über mehrere hintereinandergeschaltete, mit P_4O_{10} gefüllte U-Rohre zu trocknen. Die Silbersalze müssen unter Lichtausschluss dargestellt und aufbewahrt werden. Sämtliche Lösungsmittel müssen getrocknet (LiAlH_4) und N_2 -gesättigt sein.

I. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Organogermaniumtrisulfinsäureester

10-20 mMol des betreffenden Silbersalzes werden in ca. 50 ml THF suspendiert. Nach kurzer Zeit tropft man hierzu langsam (!) die entsprechende Menge Organogermaniumtrichlorid (frisch destilliert) in 25 ml THF gelöst, wobei AgCl ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird noch 15-20 Stunden gerührt. Schliesslich filtriert man von unlöslichen Feststoffen ab (D4 mit Glaswolle dicht belegt!).

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt der farblose Ester zurück, der in der Tiefkühltruhe nur kurze Zeit aufbewahrt werden kann.

(1). *Methylgermaniumtrimethansulfinsäureester*. Einwaage 4.2 g (22.53 mMol) AgO_2SCH_3 und 1.32 g (6.79 mMol) CH_3GeCl_3 . Reaktionszeit ca. 20 Stunden. (Gef.: C, 15.17; H, 3.88; S, 29.57. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{GeO}_6\text{S}_3$ ber.: C, 14.78; H, 3.72; S, 29.60%.)

(2). *Phenylgermaniumtrimethansulfinsäureester*. Einwaage 3.91 g (20.9 mMol) AgO_2SCH_3 und 1.78 g (6.9 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$. Reaktionszeit 16 Stunden. (Gef.: C, 27.43; H, 3.98; S, 24.57; Mol.-Gew. osmometr. in CH_2Cl_2 , 323. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{GeO}_6\text{S}_3$ ber.: C, 27.93; H, 3.64; S, 24.85%; Mol.-Gew., 386.9.)

(3). *Phenylgermaniumtriäthansulfinsäureester*. Einwaage 1.73 g (8.62 mMol) $\text{AgO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ und 0.73 g (2.87 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$. Reaktionszeit 16 Stunden. (Gef.: C, 33.46; H, 4.80; S, 21.94; Mol.-Gew. osmometr. in CH_2Cl_2 , 443. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{GeO}_6\text{S}_3$ ber.: C, 33.59; H, 4.69; S, 22.42%; Mol.-Gew., 429.)

II. ^1H -NMR-, Massen-, IR- und Raman-Spektren

Die Aufnahmen der ^1H -NMR-Spektren erfolgten mit einem Varian A-60 A-Gerät bei einer Frequenz von 60 MHz und einer Arbeitstemperatur von 37° . Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 verwendet, als Standard diente TMS (intern). Zur Registrierung des Massenspektrums diente ein Spektrometer der Firma Varian MAT, Bremen, Modell CH-4 B. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12 Gitterspektrographen aufgenommen. Zur Aufnahme des Raman-Spektrums diente ein Coderg-Spektrometer, Modell PH 1, mit Spectra Physics Helium-Neon Laser.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 111.
- 2 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) C33.
- 3 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 145.
- 4 E. Lindner und K. Schardt, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 73.
- 5 C.W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95; 22 (1970) 107.
- 6 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 51.
- 7 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 327.
- 8 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 267.
- 9 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 319.
- 10 E. Lindner, U. Kunze und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 59.
- 11 H.H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2371.
- 12 M. Schmidt, C. Blohm und G. Jander, *Angew. Chem. A*, 59 (1947) 233.
- 13 C.S. Marvel und R.S. Johnson, *J. Org. Chem.*, 13 (1948) 822.
- 14 E.W. Abel und D.B. Brady, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 145.
- 15 J.W. Anderson, G.K. Barker, A.J.F. Clark, J.E. Drake und R.T. Hemmings, *Spectrochim. Acta A*, 30 (1974) 1081.
- 16 J.R. Aronson und J.R. Durig, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 219.