

ÜBER EINIGE NEBENPRODUKTE DER THERMOLYSE VON BIS(TRIMETHYLSILYL)-DIIMIN*

NILS WIBERG und WILFRIED UHLENBROCK

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Oktober 1973)

Summary

In the course of decomposition of bis(trimethylsilyl)diimine (BSD), which leads mainly to five products, the tris(trimethylsilyl)hydrazyl radical is formed among other intermediates. This radical reacts with hydrogen donors HR (e.g. HR = solvent) to tris(trimethylsilyl)hydrazine and radicals $\cdot R$, which on the other hand react further with BSD to by-products of BSD thermolysis. The types of these by-products and mechanisms of their formation are discussed. The thermolysis of BSD in toluene, for example, produces tris- and bis(trimethylsilyl)benzylhydrazine and bis(trimethylsilyl)benzalhydrazone.

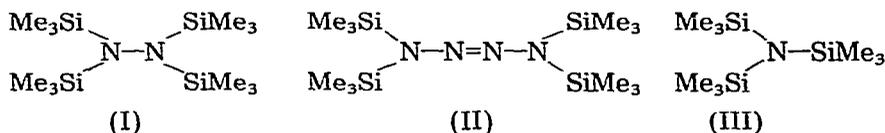
Zusammenfassung

Im Zuge der Zersetzung von Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD), die hauptsächlich zu fünf Produkten führt, wird als Zwischenstufe u.a. das Tris(trimethylsilyl)-hydrazylradikal gebildet, welches sich mit Wasserstoffdonoren HR (z.B. HR = Lösungsmittel) zu Tris(trimethylsilyl)-hydrazin und zu den Radikalen $\cdot R$ umsetzt. Die Radikale $\cdot R$ reagieren dann mit BSD zu Thermolysenebenprodukten, über deren Art und Bildungsweg berichtet wird. Im Falle der Thermolyse von BSD in Toluol entstehen als Nebenprodukte beispielsweise Tris- und Bis(trimethylsilyl)-benzylhydrazin sowie Bis(trimethylsilyl)-benzalhydrazon.

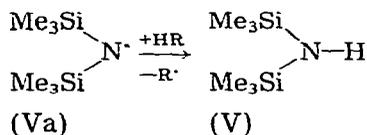
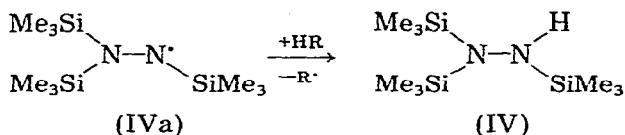
Einleitung

Die Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD), $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, führt, wie berichtet wurde [1], unter Disproportionierung, Dimerisierung sowie Spaltung zu den Silylstickstoffverbindungen (I), (II) sowie (III) ("Hauptprodukte der BSD-Thermolyse"):

*XXXII. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich XIV. Mitteilung über das Diimin und seine Derivative. XXXI. (XIII.) Mitteilung: Siehe Ref. 1.



Darüberhinaus entstehen aus BSD über radikalische Zwischenstufen (IVa) und (Va) das Hydrazin (IV) und das Amin (V) ("Seitenprodukte der BSD-Thermolyse"):



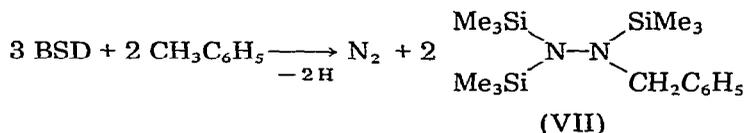
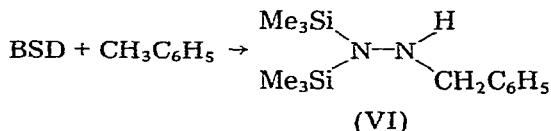
Der für die Bildung von (IV) und (V) benötigte Wasserstoff stammt dabei aus der chemischen Umgebung HR von BSD (HR = Trimethylsilylverbindungen, Reaktionslösungsmittel). Die durch Wasserstoffentzug geschädigten Moleküle R[•] reagieren dann zu (meist) vielen "Nebenprodukten der BSD-Thermolyse" weiter, die man zusätzlich zu den Produkten (I) - (V) im BSD-Thermolysat auf findet. Zersetzt man dabei BSD in Anwesenheit von Verbindungen, die bestimmte Wasserstoffatome besonders bereitwillig abzugeben vermögen (z.B. Toluol, Trimethylsilan, Acetonitril), so erniedrigt sich die Zahl der Nebenprodukte drastisch.

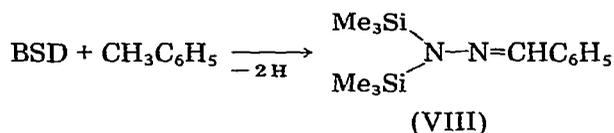
Um nun erste Vorstellungen über Art und Bildungsweg der Nebenprodukte zu erhalten, haben wir die BSD-Thermolyse in Anwesenheit von Wasserstoffdonoren durchgeführt und die Produkte der Wechselwirkung (insbesondere mit Toluol) studiert. Über unsere Ergebnisse wird nachfolgend berichtet.

Theoretischer Teil

Einige Nebenprodukte der BSD-Thermolyse

Thermolysiert man BSD in Toluol bei 150°, so bilden sich drei Thermolyseprodukte (VI), (VII) und (VIII) in 2-, 6- bzw. 14-prozentiger Ausbeute:



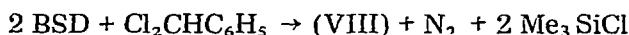


Dabei stellt das Hydrazin (VI), welches nur bei höheren Thermolysetemperaturen in nachweisbarer Menge entsteht, ein Additionsprodukt von Toluol an BSD dar. Ein entsprechendes Additionsprodukt des Wasserstoffdonors bildet sich im Falle der Thermolyse einer benzolischen Lösung von BSD in Anwesenheit von Trimethylsilan (Molverhältnis BSD/Me₃SiH 1/1) unter drastischem Ausbeuterückgang der BSD-Thermolyseprodukte in fast 90%iger Ausbeute (Tab. 1):



Durch Addition des Wasserstoffdonors an BSD werden ersichtlicherweise keine für die Bildung von (IV) und (V) benötigten Wasserstoffatome gebildet. Sie entstehen demgegenüber mit der Bildung von (VII) und (VIII). Eine Wasserstoffbilanz bestätigt dies: Für die Bildung von (IV) und (V) durch Thermolyse von BSD in Toluol werden laut Tab. 1 insgesamt 48 + 3 = 51 Molprozent H-Atome benötigt. Andererseits ist mit der Bildung von (VII) und (VIII) eine Abgabe von 5 + 2 × 21 = 47 Molprozent H-Atome verbunden. Wasserstoffaufnahme und -abgabe stimmen mithin innerhalb der Messgenauigkeit überein.

Das als Nebenprodukt der BSD-Zersetzung gebildete, zunächst unerwartete Hydrazon (VIII) entsteht auch bei der Thermolyse von BSD in Benzalchlorid neben (I) - (V), Trimethylchlorsilan und einigen nicht identifizierten Nebenprodukten in hoher Ausbeute (Tab. 1):



Darüberhinaus führt die Zersetzung von BSD u.a. in Acetonitril und Kohlenstoff-tetrachlorid [2] zu Hydrazonen des Typs (VIII)*:

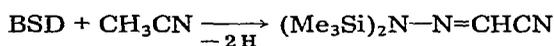


TABELLE 1

RELATIVE MOLPROZENTE DER DURCH THERMOLYSE VON BSD IN ANWESENHEIT VON WASSERSTOFFDONOREN BEI 100° GEBILDETEN PRODUKTE (Summe der wiedergegebenen Produkte 100 Mol%).

Reaktions- medien	Thermolyseprodukte (Mol%) neben Stickstoff							
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
C ₆ H ₆	11	17	30	26	16	—	—	— ^a
C ₆ H ₆ /Me ₃ SiH	3	8	^c	89	^c	—	—	— ^b
C ₆ H ₅ CH ₃	8	14	1	48	3	^c	5	21 ^b
C ₆ H ₅ CHCl ₂	1	2	^c	2	^c	—	—	17 ^{a,d}

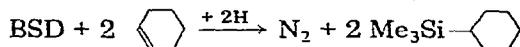
^aZusätzlich Bildung von Nebenprodukten. ^bKeine weiteren Nebenprodukten Mol% deshalb = Absolut%.

^cSpuren. ^dZusätzlich 78 Mol% Me₃SiCl.

* Auch Chloroform setzt sich offenbar mit BSD zu einem Hydrazon um [11].

Möglicherweise kann die Bildung von Hydrazonen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}<$ immer dann erfolgen, wenn BSD in Anwesenheit einer Verbindung mit dem Strukturelement $\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$ thermolysiert.

Neben Hydrazinen und Hydrazonen können sich bei der BSD-Thermolyse auch stickstofffreie Nebenprodukte bilden. So führt die BSD-Zersetzung in Cyclohexen (und entsprechendes gilt wohl für andere Olefine) u.a. zu einem Tetraorganylsilan in etwa 1-prozentiger Ausbeute.



Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeuten der BSD-Thermolyse-nebenprodukte

Die Ausbeuten der BSD-Thermolysenebenprodukte hängen von der Temperatur, bei der BSD thermolysiert wird, von der Menge des Wasserstoffdonors, in dessen Anwesenheit BSD zersetzt wird, und von der BSD-Konzentration im Reaktionsmedium ab. Als Beispiel sei die Thermolyse von BSD bei variabler Temperatur in Anwesenheit von Toluol besprochen. Mit steigender Thermolysetemperatur nehmen die Ausbeuten der Nebenprodukte (VI) - (VIII) zu, wenn man BSD in reinem Toluol zersetzt ((VI) bildet sich etwa ab 100°)*. Dies entspricht der Erwartung; denn mit steigender Temperatur wächst, wie bereits berichtet wurde [1], der Anteil der aus Radikalreaktionen hervorgehenden Produkte (IV) und (V).

Der Abbildung ist andererseits das auffallende Ergebnis zu entnehmen, dass die Ausbeute des Hydrazins (VII) ein Maximum durchläuft, wenn man die Konzentration von Toluol im BSD-Thermolysemedium sukzessive erhöht. Dabei liegt das Ausbeutemaximum bei einem Molverhältnis von BSD/Toluol von etwa 2/1. Die Ausbeute des Hydrazons steigt demgegenüber einheitlich an (das Hydrazin (VI) blieb in der Figur wegen seiner verschwindenden Ausbeute unter den Thermolysebedingungen (100°) unberücksichtigt).

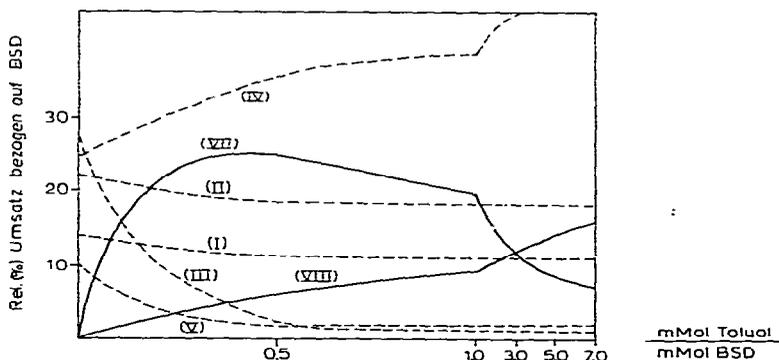
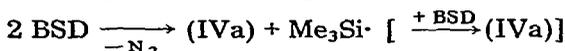


Fig. 1. Abhängigkeit der relativen Ausbeuten der BSD-Thermolyseprodukte (I) - (VIII) vom Toluolzusatz in Benzol bei 100° .

* Für den Ausbeutengang der Produkte (I)-(V) siehe Ref.1.

Diskussion der Ergebnisse

Wie an anderer Stelle bereits berichtet wurde [1, 3] bzw. noch berichtet wird [4], leitet u.a. folgende Radikalbildungsreaktion die BSD-Thermolyse ein:

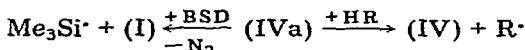


Hiernach entstehen aus zwei Molekülen BSD unter Stickstoffabspaltung das Hydrazyradikal (IVa) sowie ein Trimethylsilylradikal, welches sich an BSD unter Bildung von (IVa) addiert. Insgesamt gehen mithin 3 Moleküle BSD in Stickstoff und 2 Radikale (IVa) über.

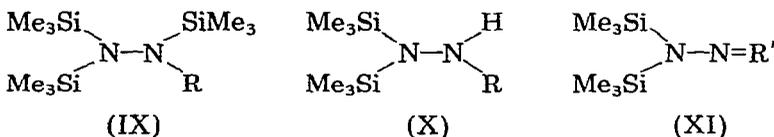
Die während der BSD-Thermolyse gebildeten "Trimethylsilylradikale" müssen sich nicht notwendigerweise an BSD addieren. So deutet die Bildung von Trimethylsilylcyclohexan im Zuge der Thermolyse von BSD in Cyclohexen auf eine Anlagerung des Silylradikals an das olefinische Doppelbindungssystem. Andererseits spricht die Bildung von Trimethylchlorsilan im Zuge der Thermolyse von BSD in Benzalchlorid (bzw. Tetrachlorkohlenstoff) für eine Cl-Abstraktion:



Das direkt oder durch Addition des Trimethylsilylradikals an BSD gebildete "Hydrazyradikal (IVa)" setzt sich nach unseren Ergebnissen u.a. mit BSD bzw. Wasserstoffdonoren HR zu den Hydrazinen (I) bzw. (IV) und den Radikalen $\text{Me}_3\text{Si}\cdot$ bzw. $\text{R}\cdot$ um:

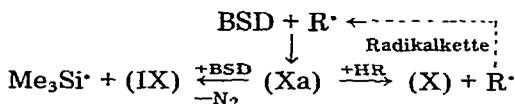


Es erhebt sich nun im Zusammenhang mit der Bildung der BSD-Thermolyse-nebenprodukte die Frage nach dem weiteren Schicksal der Radikale $\text{R}\cdot$. Nach dem oben Besprochenen ist bei der Thermolyse von BSD u.a. mit Nebenprodukten des Typs (IX)-(XI) zu rechnen ($\text{HR} = \text{H}_2\text{R}'$):



[(Xa): H entfällt]

Dabei spricht die Bildung von (IX) und (X) dafür, dass die BSD-Thermolyse u.a. über das "Hydrazyradikal (Xa)" als Zwischenprodukt verläuft. Die Radikale (Xa), die sich in einfacher Weise entsprechend (IVa) durch Addition von $\text{R}\cdot$ an das π -System des Azosilans entstehen können, setzen sich wohl ähnlich wie (IVa) mit BSD bzw. Wasserstoff-donoren HR zu den Hydrazinen (IX) und (X) um:



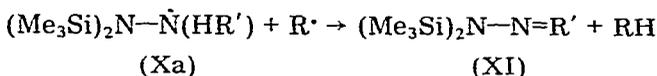
Im Zuge der hier wiedergegebenen Radikalkettenreaktion entsteht mit dem Bis(trimethylsilyl)-organylhydrazin (X) ein Additionsprodukt des Wasserstoffdonors HR an BSD. Auf dem erwähnten Wege könnte sich mithin das Produkt

(IV) der Thermolyse von BSD in Anwesenheit von Trimethylsilan und das Produkt (VI) der Thermolyse von BSD in Toluol bilden. Der Ablauf der Radikalkette ist aufgrund der Tatsache, dass die Addition von Wasserstoffdonoren an andere Azoverbindungen (z.B. die Addition von Toluol an Azodicarbonsäureester [5] oder Azobenzol [6]) auf entsprechendem Wege erfolgt, wahrscheinlich.

Ersichtlicherweise verläuft die einmal "angeworfene" und zu (X) führende Radikalkette unabhängig von der oben erwähnten, für die "eigentliche" BSD-Thermolyse wichtigen Startreaktion: $3 \text{ BSD} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ (IVa)}$. Demzufolge lässt sich die Bildung der Produkte (I) - (V) mehr oder weniger unterdrücken, sofern die Bildungsgeschwindigkeit von (X) entsprechend gross ist. Ein Beispiel bietet die Zersetzung von BSD in Anwesenheit von Trimethylsilan, die in hohen Ausbeuten zur Additionsverbindung (IV) führt. Offenbar erfolgt mithin die Wasserstoffübertragung von Me_3SiH auf $(\text{Xa}) = (\text{IVa})$ sehr rasch. Trimethylsilan vermag dabei seinen Wasserstoff rascher als Toluol auf Hydrazylradikale zu übertragen. Dies folgt aus der Thermolyse von BSD in Anwesenheit äquimolarer Mengen an Trimethylsilan und Toluol, die bevorzugt unter Verbrauch von Me_3SiH abläuft.

Nach den oben wiedergegebenen Gleichungen entsteht Tris(trimethylsilyl)organylhydrazin (IX) ebenfalls über eine Radikalkette. Das für die Bildung von (X) Besprochene gilt mithin auch für die Bildung von (IX), falls der angenommene, mit den bisherigen Experimentalbefunden vereinbare Bildungsmechanismus zutrifft. Sicher entsteht (IX) nicht auf dem ebenfalls denkbaren Weg einer Vereinigung der Radikale (IVa) und $\cdot\text{R}$, da ansonsten auch die aus einer Vereinigung von (Xa) und $\cdot\text{R}$ hervorgehende, nicht aufgefundene Verbindung Bis(trimethylsilyl)-bis(benzyl)hydrazin als Nebenprodukt der BSD-Thermolyse in Toluol zu erwarten wäre.

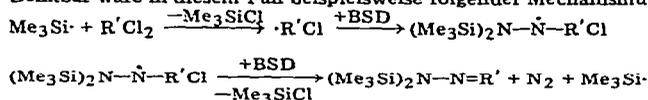
Entsprechend (IX) und (X) könnte auch die Bildung des Bis(trimethylsilyl)hydrazins (XI) vom Radikal (Xa) ausgehen, falls letzteres ein Wasserstoffatom an geeignete, während der BSD-Thermolyse entstehende, Radikale (z.B. $\text{R}\cdot$) abzugeben vermag ($\text{HR}' = \text{R}$):



Dieser noch hypothetische Bildungsweg für (XI) steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der BSD-Thermolyse in Benzol/Toluol-Lösungsmittelgemischen (Fig. 1). Da mit steigender Konzentration von Toluol in Benzol die Bildungsgeschwindigkeit und mithin die Stationärkonzentration der Benzylradikale sowie der Radikale (Xa) wächst ($\text{R}\cdot = \text{HR} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), kommt die Reaktion des Radikals (Xa) mit $\text{R}\cdot$ zunehmend zum Zuge.

Die Bildung von (XI) dürfte allerdings nicht in jedem Fall nach den wiedergegebenen Gleichungen erfolgen. Beispielsweise sprechen Art und Ausbeute der bei der Zersetzung von BSD in Benzalchlorid bzw. Tetrachlorkohlenstoff entstehenden Produkte gegen den besprochenen Mechanismus der Hydrazonbildung*.

* Denkbar wäre in diesem Fall beispielsweise folgender Mechanismus ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, $\text{CCl}_4 = \text{R}'\text{Cl}_2$):



Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Wasser durchgeführt. Die Darstellung von BSD erfolgte nach Ref. 7.

Isolierung der Nebenprodukte der Thermolyse von BSD in Toluol

Eine Lösung von 164 mMol (28.5 g) BSD in 165 ml (143 g) Toluol wurde 1 Stde. bei 150° im evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr thermolysiert. Dabei entwickelten sich 54 mMol Stickstoff (33% bezogen auf eingesetztes BSD). Die fraktionierende Destillation des Thermolysats lieferte die in Tabelle 2 nach Produkten aufgeschlüsselten Hauptfraktionen (die mMol-Mengen der Produkte wurden aus dem Gesamtgewicht der Fraktionen unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse der ¹H-NMR-Protonensignale berechnet).

TABELLE 2

Fraktion	Siede- bereich	Gesamt- gewicht (g)	Produkte (mMol)								Toluol
			(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	
A	bis 108° 4 mm	152	—	—	2.6	43.7	8.0	—	—	—	+
B	bis 124° 4 mm	12	5.7	14.2	—	—	—	1.6	—	14.6	—
C	Rückstand	1	—	—	—	—	—	—	2.6	0.8	—

Zur Isolierung und Identifizierung der Produkte (I) - (V) (Fraktionen A und B) siehe Ref. 1. Zur Isolierung der Produkte (VI) und (VIII) wurde die Fraktion B 12 Stdn. auf 220° erhitzt (um gebildetes (II) in Stickstoff und (V) zu verwandeln [8]). Die anschließende Destillation lieferte im Siedebereich bis 108°/4 mm 28.4 mMol (V) (entsprechend 14.2 mMol (II) vor der Thermolyse). Aus dem Destillationsrückstand des Thermolysats der Fraktion B bzw. aus der Fraktion C wurden die Produkte (VI) - (VIII) gaschromatographisch abgetrennt und durch massen-, IR- sowie ¹H-NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben [9] identifiziert (Tabelle 3).

Thermolyse von BSD in Anwesenheit von Wasserstoffdonoren unter variablen Bedingungen

Lösungen von BSD in Toluol bzw. Benzol/Toluol-Gemischen sowie Acetonitril wurden 72 Stdn., Lösungen von BSD in Me₃SiH-haltigem Benzol (Molverh.

TABELLE 3

Nr.	Sdp. (°C/HV)	¹ H-NMR, iTMS, Pentan [Hz] (Signalflächenverhältnis)			Formel	Analyse Gef. (Ber.)(%)		
						C	H	N
(VI)	59-63	-10.5 (18)		-241 (2)	C ₁₃ H ₂₆ N ₂ Si ₂	58.49 (58.58)	9.40 (9.78)	10.30 (10.51)
(VII)	80-85	-5.4 (18)	-8.4 (9)	-241 (2)	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ Si ₃	57.35 (56.83)	9.93 (10.12)	8.24 (8.27)
(VIII)	68-70	-14.4 (18)		-471 (1)	C ₁₃ N ₂₄ N ₂ Si ₂	58.64 (59.02)	9.29 (9.15)	10.46 (10.59)

BSD/Me₃SiH 1/1) wurden 20 Min. und Lösungen von BSD in Benzalchlorid wurden 1 Stde. in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Röhrchen bei variablen Temperaturen thermolysiert. (Zur Thermolyse von BSD in Tetrachlorkohlenstoff siehe Ref. 2.) Anschließend wurde die gebildeten Thermolysate zur Ermittlung des prozentualen, zu (I) - (VIII) (bzw. Me₃SiCl) führende Umsatzes ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, dann weitere 24 Stdn. auf 200° erhitzt (um gebildetes (II) in Stickstoff und (V) zu verwandeln [8]) und nochmals ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Zur Sicherung des Molverhältnisses der entstandenen Produkte (I), (III), (IV), (VI), (VII) und (VIII) wurden von den Thermolysaten der BSD/Toluol-Reaktionen Gaschromatogramme angefertigt (Tab. 4).

Die Untersuchungsergebnisse der Umsetzungen in Me₃SiH-haltigem Benzol und in Benzalchlorid sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Thermolyse von BSD in Acetonitril führt zu tiefblauen Reaktionsgemischen. Das "blaue" Reaktionsprodukt (möglicherweise eine Azoverbindung) konnte bisher nicht identifiziert werden. Zur Isolierung des Hydrazons (Me₃Si)₂N-N=CHCN wurde die Thermolyse von BSD in Acetonitril im präparativen Massstab durchgeführt. Durch fraktionierende Destillation des hierbei gebildeten Thermolysats erhält man bei 85° im Hochvak. eine Fraktion, die nach Umkristallisieren aus Pentan das farblose Hydrazon liefert. (Gef.: C, 43.25; H, 8.43; N, 19.05. C₈H₁₉N₃Si₂, ber.: C, 45.02; H, 8.97; N, 19.69%.)

Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Trimethylsilyl-Protonensignale des Hydrazons bei δ +0.8 Hz in Benzol bzw. δ -15.8 Hz in Pentan, i.TMS. Das IR-Spektrum liefert bei 2260 cm⁻¹ und 1540 cm⁻¹ intensive Banden der C≡N und C=N-Valenzschwingungen.

Thermolyse von BSD in Cyclohexen [12]

Eine Lösung von 300 mMol (52.1 g) BSD in 2000 ml Cyclohexen wurde in mehreren evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohren 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Abdestillieren des Cyclohexens wurde der Thermolyserückstand

TABELLE 4

RELATIVE AUSBEUTEN DER BSD-THERMOLYSEPRODUKTE (I) - (VIII) BEI VARIABLEN THERMOLYSEBEDINGUNGEN (die rel. Umsatzprozente beziehen sich jeweils auf die Bildung der Produkte (I) - (VIII) = 100%. Da bei höheren Toluolkonz. ausser (I) - (VIII) keine weiteren Produkte entstehen, stellen die Umsatzprozente unter diesen Bedingungen Absolutwerte dar).

Reaktions- temperatur (°C)	Lsm. ^a	Mol T Mol BSD	Thermolyseprodukte (rel. Umsatzprozente)							
			(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
50	T	16	34	12	2	35	2	—	4	11
75	T	16	21	15	1	45	2	—	4	12
100	T	16	11	18	1	49	2	—	4	12
150	T	16	3	19	1	52	3	2	6	14
100	B	0.0	14	22	29	25	10	—	—	—
100	B/T	0.3	12	18	7	32	3	—	24	4
100	B/T	0.5	11	19	2	35	2	—	25	6
100	B/T	1.0	11	19	1	39	2	—	19	9
100	B/T	2.0	11	18	1	43	2	—	14	11
100	B/T	3.2	11	18	1	45	2	—	11	12
100	B/T	6.7	11	18	1	47	2	—	7	14
100	T	16.0	11	18	1	49	2	—	4	12

^aB = Benzol; T = Toluol.

mehrere Stdn. mit 2 N Salzsäure unter Rückfluss gekocht (um gebildete Silylstickstoffverbindungen wie (III) und (IV) zu hydrolysieren). Die nach Zugabe von Äther zum Hydrolysat gebildete und abgetrennte Ätherphase, die nur Hexamethyldisiloxan und Trimethylsilylcyclohexan neben wenig (I) enthält, wurde anschliessend gaschromatographisch aufgetrennt. Man erhält etwa 6 mMol (0.9 g) Trimethylsilylcyclohexan [10]. (Gef.: C, 68.41; H, 12.50. $C_9H_{20}Si$, ber.: C, 69.14; H, 12.96%.)

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 239.
- 2 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3989.
- 3 N. Wiberg, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 382.
- 4 N. Wiberg, W. Uhlenbrock und W. Baumeister, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 259.
- 5 P.F. Holt und B.P. Hughes, *J. Chem. Soc.*, (1954) 764.
- 6 C. Rüchardt, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 845.
- 7 N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 661.
- 8 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 47.
- 9 N. Wiberg und W. Schneid, unveröffentlicht.
- 10 M. Kanzashi und M. Takakusa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27 (1954) 441.
- 11 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, unveröffentlicht.
- 12 In Zusammenarbeit mit W. Häring.