Journal of Organometallic Chemistry, 90 (1975) 291–298 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

# DIMETHYLDICHLOROANTIMON-AZID UND -CYANAT

H.G. NADLER und K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland) (Eingegangen den 27. November 1974)

### Summary

Dimethyldichloroantimony azide and cyanate, prepared by the reaction of  $Me_2SbCl_3$  with  $NaN_3$  and AgNCO, respectively, form as shown by mass, IR and Raman spectroscopic data dimeric compounds of the type  $Me_2Cl_2Sb(X)_2SbCl_2$ - $Me_2$  (X = N<sub>3</sub>, NCO), bridged by the  $\alpha$ -N-atoms of the N<sub>3</sub>-groups or by the N-atoms of the NCO groups, respectively.

## Zusammenfassung

Die aus Me<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub> und NaN<sub>3</sub> bzw. AgNCO zugänglichen Verbindungen, Dimethyldichloroantimon-azid und -cyanat, bilden nach den Massenspektren und den IR- und Raman-Spektren dimere, über die  $\alpha$ -N-Atome der Azidogruppen bzw. über die N-Atome der Cyanatogruppen verbrückte Moleküle des Typs Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Sb(X)<sub>2</sub>SbCl<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> mit X = N<sub>3</sub>, NCO.

# I. Darstellung und Eigenschaften von [Cl<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SbN<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und [Cl<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>SbNCO]<sub>2</sub>

Dimeres, über die  $\alpha$ -N-Atome der Azidogruppen verbrücktes Tetrachlorantimonazid [Cl<sub>3</sub>SbN<sub>3</sub>]<sub>2</sub> entsteht aus SbCl<sub>5</sub> und Trimethylsilylazid [1], Chlorazid [2] bzw. Natriumazid [3,4], wobei im letzteren Fall die Primärstufe der Substitution in einer Addition des N<sub>3</sub>-Ions an das SbCl<sub>5</sub> zu dem isolierbaren Komplex [SbCl<sub>5</sub>N<sub>3</sub>]<sup>-</sup> führt. Bei Versuchen, das Lewis-acide Verhalten von Dimethylantimontrichlorid gegenüber verschiedenen Halogenid- und Pseudohalogenidionen zu prüfen, fanden wir, dass nur F<sup>-</sup> und CN<sup>-</sup> zu definierten Komplexen führen [6]. Dieses Verhalten ist durch die Bildung von (1/1)-Addukten mit Dimethylsulfoxid u.a. im Prinzip bekannt [5]. Mit N<sub>3</sub><sup>-</sup> bzw. NCO<sup>-</sup> jedoch findet Substitution gemäss Gl. 1 statt.

$$Me_2SbCl_3 + N_3^- \rightarrow Me_2SbCl_2N_3 + Cl^-$$
(1a)  
$$Me_2SbCl_3 + NCO^- \rightarrow Me_2SbCl_2NCO + Cl^-$$
(1b)

Die Reaktionen lassen sich mit guten Ausbeuten vollziehen, wenn man bei 1a in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> arbeitet und NaN<sub>3</sub> verwendet, bei 1b das Dimethylantimontrichlorid in Diäthyläther löst und mit AgNCO versetzt. Nach dem Filtrieren und Abziehen der Lösungsmittel lassen sich Dimethyldichlorantimon-azid und -cyanat in Form farbloser, sehr hygroskopischer, unter Zersetzung bei 144°C (Azid) bzw. 112°C (Cyanat) schmelzender nadelförmiger Kristalle erhalten. Das Azid ist weder thermisch noch durch Stoss zur Explosion zu bringen. Da die Löslichkeit der Präparate in Benzol nur sehr gering ist, haben wir auf kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen verzichtet und dafür die Massenspektren unter verschiedenen Versuchsbedingungen studiert. Nach diesen Befunden (s.u.) kann man beiden Präparaten dimere Strukturen zuweisen (I und II), bei denen nach den Ergebnissen der Schwingungsspektren (s.u.) die Antimonatome über N-Brücken miteinander verknüpft sind.



Neben den zahlreichen theoretisch möglichen Strukturen, die durch die verschiedene Verteilung der Cl- und CH<sub>3</sub>-Liganden zustandekommen, sind für die Symmetrie der Moleküle I und II die Teilsymmetrien der Sb<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ringe von Bedeutung. So kommen die zentrosymmetrischen Punktgruppen  $D_{2h}$  und  $C_{2h}$  nur bei Vorliegen planarer Ringe in Betracht, bei  $D_{2h}$  liegen auch die übrigen, am Stickstoff gebundenen Atome in der Ringebene, bei  $C_{2h}$  sind  $\beta$ - und  $\gamma$ -N-Atome (I) bzw. C- und O-Atome (II) gegensinnig gegen die Ringebene geneigt, ein Strukturtyp, der bei [Cl<sub>4</sub>SbN<sub>3</sub>]<sub>2</sub> realisiert ist [7]. Bei Vorliegen nichtebener Ringe kann die Symmetrie höchstens  $C_{2\nu}$  betragen, jedoch sprechen die schwingungsspektroskopischen Befunde (s.u.) für eine sehr hohe Symmetrie und damit planare Ringe. Versuche von anderer Seite, ausgehend von Me<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub>, das Monoazid Me<sub>3</sub>SbClN<sub>3</sub> zu erhalten, führten nur zu einem kernresonanzspektroskopischen Nachweis, während das Azid beim Versuch seiner Isolierung in Substanz in Me<sub>3</sub>SbCl<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>Sb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dismutierte [8].

## II. Massenspektren

Im Massenspektrum des Azids I lässt sich bei optimalen Versuchsbedingungen (70 eV, 270°C) als grösster Massenpeak das um 2 Cl-Atome ärmere, dimere Molekülion identifizieren. Eindeutigkeit der Zuordnung ergibt sich aus dem Vergleich der theoretischen und experimentellen Intensitätsverteilung der beteiligten wichtigsten Isotope <sup>121</sup>Sb, <sup>123</sup>Sb, <sup>35</sup>Cl, <sup>37</sup>Cl, die für das vorliegende Problem 1.0/2.13/1.62/0.51/0.06 beträgt und mit dem das Experiment mit 1.0/2.0/1.6/ 0.5 hinreichend gut korreliert (der Peak mit der relativen Intensität 0.06 liess sich nicht beobachten). Der weitere Abbau des Azids I vollzieht sich im wesent-



lichen nach dem Fragmentierungsmuster von Schema 1. Die Vielzahl der beobachteten Fragmente mit dimerem Molekülgerüst offenbart eine erstaunliche Stabilität der Azidobrücken.

Demgegenüber liessen sich unter denselben Versuchsbedingungen für das Cyanat II nur zwei sichere Molekülfragmente mit dimerem Molekülgerüst auffinden: [MeClSb(NCO)<sub>2</sub>SbClMe]<sup>+</sup> und [Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Sb(NCO)SbCl<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Danach ist jedoch auch für das Cyanat eine dimere Struktur zweifelsfrei belegt. Das wird auch durch die grosse Ähnlichkeit der Schwingungsspektren von I und II bestätigt.

# **III.** Schwingungsspektren

In Tabelle 1 sind die IR- und Raman-Spektren der Verbindungen I und II mit den Zuordnungsvorschlägen enthalten; die Fig. 1 gibt das Schwingungsspektrum von I wieder. Für die Zuordnung der Banden zu charakteristischen Schwingungen haben wir als Vergleichsspektren neben dem Schwingungsspektrum von  $[Cl_4SbN_3]_2$  [1,2] auch die Spektren verschiedener Methyl-antimonverbindungen, insbesondere (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbX<sub>2</sub> (X = F, Cl, u.a.) [9,10], (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub> [5], (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb [11], (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Sb [12] und [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sb]<sup>\*</sup> [11] zum Vergleich herangezogen.

#### TABELLE 1

# SCHWINGUNGSSPEKTREN UND ZUORDNUNGSVORSCHLÄGE VON [Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SbN<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (I) UND [Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SbNCO]<sub>2</sub> (II)

1		II		Zuordnung	
IR	Raman	IR	Raman		
		3550s <sup>a</sup>			
		3490ss		2205 + 1305	
3320ss				2102 + 1250	
248055				2×1250	
	2922st		2930st	ν(CH <sub>3</sub> )	
		2205sst	2205	$v_{as}(NCO)$	
			2195ss	$v_{as}^{-}(NCO)$	
2102sst 2080(Sch)				$\nu_{as}(N_3)$	
	2090m			$\nu_{as}(N_3)$	
		1728s		u.) - 5	
			1374m	ν <sub>s</sub> (NCO)	
		1305s		(NCO)	
1250st				$v_{\epsilon}(N_{3})$	
	1243ss			$\nu_{\rm e}(\rm N_3)$	
1220m	1219st	1229m	1228st	δ(CH 1)	
1200ss	120055	1210(Sch)	1210(Sch)	δ(CH3)	
		1119m		-	
880(Sch)		890(Sch)		ρ(CH <sub>3</sub> )	
838st		853sst		ρ(CH <sub>3</sub> )	
		780(Sch)		$\rho(CH_3)$	
		665sst	662m	δ(NCO)	
650st	653m			δ,γ(N3)	
		612st		γ(NCO)	
575m	565st	579s	571st	v(SbC)	
519st	518sst	528st	520sst	∠(SbC)	
419sst	418sst	453sst	448sst	V(SbN)	
363s		360s	360m	SbN)	
305(Scb)				$\nu(SbCl_2)$	
293sst		298sst		$\nu(SbCl_2)$	
	270sst		270sst	v(SbCl <sub>2</sub> )	
237m	232m	227m-st	222sst	v(SbCl <sub>2</sub> )	
	217m	_			
185m	175s	192m-st	188m	δ(CSbC)	
	159m		156m	δ(SbCl <sub>2</sub> )	
136m(br)		134m(br)		δ(SbCl2)	
	123st			δ(SbCl <sub>2</sub> )	
			100st	δ(SbCl <sub>2</sub> )	

<sup>a</sup>sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; ss, sehr schwach; (Sch), Schulter; (br), breit.

Die zentrosymmetrischen Strukturen der Punktgruppen  $C_{2h}$  und  $D_{2h}$  erfordern Alternativverbot in den beiden spektroskopischen Effekten. Man erkennt, dass dieses in nennenswertem Ausmass nur im langwelligen Teil zu beobachten ist und somit erfahrungsgemäss nur für die Gerüstschwingungen zutrifft. Dagegen lassen sich z.B. die inneren Schwingungen der CH<sub>3</sub>-Gruppen als weitgehend ungekoppelt zueinander behandeln, so dass sie in den Spektren zufällig entarten. Die Schwingungen des  $\rho$  (CH<sub>3</sub>)-Typs sind nur in den IR-Spektren erkennbar; sie sind allgemein in den Raman-Spektren mit höchstens geringen Intensitäten beobachtbar.



# Fig 1. IR- und Raman-Spektrum von [Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SbN<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

## Schwingungen der N<sub>3</sub>- und NCO-Gruppen

Für die beiden N<sub>3</sub>-Gruppen von I, deren  $\alpha$ -N-Atome mit den Sb-Atomen einen ebenen Ring bilden, sind sowohl für  $\nu_{as}(N_3)$  als auch für  $\nu_s(N_3)$  je eine Gleichtakt- (Raman) und je eine Gegentaktschwingung (IR) zu erwarten. Das Analoge gilt für die NCO-Gruppen von II. Wenngleich die Frequenzlagen dieser Banden das Alternativverhalten nicht eindeutig belegen, so gilt das jedoch sehr exakt für die Anzahl dieser Schwingungen, die bei Vorliegen eines nichtebenen Ringes oder einer die Symmetrie erniedrigenden asymmetrischen Ligandenverteilung in beiden Effekten je paarweise auftreten müssten. Die eindeutige Zuordnung von  $\nu_s(N_3)$  im IR-Spektrum zu der Bande bei 1250 cm<sup>-1</sup> ergibt sich aus der Beobachtung der charakteristischen Oberschwingung bei 2480 cm<sup>-1</sup> sowie aus dem Kombinationston mit  $\nu_{as}(N_3)$  bei 3320 cm<sup>-1</sup>. Gegenüber [Cl<sub>4</sub>SbN<sub>3</sub>]<sub>2</sub> weisen die (N<sub>3</sub>)-Valenzschwingungen von I keine auffälligen Besonderheiten auf.

Da sich zwischen den in Betracht kommenden Punktgruppen  $C_{2h}$  und  $D_{2h}$ schwingungsspektroskopisch nicht unterscheiden lässt, bleibt die Frage zu beantworten, ob die Elementarzelle nicht gegebenenfalls beide Molekülsymmetrien enthält, wie Strähle kürzlich kristallographisch für das Beispiel  $[Cl_4TaN_3]_2$ zeigen konnte [13]. In diesem Fall ergab das Schwingungsspektrum jedoch zwei jeweils getrennt voneinander liegende (N<sub>3</sub>)- Valenzschwingungen, die sich den beiden Molekülformen zuordnen liessen. In den hier behandelten Fällen I und II sprechen die Spektren für das Vorliegen nur jeweils einer Symmetrie.

#### (SbC)-Valenzschwingungen

Für die Festlegung der (SbC)-Valenzschwingungen kommt nach allen spektroskopischen Erfahrungen [9-11,14] ausschliesslich der Bereich zwischen 500-600 cm<sup>-1</sup> in Betracht. Es fällt auf, dass in den Schwingungsspektren von I und II zwar je zwei (SbC)-Valenzschwingungen im IR- und Raman-Spektrum auftreten, jedoch keine nennenswerten Frequenzunterschiede beobachtet werden können (s. Tab. 1). Demgegenüber lässt sich bei den (SbCl)-Valenzschwingungen das geforderte Alternativverbot eindeutig feststellen (s.u.). Dieser Sachverhalt hängt offensichtlich mit den verschiedenen Punktlagen der Liganden  $CH_3$  und Cl zusammen. Die insgesamt 4 möglichen (SbC)-Valenzschwingungen gehören den Rassen  $A_g$ ,  $B_{3u}$ ,  $B_{2g}$  und  $B_{1u}$  an; ihre angenäherten Symmetriekoordinaten sind wie folgt:



Bei den Schwingungen der Rassen  $A_g$  und  $B_{3u}$  bleiben die Sb-Atome in Ruhe, eine Kopplung in nennenswertem Ausmass mit Ringschwingungen und Schwingungen der Cl-Liganden findet nicht statt. Die Schwingungen sind daher praktisch energiegleich, was für I durch die Beobachtung der Banden bei 519 cm<sup>-1</sup> (IR) und 518 cm<sup>-1</sup> (Raman) bestätigt wird. Entsprechendes gilt für II mit den Banden 528/520 cm<sup>-1</sup>. Dagegen sind bei den Schwingungen der Rassen  $B_{1u}$ und  $B_{2g}$  die Sb-Atome wegen ihres asymmetrischen Charakters in merklichem Ausmass an der Schwingungsamplitude beteiligt, und zwar mit jeweils vergleichbarer Auslenkung, so dass die Kopplungseinflüsse durch andere Schwingungen endlich sein werden. Dies führt wiederum zu zwei nahezu energiegleichen Schwingungen, beobachtbar bei I mit den Banden 575/565 cm<sup>-1</sup> und bei II mit dem Bandenpaar 579/571 cm<sup>-1</sup>.

## SbCl-Valenzschwingungen

Anders liegen die Verhältnisse bei den in der Molekülebene befindlichen Cl-Liganden. Ihre Valenzschwingungen lassen sich durch die folgenden, angenäherten Symmetriekoordinaten beschreiben:



Bei diesen Schwingungen nehmen die Sb-Atome in allen Fällen an der Schwingungsamplitude teil, und zwar in jeweils verschiedener Weise und unterschiedlichem Ausmass. Der Einfluss der Kopplungen durch die Ringschwingungen ist daher jeweils merklich verschieden, so dass man mit der Beobachtung energieungleicher Schwingungen rechnen kann. Diese Erwartung wird durch den experimentellen Befund bestätigt. Der starken IR-Absorption bei 293 cm<sup>-1</sup> entspricht keine Bande im Raman-Effekt, während die sehr intensive Raman-Streulinie bei 270 cm<sup>-1</sup> mit keiner IR-Bande koindiziert. Ganz entsprechendes lässt sich in den Spektren des Cyanats II beobachten. Diese Befunde sind eine wichtige spektroskopische Stütze für die in den Verbindungen I und II vorgeschlagene Ligandenverteilung. Eine analoge Anordnung von CH<sub>3</sub>- und Cl-Liganden wird aufgrund von Protonenresonanz- und IR-Spektren in den monomere Chelate bildenden Verbindungen Dimethyldichloroantimonacetylacetonat [15-17] und Dimethyldichloroantimonoxinat [18] angenommen (III).



### $(Sb_2N_2)$ -Ringschwingungen und Deformationsschwingungen

Eine genauere Festlegung der  $(Sb_2N_2)$ -Ringschwingungen und der Deformationsschwingungen der SbCl<sub>2</sub>- und SbMe<sub>2</sub>-Gruppen erweist sich als weitaus schwieriger. Geht man davon aus, dass mit Ausnahme der inneren Schwingungen von  $(N_3)$ - und (NCO)-Gruppen praktisch alle von Schwingungen der Liganden CH<sub>3</sub> und Cl herrührenden Banden von I und II miteinander vergleichbare Frequenzlagen und Intensitäten aufweisen (s. Tab.1), so verbleiben für die  $(Sb_2N_2)$ -Ringvalenzschwingungen nur die in beiden Effekten sehr intensiven Maxima für I bei 419 cm<sup>-1</sup> (IR)/418 cm<sup>-1</sup> (Raman) bzw. für II 453 (IR)/448 cm<sup>-1</sup> (Raman), die als einzige eine merkliche Differenz in den Frequenzlagen aufweisen. Ihr Auftreten mit grossen Intensitäten in IR- und Raman-Effekt lässt auf zufällige Entartung schliessen.

Im Deformationsschwingungsbereich kann die in Tab. 1 getroffene Zuordnung wegen fehlender Vergleichsspektren nur qualitativ sein, jedoch belegt das im bereich unterhalb 300 cm<sup>-1</sup> beobachtete, sehr deutlich ausgeprägte Alternativverhalten die zentrosymmetrischen Strukturen von I und II.

## Experimentelles

Sämtliche Versuche wurden unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend gereinigt.

#### (1) Darstellung von Me<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub>

Zur Darstellung von Me<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub> verwendeten wir ein früher beschriebenes [19], von uns abgewandeltes Verfahren, wonach wir anstelle von Chlor Sulfurylchlorid als Chlorierungsmittel des Me<sub>2</sub>SbCl benutzten. Dies hat den Vorteil nahezu vollständiger Ausbeuten.

Zu einer Lösung von 18.8 g Me<sub>2</sub>SbCl [19, 20] (0.1 Mol) in 50 ml Diäthyläther werden bei  $-70^{\circ}$ C 13.6 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1 Mol) langsam unter Rühren zugetropft. Nach einstündigem Rühren bei  $-70^{\circ}$ C ist die Umsetzung beendet; man entfernt SO<sub>2</sub> und Äther bei Raumtemperatur im Hochvakuum. Zur Reinigung kristallisiert man aus Diäthyläther um.

## (2) $[Me_2Cl_2SbN_3]_2$

1.29 g Me<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub> (0.005 Mol) werden mit 0.324 g feingepulvertem, bei 100°C im Vakuum getrocknetem Natriumazid (0.005 Mol) 24 Stunden bei Raumtemperatur in 50 ml Methylenchlorid gerührt. Das entstandene NaCl wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum auf 10 ml eingeengt. Die entstandenen farblosen Kristallnadeln werden filtriert und mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Ausbeute 85% [Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SbN<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, bezogen auf Me<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub>. Analysen: Gef.: C, 9.25; H, 2.28; Cl, 26.69; N, 15.61; Sb, 46.37. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Sb ber.: C, 9.07; H, 2.28; Cl, 26.78; N, 15.87; Sb, 45.98%.

# (3) $[Me_2Cl_2SbNCO]_2$

Man rührt eine Lösung von 1.032 g Me<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub> (0.004 Mol) in 50 ml Diäthyläther mit 0.599 g AgNCO (0.004 Mol). Nach 24 Stunden filtriert man ausgeschiedenes AgCl unter trockenem Schutzgas ab, engt die Lösung vorsichtig auf 10 ml ein und erhält nach dem Filtrieren und Trocknen im Hochvakuum [Me<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SbNCO]<sub>2</sub> in 88%iger Ausbeute, bezogen auf Me<sub>2</sub>SbCl<sub>3</sub>. Analysen: Gef.: C, 13.65; H, 2.95; Cl, 26.45; N, 5.07; O, 5.77; Sb, 45.63. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>NOSb ber.: C, 13.61; H, 2.28; Cl, 26.78; N, 5.29; O, 6.04; Sb, 45.98%.

# (4) Spektren

Die IR-Spektren wurden als Nujol-Verreibungen zwischen CsJ-Scheiben (Perkin-Elmer 457) bzw. Hostaflonscheiben für den Bereich 400-100 cm<sup>-1</sup> (Perkin-Elmer 180) erhalten. Für die Raman-Spektren stand ein Varian 83 Gerät zur Verfügung, Laser-Anregung 5145 Å. Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH 7-Gerät aufgenommen.

## Dank

Der Fonds der Deutschen Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützten diese Arbeit in dankenswerter Weise.

## Literatur

- I N. Wiberg und K.H. Schmid, Chem. Ber., 100 (1967) 741.
- 2 U. Müller und K. Debrucke, Z. Anorg. Alig. Chem., 350 (1967) 113.
- 3 A. Schmidt, Chem. Ber., 100 (1967) 3725; Z. Anorg. Allg. Chem., 381 (1971) 31.
- 4 U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem , 396 (1973) 187.
- 5 N. Nishu, Y. Matsumura und R. Okawara, J. Organometal. Chem., 30 (1971) 59.
- 6 H.G. Nadler, Dissertation, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- 7 U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem., 388 (1972) 207.
- 8 A. Schmidt, Chem. Ber., 101 (1968) 3976.
- 9 G.G. Long, G.O. Doak und L.D. Freedman, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 209.
- 10 R.G. Goel, E. Maslowsky, Jr. und C.V. Senoff, Inorg. Chem., 10 (1971) 2572.
- 11 H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem., 273 (1953) 161.
- 12 A.J. Downs, R. Schmutzler und I.A. Steer, Chem. Commun., (1966) 221.
- 13 J. Strahle, Z. Anorg. Allg. Chem., 405 (1974) 139.
- 14 E. Maslowsky, J. Organometal. Chem., 70 (1974) 153.
- 15 Y. Kawasaki und R. Okawara, Bull. Chem. Soc. Jap., 40 (1967) 428.
- 16 Y. Matsumura und R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 4 (1968) 521.
- 17 H.A. Meinema und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 16 (1969) 257.
- 18 H.A. Meinema, E. Rivarola und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 71.
- 19 O.J. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 259.
- 20 G.T. Morgan und G.R. Davies, Proc. Roy. Soc., 110 (1926) 528.