

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS VERHALTEN VON ORGANOZINNVERBINDUNGEN GEGENÜBER FLÜSSIGEM SCHWEFELDIOXID

IV*. REAKTIONEN VON ALKENYLSTANNANEN MIT FLÜSSIGEM SO₂

UDO KUNZE, EKKEHARD LINDNER und JOHNSON KOOLA

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Dezember 1972)

SUMMARY

The behaviour of alkenyltin compounds toward liquid SO₂ under different conditions is investigated in this paper. Tetravinyltin gives a monosulfinate at low temperatures and a disulfinate at and above room temperature according to eqns. (1) and (2), respectively. Tetraallyltin always forms the unstable disulfinate which in the course of time decomposes into a polymeric product of composition (C₃H₅)₂Sn · 1.5 SO₂ according to eqn. (3). The trialkenyltin chlorides, R₃SnCl (R = vinyl, allyl) at room temperature take up 1 and 2 moles of SO₂, respectively, forming the corresponding insertion products R₂(RSO₂)SnCl [R = vinyl, eqn. (7)] and R(RSO₂)₂SnCl [R = allyl, eqn. (8)]. Divinyltin dichloride does not react with liquid SO₂ even at a temperature as high as 70°. Alkenyltin sulfinate are also obtained by metathetical reactions between alkenyltin chlorides and sodium sulfinate [eqns. (11) and (12)]. The IR and Raman spectra of the newly prepared compounds are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wird das Verhalten von Alkenylzinnverbindungen gegenüber flüssigem SO₂ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Tetravinylzinn liefert bei tiefen Temperaturen nach Gl. (1) ein Monosulfinat, während bei und über Raumtemperatur gemäss Gl. (2) das Disulfinat entsteht. Tetraallylzinn ergibt stets das instabile Disulfinat, das gemäss Gl. (3) nach einiger Zeit in ein polymeres Produkt der Zusammensetzung (C₃H₅)₂Sn · 1.5 SO₂ übergeht. Die Trialkenylzinnchloride, R₃SnCl (R = Vinyl, Allyl) nehmen bei Zimmertemperatur 1 bzw. 2 Mol SO₂ unter Bildung der Insertionsprodukte R₂(RSO₂)SnCl [R = Vinyl, Gl. (7)] bzw. R(RSO₂)₂SnCl [R = Allyl, Gl. (8)] auf. Divinylzinndichlorid reagiert dagegen selbst bei 70° nicht mit flüssigem SO₂. Alkenylzinnsulfinate lassen sich auch durch doppelte Umsetzung von Alkenylzinnchloriden mit Natriumsulfinate gemäss Gl. (11) und (12) darstellen. Die IR- und Ramanspektren der neu dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

* Für III. Mitteilung siehe Ref. 1.

EINLEITUNG

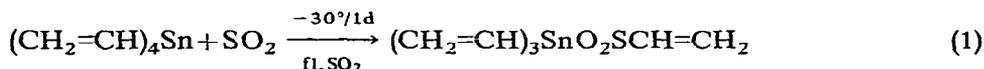
Unsere bisherigen Untersuchungen über das Verhalten von Organozinnverbindungen gegenüber flüssigem SO_2 bei verschiedenen Reaktionsbedingungen¹⁻³ beschränken sich auf Alkyl- und Arylstannane. Die Tetraalkylstannane ergeben bei niedrigen Temperaturen Monosulfinate, $\text{R}_3\text{SnO}_2\text{SR}$, und Disulfinate, $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SR})_2$, (SO_2 -Insertion²), während bei höheren Temperaturen die Alkylzinnulfate, $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{SO}_4$ bzw. R_2SnSO_4 , entstehen (SO_2 -Disproportionierung¹). Mit wasserhaltigem SO_2 erhält man darüber hinaus in einigen Fällen Dialkylzinnulfate, R_2SnSO_3 . Tetraarylstannane liefern dagegen unabhängig von den Reaktionsbedingungen stets Disulfinate³. Von den Organozinnhalogeniden gehen nur die aromatischen Derivate eine Reaktion mit SO_2 ein³.

Über das Verhalten von Alkenylzinnverbindungen ist dagegen relativ wenig bekannt. So berichten Fong und Kitching⁴ über die SO_2 -Einschiebung in Organozinnverbindungen mit einem ungesättigten Rest, während Sechser⁵ die Reaktion von Tetravinylzinn mit SO_2 beschreibt. Wegen ihrer Mittelstellung zwischen aliphatischen und aromatischen Stannanen sind die Alkenylzinnverbindungen von besonderem Interesse. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit dem Verhalten von Tetravinyl- und Tetraallylzinn sowie einiger Halogenderivate gegenüber flüssigem SO_2 .

RESULTATE UND DISKUSSION

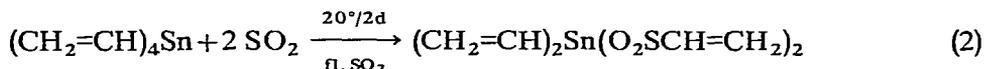
(1) Reaktionen von Tetraalkenylstannanen mit flüssigem SO_2

In Übereinstimmung mit einer früheren Arbeit⁵ beobachteten wir, dass Tetravinylzinn mit flüssigem SO_2 bei tiefen Temperaturen gemäss Gl. (1) ein Mol SO_2 aufnimmt:



Es entsteht das Trivinylzinn-äthensulfinat, $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SnO}_2\text{SCH}=\text{CH}_2$, in 40%iger Ausbeute. Diese kann auf 90% erhöht werden, wenn man die Reaktionszeit auf sieben Tage ausdehnt. Die Verbindung stellt ein farbloses, kristallines Produkt vom Schmp. 55–56° (Lit.⁵: 53–54°) dar und löst sich in den üblichen organischen Solventien.

Bei Raumtemperatur erfolgt dagegen die Einschiebung von 2 Mol SO_2 unter Bildung des Divinylzinn-bis(äthensulfinate), $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}=\text{CH}_2)_2$, in 95%iger Ausbeute:



Das Löslichkeitsverhalten von $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{SCH}=\text{CH}_2)_2$ ist demjenigen des Monosulfinate ähnlich. Die Verbindung schmilzt nicht scharf, sondern wird bei 110° wachstartig und zersetzt sich über 140°.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40–60° zeigt keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Bei noch höheren Temperaturen erfolgt Zersetzung, so dass keine charakteristischen Produkte mehr isoliert werden können.

Völlig anders verhält sich Tetraallylzinn gegenüber flüssigem SO_2 . So erfolgt

Diarylzinn-dichloride unterschiedlich verhalten. So nimmt $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ gemäss Gl. (5) zwei Mol SO_2 auf:

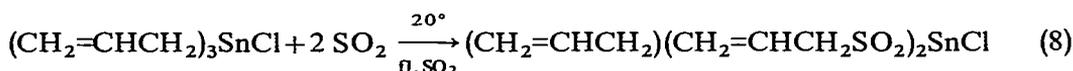
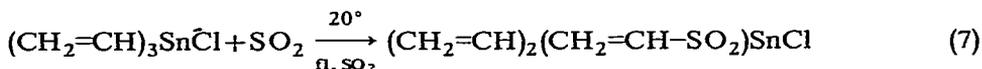


Dass die SO_2 -Einschiebung in die Sn-C-Bindung und nicht in die Sn-Cl-Bindung erfolgt, wurde durch die direkte Synthese von $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{SnCl}_2$ nach Gl. (6) bewiesen:



Diphenylzinn-dichlorid ergibt dagegen unter ähnlichen Bedingungen stets ein Gemisch aus Mono- und Diinsertionsprodukt.

Die Untersuchungen an Alkenylzinnchloriden zeigen nun, dass Trivinyl- und Triallylzinnchlorid schon bei Raumtemperatur 1 bzw. 2 Mol SO_2 aufnehmen:



Trivinylzinnchlorid reagiert auch bei erhöhter Temperatur mit nur 1 Mol SO_2 , während sich Divinylzinn-dichlorid überhaupt nicht mit flüssigem SO_2 umsetzt.

Die neu dargestellten Vinyl- und Allylverbindungen besitzen ähnliche Eigenschaften wie die halogenfreien Alkenylzinn-sulfinate, erweichen bei 85° bzw. 110° und zersetzen sich oberhalb 130° bzw. 125° .

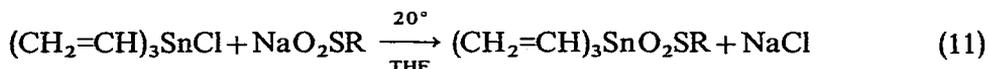
Das auffälligste Ergebnis dieser Reaktionen ist, dass bei den Trialkenylzinn-halogeniden nur eine SO_2 -Einschiebung, aber keine Disproportionierung beobachtet wurde. Dies ist vermutlich auf die grössere Löslichkeit der Dialkenylzinn-sulfinate zurückzuführen. Auch im Falle der Triarylzinnchloride entsteht wahrscheinlich zunächst das Monoinsertions-Produkt, $\text{R}_2(\text{RSO}_2)\text{SnCl}$ ($\text{R}=\text{Arylrest}$). Infolge der extrem geringen Löslichkeit der Diarylzinn-disulfinate in SO_2 verschiebt sich aber das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Disulfinats³:



($\text{R}=\text{Arylrest}$)

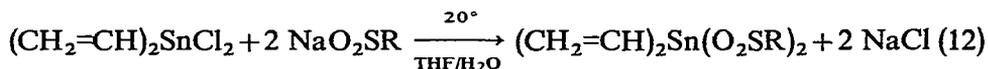
(3) Umsetzung von Alkenylzinnchloriden mit Natrium-sulfinate

Zur Ergänzung der SO_2 -Einschiebungsreaktionen setzten wir auch einige Alkenylzinnchloride mit Natrium-organosulfinate um. So bilden sich bei der Einwirkung von Trivinylzinnchlorid auf Natrium-*p*-toluol- oder -benzolsulfinate bei 20° in THF in mässiger Ausbeute die schwerlöslichen Komplexe Trivinylzinn-*p*-toluolsulfinate und Trivinylzinn-benzolsulfinate vom Schmp. $225\text{--}226^\circ$ bzw. $219\text{--}220^\circ$ (unter Zersetzung):



($\text{R}=\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5$)

Die entsprechenden Divinylzinn-disulfinate erhält man durch Umsetzung einer THF-Lösung von Divinylzinnchlorid mit einer wässrigen THF-Lösung des jeweiligen Natriumsulfins:



Mit NaO₂SC₆H₄CH₃-*p* ist die Reaktion schon nach 10 Min, mit NaO₂SC₆H₅ dagegen erst nach 3–4 Stdn. beendet.

Die Divinylzinn-diarensulfinate sind ausgesprochen schwerlöslich und schmelzen bei 218–220° (R = *p*-CH₃C₆H₄) bzw. 226–227° (R = C₆H₅) unter Zersetzung.

(4) IR- und Ramanspektren

(a) Vinylzinnverbindungen

Als Grundlage für die Interpretation der IR- und Ramanspektren der Trivinylzinn-organosulfinate, Divinylzinn-bis(organosulfinate) und des Divinyl(äthensulfinato)-zinnchlorids dienen die Schwingungsspektren von Tetravinylzinn, Trivinylzinnchlorid und Divinylzinn-dichlorid. Dabei wurde auch auf frühere Arbeiten^{8,9} zurückgegriffen. Die bereits bekannten Ergebnisse wurden durch eigene Messungen, vor allem der Raman- und langwelligen Infrarotspektren, ergänzt. Einige charakteristische IR- und Ramandaten dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tetravinylzinn und Vinylzinnchloride. Die C=C-Valenzschwingungen erscheinen alle relativ lagekonstant zwischen 1570–1580 cm⁻¹. Auffallend ist, dass im Sn-C-Valenzschwingungsbereich jeweils mehr Absorptionen auftreten, als theoretisch aufgrund der Symmetrieverhältnisse zu erwarten sind. Man beobachtet allgemein drei Banden im ν(Sn-C)-Bereich mit wechselnder Intensität, die teils im IR-, teils im Ramanspektrum erscheinen, und zwar entspricht der schwächsten Absorption im IR-Spektrum die stärkste Bande im Ramanspektrum. Die Sn-Cl-Absorptionen erscheinen im IR-Spektrum zum Teil recht intensiv bei 50–370 cm⁻¹.

Lässt sich dieser Befund bei Tetravinylzinn und Trivinylzinnchlorid noch auf eine Symmetrierniedrigung (*T_d* → *D_{2d}* oder *C_{2v}* bzw. *C_{3v}* → *C_s*) zurückführen, so versagt diese Erklärung indessen bei Divinylzinn-dichlorid, wo in jedem Falle höchstens zwei Banden auftreten dürften. Eine Deformationsschwingung des Vinylrestes erscheint ausgeschlossen; zumindest beobachtet man in einfachen Vinylverbindungen, wie z.B. Acrylnitril, keine Absorption an dieser Stelle. Vermutlich liegt jedoch in allen drei Fällen eine starke Verzerrung des Moleküls vor. Ob eine solche sterische Hinderung auf *p_π-d_π*-Wechselwirkung zwischen dem Vinylrest und dem Zinnatom zurückzuführen ist, kann zur Zeit nicht entschieden werden. Über die Frage von *π*-Wechselwirkungen zwischen einer Vinylgruppe und Zinn werden in der Literatur^{9–11} widersprüchliche Ansichten vertreten, so dass eine Klärung des Problems noch offensteht.

Trivinyl- und Divinylzinn-sulfinate. In den IR-Spektren der Trivinyl- und Divinylzinnsulfinate beobachtet man zwischen 940 und 980 cm⁻¹ sehr intensive, breite, meist unaufgelöste Banden, die der asymmetrischen und symmetrischen SO₂-Valenzschwingung entsprechen. Soweit sich diese im Ramanspektrum zuordnen

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR-FREQUENZEN (in cm⁻¹) VON TETRAALLYLZINN, DIALLYLZINN-BIS(n-PROP-2-EN-SULFINAT) UND ALLYL-BIS(n-PROP-2-EN-SULFINATO)-ZINNCHLORID

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_{\text{as+s}}(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{Sn}-\text{C})$	$\nu(\text{Sn}-\text{Cl})$
(CH ₂ =CH-CH ₂) ₄ Sn	1627 sst ^a		490 m-st ^a	
(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂ Sn(O ₂ SCH ₂ -CH=CH ₂) ₂	1638 m ^b	962 sst ^b	453 m ^c	
(CH ₂ =CH-CH ₂)(CH ₂ =CH-CH ₂ SO ₂) ₂ SnCl	1643 s ^b	960 st ^b	453 m ^c	325 ss ^c

^a Film. ^b Fest/KBr. ^c Lösungsmittel Benzol.

lassen, treten sie als ausserordentlich schwache Banden auf. Wie aus der Lage und Frequenzdifferenz¹² der SO₂-Valenzschwingungen hervorgeht, liegen in allen Fällen Sulfinato-O,O'-Komplexe vor, wobei die RSO₂⁻-Gruppen wahrscheinlich intermolekular an das Zinn geknüpft sind.

Im Sn-C-Valenzschwingungsbereich trifft man auf analoge Verhältnisse wie in den oben diskutierten Vinylzinnchloriden bzw. Tetravinylzinn. Es treten je nach Art der Verbindung 2-3 Absorptionen unterschiedlicher Intensität auf, wobei die intensivste Bande des Ramanspektrums bei 510-520 cm⁻¹ erscheint.

Das Zinnatom ist in den Trivinyl- und Divinylzinn-sulfinaten sicherlich genau wie in den vergleichbaren aliphatischen und aromatischen Derivaten fünffach bzw. sechsfach koordiniert, eine planare bzw. lineare Anordnung des Alkenylzinn-Restes ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach ausgeschlossen. Ähnliche Überlegungen wurden bereits früher für Vinylzinn-carboxylate⁹ angestellt.

Die Schwingungsspektren des Divinyl(äthensulfinato)-zinnchlorids sind mit denen der Divinylzinn-disulfinate vergleichbar, aber zu uncharakteristisch, um eine Aussage über die Struktur machen zu können.

(b) Allylzinnverbindungen

Die Zuordnung der Frequenzen im IR-Spektrum der neu dargestellten Verbindungen (C₃H₅)₂Sn(O₂SC₃H₅)₂ und C₃H₅(C₃H₅SO₂)₂SnCl (vgl. Tabelle 2) basiert auf dem bereits bekannten Spektrum des Tetraallylzinns^{13,14} [$\nu(\text{C}=\text{C})=1627 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Sn}-\text{C})=490 \text{ cm}^{-1}$, Film]. Die Schwingungsspektren der Allylzinnverbindungen sind im $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ -Bereich wesentlich überschaubarer als diejenigen der Vinyl-derivate. Man beobachtet in allen drei Verbindungen nur eine IR-aktive Absorption, die bei den Allylzinnsulfinaten relativ langwellig verschoben erscheint. Es liegt also offenbar eine reguläre Geometrie vor. Für die Bindungsverhältnisse des Sulfinato-Liganden gelten die gleichen Überlegungen wie für die analogen Vinylzinn-sulfinate.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Reaktionen in flüssigem SO₂ werden in dickwandigen Einschlussrohren (2 mm) von ca. 50 ml Inhalt durchgeführt. Wasserfreies SO₂ erhält man durch Trocknen des Gases mit konz. Schwefelsäure und P₄O₁₀. Die Umsetzungen von Natriumsulfinaten mit Trivinylzinnchlorid erfolgen in wasserfreiem, mit Divinylzinn-dichlorid dagegen in wässrigem THF.

Tetravinylzinn ist im Handel erhältlich. Tetraallylzinn¹⁵, Trivinylzinnchlorid¹⁶, Divinylzinnchlorid¹⁶ und Triallylzinnchlorid¹⁷ wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

(1) *Reaktionen von Tetraalkenylstannanen mit flüssigem SO₂*

Allgemeine Vorschrift

2–3 g (10–15 mMol) des betr. Tetraalkenylstannans werden mit 15–20 ml flüssigem SO₂ unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt. Nach beendeter Reaktion dampft man das überschüssige SO₂ ab, nimmt die Reaktionsprodukte mit Petroläther auf und filtriert vom unlöslichen Rückstand.

(a) *Reaktionen bei –30°*

Trivinylzinn-äthensulfinat. Die Verbindung wird zur Reinigung in heissem Toluol gelöst, vom Rückstand abfiltriert und aus dem Filtrat mit Petroläther wieder ausgefällt.

(1) Reaktionszeit 1 Tag: Ausb. 40%. (Gef.: C, 33.17; H, 4.50; S, 10.88. C₈H₁₂O₂SSn ber.: C, 33.04; H, 4.16; S, 11.02%.)

(2) Reaktionszeit 7 Tage: Ausb. 90%. (Gef.: C, 33.66; H, 5.27%.)

Diallylzinn-bis(n-prop-2-en-sulfinat). (1) Reaktion mit flüssigem SO₂: 2.83 g (10.0 mMol) (C₃H₅)₄Sn werden einen Tag mit flüssigem SO₂ umgesetzt. Es entsteht in quant. Ausb. (C₃H₅)₂Sn(O₂SC₃H₅)₂. Infolge der leichten Zersetzlichkeit konnte die Verbindung nicht weiter gereinigt werden. (Gef.: C, 35.88; H, 4.19; S, 13.01. C₁₂H₂₀O₄S₂Sn ber.: C, 35.06; H, 4.90; S, 15.60%.) Bei längerem Stehenlassen zersetzt sich das Disulfinat zu einem Produkt der Zusammensetzung (C₃H₅)₂Sn · 1.5 SO₂. (Gef.: C, 24.98; H, 3.75; S, 16.28. C₆H₁₀O₃S_{1.5}Sn ber.: C, 24.29; H, 3.39; S, 16.20%.)

(2) Reaktion mit gasförmigem SO₂: Gasförmiges SO₂ wurde zwei Stunden bei –10° in Tetraallylzinn eingeleitet. Man nimmt das Produkt in Petroläther auf und filtriert. Die Analyse des im Hochvak. getrockneten Produkts ergibt ebenfalls die Zusammensetzung (C₃H₅)₂Sn · 1.5 SO₂.

(b) *Reaktion bei +20°*

Divinylzinn-bis(äthensulfinat). 2.23 g (10.0 mMol) Tetravinylzinn werden zwei Tage mit flüssigem SO₂ umgesetzt; Ausb. 95%. (Gef.: C, 27.47; H, 3.57; S, 18.09. C₈H₁₂O₄S₂Sn ber.: C, 27.07; H, 3.41; S, 18.48%.)

(c) *Reaktion bei +60°*

Divinylzinn-bis(äthensulfinat). (Gef.: C, 26.76; H, 3.35%.)

(2) *Reaktionen von Trialkenylzinnchloriden mit flüssigem SO₂*

2–3 g (10–15 mMol) des betr. Trialkenylzinnchlorids werden wie unter (1) beschrieben mit flüssigem SO₂ umgesetzt.

Divinyl(äthensulfinato)-zinnchlorid. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung in heissem Toluol gelöst, vom Rückstand abfiltriert und aus dem Filtrat mit Petroläther wieder ausgefällt. (Gef.: C, 23.89; H, 3.18; S, 9.95; Cl, 11.57. C₆H₉ClO₂SSn ber.: C, 24.07; H, 3.03; S, 10.70; Cl, 11.84%.)

Allyl-bis(n-prop-2-en-sulfinato)-zinnchlorid. (Gef.: C, 26.88; H, 3.68; S, 15.56; Cl, 8.42. C₉H₁₅ClO₄S₂Sn ber.: C, 26.63; H, 3.70; S, 15.81; Cl, 8.74%.)

(3) *Reaktionen von Vinylzinnchloriden mit Natriumsulfinaten**Allgemeine Vorschrift*

1–2 g (5–10 mMol) Trivinylzinnchlorid werden in THF gelöst und mit einem geringen Überschuss von Natrium-organosulfinat bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Rückstand wird filtriert (G3), gründlich mit Wasser und dann mit Äther gewaschen und über P₄O₁₀ getrocknet.

Die Umsetzung von Divinylzinn-dichlorid mit Natriumsulfinaten in wässrigem THF wird folgendermassen durchgeführt: Man löst die berechnete Menge Natriumsulfinat in der minimalen Menge Wasser und gibt diese Mischung zu der Lösung des Chlorids in THF. Nach beendeter Reaktion wird der Rückstand filtriert (G3), gründlich mit Wasser und Äther gewaschen und über P₄O₁₀ getrocknet.

Trivinylzinn-p-toluolsulfinat. Ausb. 40%. (Gef.: C, 43.29; H, 4.06; S, 9.63. C₁₃H₁₆O₂SSn ber.: C, 43.97; H, 4.54; S, 9.03%.)

Trivinylzinn-benzolsulfinat. Ausb. 15%. (Gef.: C, 42.58; H, 4.30; S, 9.21. C₁₂H₁₄O₂SSn ber.: C, 42.26; H, 4.14; S, 9.40%.)

Divinylzinn-bis(p-toluolsulfinat). Ausb. quantitativ. (Gef.: C, 45.24; H, 4.57; S, 13.48. C₁₈H₂₀O₄S₂Sn ber.: C, 44.75; H, 4.17; S, 13.27%.)

Divinylzinn-bis(benzolsulfinat). Ausb. 75%. (Gef.: C, 42.76; H, 4.07; S, 13.62. C₁₆H₁₆O₄S₂Sn ber.: C, 42.23; H, 3.54; S, 14.10%.)

(4) *IR- und Ramanspektren*

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12-Gitterspektrographen vermessen. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit einem Spektrometer der Firma Coderg, Modell PH 1, mit Spectra Physics Helium-Neon-Laser.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die grosszügige finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Unser Dank gilt ferner dem Katholischen Akademischen Ausländer-Dienst für die Gewährung eines Stipendiums an J. K.

LITERATUR

- 1 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 267.
- 2 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 51.
- 3 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 327.
- 4 C. W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95; *ibid.*, 22 (1970) 107.
- 5 L. Sechser, Dissertation, Universität Würzburg, 1967.
- 6 K. Kawakami und H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1502.
- 7 V. Peruzzo, G. Plazzogna und G. Tagliavini, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 121.
- 8 H. D. Kaesz und F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 360.
- 9 V. Peruzzo, G. Plazzogna und G. Tagliavini, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 347.
- 10 H. H. Huang, K. M. Hui und K. K. Chiu, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 515.
- 11 H. C. Clark und R. C. Poller, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 2670.
- 12 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 315.
- 13 Yu. P. Egorov und G. G. Kirei, *J. Gen. Chem. USSR*, 34 (1964) 3663.
- 14 W. T. Schwarz Jr. und H. W. Post, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 357.
- 15 K. V. Vijayaraghavan, *J. Ind. Chem. Soc.*, 22 (1945) 135.
- 16 D. Seyferth und F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 515.
- 17 M. Fishwick und M. G. H. Wallbridge, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 69.