

## SYNTHESE UND REAKTIONEN VON LITHIUM-TRIMETHYLGERMANIUM-METHYLAMID\*

INGEBORG SCHUMANN-RUIDISCH UND BIRGITT JUTZI-MEBERT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

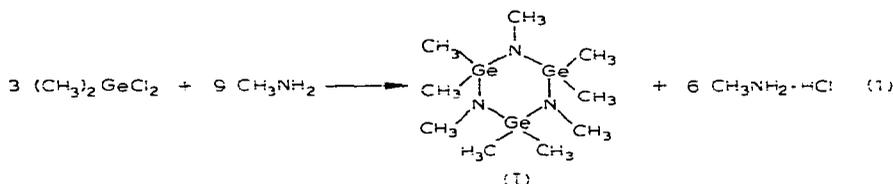
(Eingegangen den 5. Juli 1967)

Durch heterolytische Spaltung von tetramerem Dimethylgermaniumoxid<sup>2,3</sup>, trimerem Dimethylgermaniumsulfid<sup>4,5</sup> und -selenid<sup>6,7</sup> mit Methyllithium gelang uns die Synthese von Lithium-trimethylgermanium-oxid<sup>2,8</sup>, -sulfid<sup>4</sup> und -selenid<sup>9</sup>. Diese Lithium-trimethylgermanium-chalkogenide erwiesen sich als wertvolle Ausgangsmaterialien für die Synthese vielfältiger, neuer Organogermaniumverbindungen.

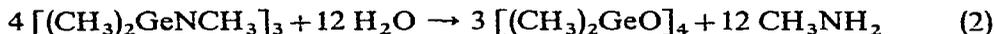
Im Zusammenhang mit Untersuchungen auf dem Gebiet von metallorganischen Verbindungen des Germaniums mit Elementen der V. Hauptgruppe des Periodensystems versuchten wir, durch Spaltung von polymeren Organogermaniumaminen mittels Methyllithium analoge Lithium-organogermanium-amide darzustellen und deren reaktives Verhalten zu studieren.

### NONAMETHYLCYCLOTRIGERMAZAN

Während die Umsetzung von Dimethylgermaniumdichlorid mit Ammoniak vornehmlich unter Bildung hochpolymerer Dimethylgermazane und -amine<sup>10</sup> verläuft, liefert die Reaktion von Dimethylgermaniumdichlorid mit Methylamin im



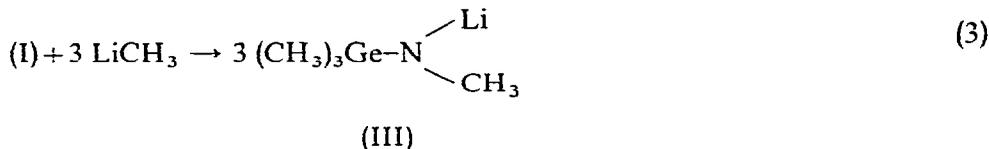
Molverhältnis 1 : 3 nach Gl. (1) als Hauptprodukt Nonamethylcyclotrigermazan (I). Bei Verwendung relativ großer Mengen Diäthyläther als Lösungsmittel läßt sich (I) bei einer Reaktionstemperatur von  $-78^\circ$  in Ausbeuten von 50–80 % d. Th. gewinnen. Neben (I) entsteht erwartungsgemäß höher polymeres Reaktionsprodukt  $[(\text{CH}_3)_2\text{GeNCH}_3]_n$  ( $n > 3$ ) (II), das je nach den gewählten Reaktionsbedingungen einen unterschiedlichen Anteil am Gesamtprodukt ausmacht. (I) stellt eine farblose, viskose Flüssigkeit dar, die von protonenaktiven Agentien augenblicklich solvolysiert wird. Die acidimetrische Titration des bei der Hydrolyse freigesetzten Methylamins kann zur raschen quantitativen Analyse der Verbindung herangezogen werden:



\* Für vorläufige Mitteilung siehe Ref. 1.

## LITHIUM-TRIMETHYLGERMANIUM-METHYLAMID

Durch Einwirkung von Methyllithium auf (I) oder, ebenso gut, bei Verzicht auf eine destillative Trennung von (I) und (II), auf das Rohprodukt von Reaktion (1) erhält man nach Gl. (3) Lithium-trimethylgermanium-methylamid (III). Führt man

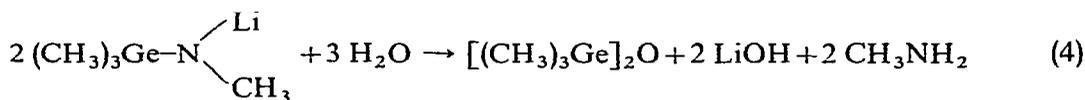


die Umsetzung in trockener Stickstoffatmosphäre durch, so verläuft die Reaktion innerhalb weniger Stunden bei der Siedetemperatur des als Lösungsmittel verwendeten Diäthyläthers ohne jegliche Nebenreaktion. Wenngleich (III) nicht ohne merkliche Zersetzung aus der ätherischen Lösung zu isolieren ist, kann der glatte Bildungsverlauf auf NMR-spektroskopischem Wege und darüber hinaus durch die Ergebnisse weiterer Umsetzungen bewiesen werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Varian A 60, 60 Mc) einer ätherischen Lösung von (I) zeigt vor Zusatz von Methyllithium neben dem den Protonen des Äthers zuzuordnendem Resonanztriplett und -quartett zwei scharfe Signale, deren Flächen sich entsprechend dem Verhältnis der beiden unterschiedlichen Protonensorten von (I) wie 2 : 1 verhalten. Die chemische Verschiebung, bezogen auf das Zentrum des Äthertripletts, beträgt für  $\delta(\text{Ge}-\text{CH}_3) + 52$  Hz und für  $\delta(\text{N}-\text{CH}_3) - 89.5$  Hz. Nach Zugabe von Methyllithium nehmen im Verlauf von 6 Stunden diese Signale beständig an Intensität ab, während zwei neue Signale mit einem Flächenverhältnis von 3 : 1 und einer chemischen Verschiebung von  $\delta(\text{Ge}-\text{CH}_3) + 86.0$  Hz und  $\delta(\text{N}-\text{CH}_3) - 106.5$  Hz für (III) erscheinen. Die Verschiebung des  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signales nach niedrigeren Feldern beim Übergang von (I) nach (III), d.h. beim Ersatz eines der beiden am Stickstoff gebundenen Germaniumatome von (I) durch das stark elektropositive Lithium in (III), muß wohl im Sinne einer relativ starken Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch Ausbildung koordinativer Bindungen zu Lithiumatomen weiterer, gleichartiger Moleküle gedeutet werden. Die mit dem Ersatz eines der beiden in (I) am Germanium gebundenen Stickstoffatome durch ein Kohlenstoffatom in (III) verbundene Verschiebung des  $\text{Ge}-\text{CH}_3$ -Signals nach höheren Feldern wird durch die gegenüber Stickstoff geringere Elektronegativität des Kohlenstoffs verständlich. Demnach spielt der, zur entgegengesetzten Verschiebung des  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signals führende Effekt der Mehrfachkoordination für die Verschiebung des  $\text{Ge}-\text{CH}_3$ -Signals nicht zuletzt wegen der um eine Bindung größeren Entfernung nur mehr eine untergeordnete Rolle.

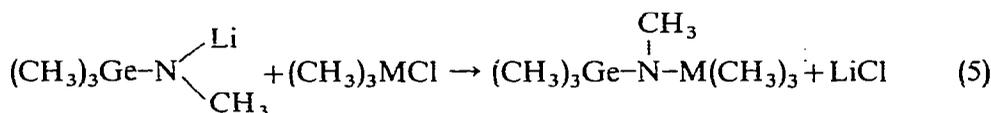
Die für weitere Umsetzungen von (III) notwendige genaue Gehaltsbestimmung der ätherischen Lösung ermöglicht die momentan und quantitativ verlaufende Hydrolyse der Verbindung, bei welcher sich nach Gl. (4) neben Bis(trimethylgermanium-oxid je zwei Mol Lithiumhydroxid und Methylamin bilden, welche acidimetrisch erfasst werden können.

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Licht sind ätherische Lösungen von (III) längere Zeit haltbar.



## REAKTIONEN VON LITHIUM-TRIMETHYLGERMANIUM-METHYLAMID

Mit der vorstehend beschriebenen Synthese von (III) ist die Möglichkeit zur präparativen Darstellung funktioneller Derivate des Trimethylgermanium-methylamins gegeben. (III) reagiert ebenso wie Lithium-trimethylsilyl-methylamid<sup>11</sup> bereits unter sehr milden Bedingungen mit Alkylmetallhalogeniden unter Abspaltung von Lithiumchlorid und Bildung tertiärer Amine, in welchen die drei Valenzen des Stickstoffs durch zwei oder drei verschiedene Elemente besetzt sind. So verläuft die Reaktion von (III) mit Trimethylchlorsilan, Trimethylgermanium-, -zinn- und -bleichlorid in Diäthyläther bei Temperaturen zwischen 0° und 34° nach Gl. (5) unter



[M = Si (IV), Ge (V), Sn (VI) oder Pb (VII)]

Bildung von (Trimethylmetall)(trimethylgermanium)methylaminen. Voraussetzung für den erfolgreichen Verlauf der Reaktionen ist vollständiger Feuchtigkeitsausschluß, im Falle des Bleiderivates darüberhinaus auch weitgehende Lichtabschirmung. Arbeitet man in inerten Stickstoffatmosphäre, so erhält man nach Entfernung des Lithiumchlorid-Niederschlags und Abzug des Lösungsmittels über eine Kolonne die unzersetzt destillierbaren und unter Normalbedingungen flüssigen Verbindungen (Trimethylsilyl)(trimethylgermanium)methylamin (IV), Bis(trimethylgermanium)methylamin (V), (Trimethylgermanium)(trimethylzinn)methylamin (VI) und (Trimethylgermanium)(trimethylblei)methylamin (VII) in Ausbeuten zwischen 50 und 80% d. Th. Der Grund für die geringe Ausbeute an (VII) dürfte vornehmlich in der geringen Löslichkeit von Trimethylbleichlorid in Diäthyläther zu sehen sein. (IV), (V), (VI) und (VII) sind in inerten organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich, unterliegen jedoch in protonenaktiven Solvenzien rascher und quantitativer Zersetzung.

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN\*

(I) weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erwartungsgemäß zwei Signale auf, deren Intensitäten sich wie 1 : 2 verhalten und somit eindeutig der am Stickstoff bzw. den am Germanium gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden können. Die Werte der chemischen Verschiebung sowie die Kopplungskonstanten  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (IV), (V), (VI) und (VII) beweisen nicht nur den strukturellen Aufbau dieser Verbindungen, sondern zeigen darüber hinaus in Abhängigkeit von der Art der am Stickstoff gebundenen Metallatome interessante

\* Varian A 60 (60 Mc), 5%-ige Lsg. in CCl<sub>4</sub> gegen TMS als internem Standard.

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN VON NONAMETHYLCYCLOTRIGERMAZAN UND (TRIMETHYLMETALL)(TRIMETHYLGERMANIUM)-METHYLAMINEN

	(I)	(R <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub>	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
δ(Si-CH <sub>3</sub> )		-3.0	-1.5			
δ(Ge-CH <sub>3</sub> )	-19.0		-16.3	-13.8	-11.6	-10.0
δ(Sn-CH <sub>3</sub> )					-10.8	
δ(Pb-CH <sub>3</sub> )						-55.0
δ(N-CH <sub>3</sub> )	-159.0	-148.5	-153.0	-157.5	-166.0	-181.0
J[ <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C(Si)]		120.0	119.2			
J[ <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C(Ge)]	127.5		127.0	127.0	126.8	126.0
J[ <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C(Sn)]					130.5	
J[ <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C(Pb)]						138.5
J[ <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C(N)]	135.0	137.5	136.0	135.5	134.5	133.5
J( <sup>1</sup> H-C- <sup>29</sup> Si)		6.8	6.7			
J( <sup>1</sup> H-C- <sup>117</sup> Sn)					53.5	
J( <sup>1</sup> H-C- <sup>119</sup> Sn)					56.0	
J( <sup>1</sup> H-C- <sup>207</sup> Pb)						64.8
J( <sup>1</sup> H-C-N- <sup>29</sup> Si)		4.8	4.9			
J( <sup>1</sup> H-C-N- <sup>117</sup> Sn)					46.8	
J( <sup>1</sup> H-C-N- <sup>119</sup> Sn)					49.0	
J( <sup>1</sup> H-C-N- <sup>207</sup> Pb)						95.0

systematische Veränderungen in der Lage der Protonenhauptsignale sowie in den Werten vergleichbarer Kopplungskonstanten, die in Tabelle 1 gemeinsam mit den Werten des Bis(trimethylsilyl)methylamins<sup>11</sup> zusammengestellt sind.

Die Verschiebung des (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>M-Signals nach niedrigeren Feldern beim Übergang von Bis(trimethylsilyl)methylamin zu (V) wird durch die im Vergleich zur Si-N-Bindung höhere Polarität der Ge-N-Bindung und damit der größeren p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in die Si-N-Bindung hervorgerufen. Die Differenz zwischen den δ(Si-CH<sub>3</sub>)- und δ(Ge-CH<sub>3</sub>)-Werten sollte mit dem Ersatz eines Si-Atoms im Bis(trimethylsilyl)methylamin durch das elektropositivere Germanium bzw. mit der Substitution eines Ge-Atoms von (V) durch das stärkere p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Bindungen ausbildende Silizium größer werden. Die entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Daten von (IV) bestätigen diese Annahme. Während das (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Signal von (IV) gegenüber dem entsprechenden Signal von Bis(trimethylsilyl)methylamin eine positive Verschiebung erfährt, wandert gleichzeitig das (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ge-Signal beim Übergang von (V) nach (IV) nach niedrigeren Feldern. Diese Bindungsverhältnisse spiegeln sich auch in den <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten wieder, die für die Ge-Valenzen höheren, für die Si-Valenzen geringeren s-Charakter anzeigen.

Innerhalb der Verbindungsreihe der allgemeinen Formel (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ge-N(CH<sub>3</sub>)-M(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zeigen die Resonanzsignale der über vier Bindungen vom Heteroatom M entfernten Ge-CH<sub>3</sub>-Protonen beim Übergang M: Si(IV) → Ge(V) → Sn(VI) → Pb(VII) erwartungsgemäß nur noch eine geringe, aber deutlich erkennbare positive chemische Verschiebung von insgesamt 6.3 Hz. Der Grund hierfür kann sowohl in einer mit zunehmendem Atomradius von M abnehmenden p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und den unbesetzten d-Orbitalen des Heteroatoms entsprechend einer Polaritätsabnahme der Ge-N-Bindung gesehen werden, als auch in der zwar oft angezweifelten<sup>12,13</sup> Elektronegativitätsabnahme in

der Reihenfolge  $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ . Dieser geringen induktiven Beeinflussung der  $\text{Ge-CH}_3$ -Werte entspricht die geringe Veränderung der  $^1\text{H-}^{13}\text{C}(\text{Ge})$ -Kopplungskonstanten von insgesamt 1 Hz für den Übergang  $\text{M} = \text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ .

Die  $\delta$ -Werte der Protonen der am Heteroatom gebundenen Methylgruppen zeigen, abgesehen von dem bereits aus den Spektren der Trimethylgermanium-trimethylmetall-oxide, -sulfide und -selenide bekannten alternierenden Effekt<sup>14</sup>, der sich in einer gegenüber den  $\text{Ge-CH}_3$ -Protonen größeren Abschirmung der  $\text{Sn-CH}_3$ -Protonen bemerkbar macht, allgemein eine Verschiebung nach niedrigeren Feldern. Die  $^1\text{H-}^{13}\text{C}(\text{M})$ -Kopplungskonstante ändert sich gleichsinnig und wird mit zunehmendem Radius von M größer, was einem in gleicher Richtung zunehmendem s-Charakter der C-H-Bindungen entspricht.

Das Resonanzsingulett der am Stickstoff gebundenen Methylgruppe verschiebt sich in Abhängigkeit von dem in  $\gamma$ -Stellung zu den Protonen stehenden Heteroatom beim Übergang  $\text{Si} \rightarrow \text{Pb}$  fortschreitend nach niedrigeren Feldern.

Über die interessanten Infrarot-Spektren der neuen Verbindungen soll an anderer Stelle zusammenfassend berichtet werden<sup>15</sup>.

#### EXPERIMENTELLES

##### (1) Darstellung von Nonamethylcyclotrigermazan

Zu 150 ml trockenem, auf  $-78^\circ$  gekühltem Diäthyläther, der sich in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Magnetrührer und  $\text{N}_2$ -Hahn versehenem Schließkolben befindet, gibt man 7.6 ml (173 mMol + 10% Überschub) Methylamin, das vorher in einer graduierten Falle kondensiert wird. Zu dieser ätherischen Methylamin-Lösung tropft man 10 g bzw. 6.66 ml (57.6 mMol) Dimethylgermaniumdichlorid, wobei sich augenblicklich Methylammonium-hydrochlorid abscheidet. Anschließend läßt man unter fortgesetztem Rühren die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf Zimmertemperatur ansteigen, filtriert unter  $\text{N}_2$ -Überdruck durch eine G3-Umkehrfritte vom Methylammonium-hydrochlorid-Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel bei Normaldruck durch Kolonnendestillation. Das zurückbleibende Rohprodukt wird anschließend im Vakuum destilliert. Sdp.  $80^\circ/2$  mm, Ausbeute 5.9 g (77.8% d. Th.) (I). (Gef.: C, 26.8; H, 6.97; N, 11.0; Mol.-Gew., 380.  $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{Ge}_3\text{N}_3$  ber.: C, 27.37; H, 6.84; N, 10.63%; Mol.-Gew., 394.8.)

##### (2) Darstellung von Lithium-trimethylgermanium-methylamid (III)

Zu einer Lösung von 6.33 g ( $48.1 \times 1/3$  mMol) (I) in 15 ml absolutem Diäthyläther läßt man in trockener Stickstoffatmosphäre langsam unter Rühren 20.73 ml einer 2.32 M ätherischen Methyllithium-Lösung (48.1 mMol) zutropfen und erhitzt anschließend 6–7 Stunden am Rückfluß. Das Ende der Reaktion läßt sich entweder durch Zugabe einer Probe des Reaktionsgemisches zu verdünnter Salzsäure erkennen, wobei, falls noch unumgesetztes Methyllithium vorliegt, Methanentwicklung zu beobachten ist oder aber sehr bequem auf NMR-spektroskopischem Wege feststellen.

##### (3) Darstellung der (Trimethylmetall)(trimethylgermanium)methylamine (IV), (V), (VI) und (VII)

Für die Darstellung von (IV), (V), (VI) und (VII) gilt folgende allgemeine Arbeitsvorschrift. Die Apparatur besteht aus einem 100-ml Schließkolben mit Rück-

flußkühler, Magnetrührer, graduiertem Tropftrichter und N<sub>2</sub>-Hahn. Bei allen Versuchen wird Diäthyläther als Lösungsmittel und trockener Stickstoff als Schutzgas verwendet. Bei der Darstellung von (VII) sorgt man darüber hinaus für größtmöglichen Lichtausschluß. Zu der im Reaktionskolben vorgelegten ätherischen Lösung von (III) tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung der jeweiligen Menge Trimethylchlorsilan, Trimethylgermaniumchlorid bzw. Trimethylzinnchlorid in 20 ml Äther. Trimethylbleichlorid, welches in Äther weitgehend unlöslich ist, wird bei Raumtemperatur direkt in Substanz zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird am Rückfluß erhitzt, dann vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert (G3-Umkehrfritte, N<sub>2</sub>-Überdruck), der Salzurückstand zweimal mit Äther nachgewaschen und das klare Filtrat im Wasserstrahlvakuum bei 0° vom Lösungsmittel befreit. Das jeweils zurückbleibende, rohe (Trimethylmetall)(trimethylgermanium)methylamin reinigt man anschließend durch Vakuumdestillation. Die Höhe der Ansätze, die Reaktionsdauer sowie Ausbeute, Siedepunkt und Analysenwerte sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.

TABELLE 2

DARSTELLUNG UND ANALYSEN DER (TRIMETHYLMETALL)(TRIMETHYLGERMANIUM)METHYLAMINE

(III) ml(mMol)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> MCl		Rkt.-Zeit (Std.)	Ausbeute [g (%)]	Sdp. (°C/mm)	Analysen, ber. (gef.)			
	(g)	(mMol)				Mol.-Gew.	C(%)	H(%)	N(%)
20.5 (23.9)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl		2	(IV) 3.9(74.1)	42/12	219.6 (224)	38.25 (37.96)	9.56 (9.09)	6.37 (6.02)
	2.6	23.9							
30.0 (27.3)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> GeCl		2	(V) 5.8(80.4)	172/735	264.2 (259)	31.82 (31.46)	8.01 (8.10)	5.30 (4.99)
	4.18	27.3							
23.7 (28.1)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCl		2	(VI) 6.8(77.8)	28/2	310.6 (307)	27.07 (27.21)	6.81 (6.57)	4.51 (4.62)
	5.6	28.1							
41.2 (33.4)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PbCl		12	(VII) 6.4(48.2)	49/2	399.1 (388)	21.07 (21.42)	5.30 (5.47)	3.51 (3.23)
	9.6	33.4							

## DANK

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. MAX SCHMIDT für die Förderung dieser Arbeit. Der Union Minière du Haut-Katanga, Brüssel, danken wir für die kostenlose Überlassung von Germaniummetall ebenso wie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## ZUSAMMENFASSUNG

Dimethylgermaniumdichlorid bildet mit Methylamin Nonamethylcyclotrimgermazan. Diese Verbindung wird von Lithiummethyl zu Lithium-trimethylgermanium-methylamid gespalten, welches mit Trimethylchlorsilan, Trimethylgermanium-, -zinn- und -bleichlorid (Trimethylmetall)(trimethylgermanium)methylamine liefert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

## SUMMARY

Dimethylgermanium dichloride forms with methylamine nonamethylcyclo-trigermazane. This compound is split by methyl lithium, yielding lithiumtrimethylgermaniummethylamide which reacts with trimethylchlorosilane, trimethylgermanium, -tin and lead chloride under formation of (trimethylmetal)(trimethylgermanium)methylamines. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of these compounds are discussed.

## LITERATUR

- 1 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 686.
- 2 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 821.
- 3 M. P. BROWN UND E. G. ROCHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4166.
- 4 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1424.
- 5 E. G. ROCHOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1801.
- 6 M. SCHMIDT UND H. RUF, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 64.
- 7 M. SCHMIDT UND H. RUF, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 557.
- 8 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 575.
- 9 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 160.
- 10 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 229.
- 11 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 150.
- 12 A. L. ALLRED UND E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
- 13 A. L. ALLRED, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17 (1961) 215.
- 14 I. RUIDISCH. Habilitationsschrift. Universität Marburg (1965).
- 15 H. SCHUMANN, S. RONECKER, I. SCHUMANN-RUIDISCH UND O. J. SCHERER, in Vorbereitung.

*J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 77-83