

## ÜBER SULFINSÄUREDERIVATE VON TRIORGANOSILICIUM- UND -GERMANIUMVERBINDUNGEN

EKKEHARD LINDNER und KONRAD SCHARDT

Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 2. Mai 1972)

### SUMMARY

According to the equation:  $R_3GeBr + R'SO_2Ag \xrightarrow{25^\circ} R_3GeO_2SR' + AgBr$ , compounds of the type  $R_3GeO_2SR'$  ( $R = C_2H_5, C_6H_5$ ;  $R' = C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$ ) may be prepared for the first time by the reaction of triorganogermanium bromide,  $R_3GeBr$ , with aromatic silver sulfonates,  $R'SO_2Ag$ . The  $^1H$  NMR, IR and mass spectra of the compounds prepared are indicative of sulfinic acid esters in which the  $RSO_2^-$  residue is linked to the germanium via an O-atom. Further investigations show that the corresponding sulfinic acid esters of silicon are not obtainable from a similar reaction.

### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Triorganogermaniumbromiden  $R_3GeBr$  mit aromatischen Silbersulfonaten  $R'SO_2Ag$  gelang gemäss  $R_3GeBr + R'SO_2Ag \xrightarrow{25^\circ} R_3GeO_2SR' + AgBr$ , erstmals die Darstellung der Verbindungen des Typs  $R_3GeO_2SR'$  ( $R = C_2H_5, C_6H_5$ ;  $R' = C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$ ). Die Massen-,  $^1H$ -NMR- und IR-Spektren weisen diese Verbindungen als Sulfinsäureester, in denen der  $RSO_2^-$ -Rest über ein O-Atom an das Germanium geknüpft ist, aus. Weitere Untersuchungen ergaben, dass entsprechende Sulfinsäureester des Siliciums nicht zugänglich sind.

### EINLEITUNG

Organosulfinato-Komplexe haben in den letzten Jahren infolge der Vielfalt ihrer Struktur- und Isomeriemöglichkeiten zunehmend Beachtung gefunden<sup>1-5</sup>. Der  $RSO_2^-$ -Ligand vermag sich infolge seiner Ambivalenz grundsätzlich auf 4 verschiedene Arten an ein Zentralatom M zu koordinieren<sup>1</sup>: (a) Sulfinato-S-Komplex, (b) Sulfinato-O-Komplex, (c) Sulfinato-O,O'-Komplex, (d) Sulfinato-O,S-Komplex. Während in der 4. Hauptgruppe bei Kohlenstoff ausschliesslich (a), also die S-Verknüpfung bevorzugt wird, kennt man bei Zinn<sup>6-9</sup> und Blei<sup>10-13</sup> nur die O,O'-Verknüpfung. Weniger findet man dagegen in der Literatur über Sulfinsäurederivate des Siliciums<sup>14-17</sup> und Germaniums<sup>17</sup>, die in ihrer Zusammensetzung den entsprechenden, schon bekannten, Zinn- und Blei-Verbindungen an die Seite zu stellen sind.

Aus diesem Grunde lag es nahe, systematische Untersuchungen durchzuführen, um die Frage zu klären, inwieweit solche Verbindungen zugänglich sind, zumal Sulfinat des Siliciums und Germaniums bisher nur durch  $\text{SO}_2$ -Einschiebung in Sila- und Germacyclobutane dargestellt worden sind.

## I. RESULTATE UND DISKUSSION

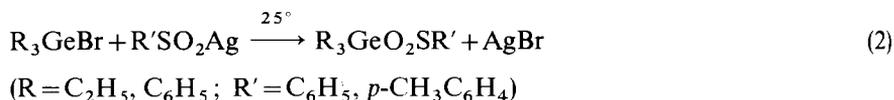
Lässt man bei  $80^\circ$   $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  auf  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  einwirken, welches gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert (als solches kann auch Aceton verwendet werden), so beobachtet man tatsächlich Abscheidung von  $\text{AgCl}$ . Als weitere Reaktionsprodukte liessen sich allerdings nur  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCl}$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  IR-spektroskopisch nachweisen. Ersteres wurde zusätzlich elementaranalytisch identifiziert:



Gl. (1) verläuft wahrscheinlich über mehrere Schritte, vermutlich sogar primär über  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$ , welches infolge seiner Instabilität mit überschüssigem  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  zu  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  weiterreagiert<sup>18</sup>.

Auch durch Umsetzung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiJ}$  mit  $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  in THF gelang es nicht, ein Sulfinsäurederivat des Siliciums zugänglich zu machen. Erfolglos verliefen auch die Reaktionen von Triorganosilanen  $\text{R}_3\text{SiH}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) mit Benzolsulfinsäure und Methansulfonylchlorid.

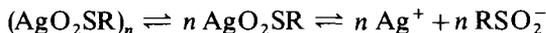
Ganz anders verhalten sich in dieser Hinsicht Triorganogermaniumbromide. Bei der Einwirkung äquimolarer Mengen einer Lösung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$  in Aceton bzw. von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$  in  $\text{CHCl}_3$  auf eine Suspension von  $\text{R}'\text{SO}_2\text{Ag}$  ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) in Aceton bzw.  $\text{CHCl}_3$ , verschwindet bei Raumtemperatur schon im Verlauf einiger Minuten das entsprechende Silberorganosulfinat unter Bildung von  $\text{AgBr}$ :



In Gl. (2) wird die Schwerlöslichkeit und damit das Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgBr}$  ausgenutzt. Weitere Versuche haben nämlich gezeigt, dass die Verwendung von Natriumsulfinaten nicht zum Erfolg führt. Offensichtlich handelt es sich also um eine Gleichgewichtsreaktion. Die in Aceton und  $\text{CCl}_4$  löslichen farblosen Triäthylverbindungen besitzen einen angenehmen esterartigen Geruch und schmelzen bei ca.  $-70^\circ$ . Im Falle der Triphenylderivate handelt es sich um feste, ebenfalls farblose, in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut lösliche Verbindungen, die bei  $56\text{--}58^\circ$  ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ), bzw.  $96\text{--}97^\circ$  ( $\text{R}' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) schmelzen.

Da die später noch zu diskutierenden IR-Spektren aller 4 Verbindungen auf eine Verknüpfung des Sulfinatanions über nur ein O-Atom hinweisen, soll im folgenden die Bezeichnung Triorganogermaniumsulfinsäureester verwendet werden. Dies erscheint uns in diesem Falle korrekter zu sein, zumal sich diese Germaniumverbindungen von den homologen Zinnsulfinaten auch in ihren physikalischen Eigenschaften stark unterscheiden (gute Löslichkeit, niedriger Schmelzpunkt, Estergeruch). Bezüglich des Reaktionsablaufs vermuten wir einen  $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus. In den

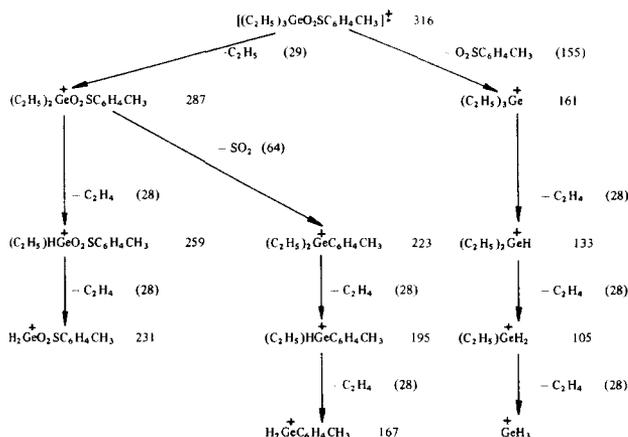
polaren Lösungsmitteln Aceton oder  $\text{CHCl}_3$  tritt gemäss



eine teilweise Depolymerisation und nachfolgende Dissoziation in  $\text{Ag}^+$  und  $\text{RSO}_2^-$ -Ionen ein. Im Anschluss hieran greift  $\text{RSO}_2^-$  nucleophil an einem  $\text{R}_3\text{GeBr}$ -Molekül unter Ersatz von  $\text{Br}^-$  an. (Ge verfügt über leere *d*-Orbitale). Weitere Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus sind im Gange.

## II. DISKUSSION DER MASSENSPEKTREN

Massenspektroskopische Untersuchungen schienen von besonderer Bedeutung, da bis jetzt kein unmittelbar vergleichbares Material vorlag. Germanium besitzt bekanntlich die Isotope  $^{70}\text{Ge}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{76}\text{Ge}$  mit einem relativen Häufigkeitsverhältnis von 20.56/27.42/7.79/36.47/7.76. Auf Grund dieser Verteilung zeigt jede germaniumhaltige Verbindung ein typisches Schema im Massenspektrum. Die Peaks bei  $m/e=302$  und  $m/e=316$  (bezogen auf das häufigste Isotop  $^{74}\text{Ge}$ ) können den beiden Molekülionen  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SC}_6\text{H}_5]^+$  und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$  zugeordnet werden. Das Fragmentierungsschema (vgl. Schema 1) von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$  zeigt, dass das Bruchstück  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$ , welches durch  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Abspaltung aus dem Molekülion hervorgeht,



Schema 1. Fragmentierungsschema von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$  (bezogen auf  $^{74}\text{Ge}$ ).

im Vergleich zum entsprechenden Phenylderivat  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$  stabiler ist und in einer  $\beta$ -Eliminierung  $\text{C}_2\text{H}_4$  abgibt. In einem vergleichbaren Fragmentierungsprozess bei  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  wird nur  $\text{CH}_2$  abgespalten, wobei sich das Ion  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\text{GeO}_2\text{SC}_6\text{H}_5^+$  mit  $m/e=259$  bildet, welches sich dann zu dem stabilen Bruchstück  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HGe}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$  mit  $m/e=259$  umlagert. Die Massenspektren zeigen die ausgeprägte Tendenz des Germaniums, Bindungen mit Aromaten einzugehen. So spalten  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeO}_2\text{SC}_6\text{H}_5^+$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)^+$   $\text{SO}_2$  ab und gehen in die Ionen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeC}_6\text{H}_5^+$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeC}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$  mit  $m/e=209$  bzw.  $m/e=223$  über. Die direkte  $\text{SO}_2$ -Eliminierung aus dem Molekülion ist auch in diesen Fällen wie bei  $(\text{CH}_3)_3\text{SnO}_2\text{SCH}_3^6$  keine bevorzugte Reaktion.

Die Molekülonen der Triphenylgermaniumsulfinsäureester treten im Massenspektrum bei  $m/e=446$  ( $R=C_6H_5$ ) bzw.  $m/e=460$  ( $R=p-CH_3C_6H_4$ ) bezogen auf  $^{74}Ge$  mit grosser Intensität auf. Die mit geringerer Intensität bei  $m/e=462$  bzw.  $m/e=476$  erscheinenden Peaks sind den Ionen  $[(C_6H_5)_3GeO_3SC_6H_5]^+$  bzw.  $[(C_6H_5)_3Ge(p-O_3SC_6H_4CH_3)]^+$  zuzuordnen. Die Sulfinsäureester erweisen sich als recht sauerstoffempfindlich, wobei die Oxydation vermutlich erst während des Eingebens in die Ionenquelle eintritt.

Während  $[(C_2H_5)_3GeO_2SC_6H_5]^+$  und  $[(C_2H_5)_3Ge(p-O_2SC_6H_4CH_3)]^+$  zunächst eine  $C_2H_5$ -Gruppe abspalten, wird eine analoge Abspaltung einer Phenylgruppe aus diesen Molekülonen nur in geringem Masse beobachtet. Hier wird im wesentlichen eine Spaltung der Ge-O-Bindung bevorzugt, wobei in beiden Fällen das  $(C_6H_5)_3Ge^+$ -Fragment bei  $m/e=305$  mit grosser Intensität erscheint. Dieses spaltet anschliessend schrittweise Phenylgruppen ab.

### III. DISKUSSION DER $^1H$ -NMR-SPEKTREN

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $(C_2H_5)_3GeO_2SC_6H_5$  (Lösung in  $CCl_4$ , TMS als Standard) zeigt 2 Signale bei  $9.0\tau$  und  $2.6\tau$  mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis von 15:5. Das Signal bei  $9.0\tau$  lässt sich auf die 3 unmittelbar an Germanium gebundenen Äthylgruppen zurückführen, wobei die Lage bei relativ hoher Feldstärke von der diamagnetischen Abschirmung des Germaniums herrührt. Merkwürdigerweise zeigt das Signal im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung  $(C_2H_5)_3GeBr$  selbst bei 5-facher Dehnung keinerlei Aufspaltung. Das Signal bei  $2.6\tau$  entspricht den 5 Phenylprotonen.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $(C_6H_5)_3Ge(p-O_2SC_6H_4CH_3)$  (Lösung in  $CDCl_3$ , TMS als Standard) erscheint das Signal der 3 Methylprotonen am  $p$ -substituierten Aromaten als Singulett mit einer chemischen Verschiebung von  $7.67\tau$ . Das stark aufgespaltene Signal bei  $2.5\tau$  ist auf die 19 Protonen der Aromaten (15 der direkt am Ge-Atom gebundenen Aromaten und 4 des  $p$ -substituierten Aromaten) zurückzuführen. Das Integrationsverhältnis von 19/3 bestätigt diese Zuordnung.  $(C_6H_5)_3GeO_2SC_6H_5$  zeigt nur das für aromatische Protonen typische Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $2.5\tau$ .

### IV. DISKUSSION DER IR-SPEKTREN

Die IR-Spektren der Triorganogermaniumsulfinsäureester sind bei *ca.*  $1125\text{ cm}^{-1}$  und *ca.*  $800\text{ cm}^{-1}$  durch 2 charakteristische Banden gekennzeichnet (vgl. Tabelle 1), welche SO-Valenzschwingungen entsprechen.

Während es sich bei der kürzerwelligen Schwingung um die Absorption der SO-Gruppierung mit nicht verbrücktem Sauerstoff handelt, kann die längerwellige, sehr intensive Bande zweifelsfrei der asymmetrischen S-O-Ge-Schwingung zugeordnet werden. Aus Lage und Frequenzdifferenz beider S-O-Schwingungen geht eindeutig hervor, dass der  $RSO_2^-$ -Rest im Gegensatz zu den homologen Zinnsulfonaten<sup>6,7</sup> über ein O-Atom an das Ge-Atom gebunden ist. Demnach liegt hier im eigentlichen Sinne keine Komplexverbindung vor, vielmehr weisen die IR-Spektren auf Ester hin, wofür auch die anderen Eigenschaften sprechen. Das Germanium unterscheidet sich damit wesentlich vom Zinn und Blei, von denen bisher keine Beispiele einer Sulfonato-O-Gruppierung bekannt sind. Silicium und Germanium nehmen damit zwischen Kohlenstoff einerseits und Zinn bzw. Blei andererseits eine gewisse

TABELLE 1

$\nu(\text{S-O})$ - UND  $\nu_{\text{as}}(\text{S-O-Ge})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (in  $\text{cm}^{-1}$ ) DER SULFINSÄUREESTER  $\text{R}_3\text{GeO}_2\text{SR}'$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )

Verbindung	$\nu(\text{SO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SOGe})$	Phase
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$	1123 st	838 sst	Film
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	1122 st	834 sst	Film
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$	1127 st	804 sst	Fest/KBr
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$	1126 st	794 sst	Fest/KBr

<sup>a</sup> st, stark; sst, sehr stark.

Mittelstellung ein. Während Silicium offensichtlich nicht in der Lage ist, stabile Sulfinate zu bilden, liegen beim Germanium zweifelsfrei stabile Sulfinsäureester vor.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen von Triorganosilicium- und -germaniumhalogeniden mit Silberorganosulfonaten werden in Schlenkrohren mit aufgesetztem Tropftrichter unter peinlichem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bzw. im Hochvakuum durchgeführt<sup>19</sup>. Die Lösungsmittel müssen wasserfrei und  $\text{N}_2$ -gesättigt sein.

##### A. Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$

Zu 4,0 g (16,1 mMol) gut getrocknetem  $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  gibt man 25 ml  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und lässt unter Rühren 24 h bei  $80^\circ$  reagieren. Nach Filtrieren (G 4) des ausgefallenen  $\text{AgCl}$  zieht man überschüssiges  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  ab.  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  lässt sich IR-spektroskopisch einwandfrei nachweisen. Nach dem Destillieren des Gemisches im Hochvakuum erhält man eine stechend riechende ölige Flüssigkeit, bei der es sich auf Grund der Spektren um  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCl}$  handelt. (Gef.: C, 44,86; H, 3,22; S, 19,60.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClOS}$  ber.: C, 44,85; H, 3,11; S, 19,93 %.)

##### B. Umsetzung von $\text{R}_3\text{GeBr}$ mit $\text{AgO}_2\text{SR}'$ ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )

###### (1). Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOR}'$ ( $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )

3–4 mMol  $\text{R}'\text{SO}_2\text{Ag}$  werden in ca. 20 ml Aceton suspendiert; hierzu tropft man langsam die entsprechende Menge  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ . An der Eintropfstelle entsteht der gelbliche flockige Niederschlag von  $\text{AgBr}$ , während das silbrigglänzende  $\text{R}'\text{SO}_2\text{Ag}$  verschwindet. Nach der gesamten Zugabe wird noch ca. 15 Min gerührt und anschließend  $\text{AgBr}$  auf einer mit Glaswolle belegten G 4 Fritte abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt die farblose, angenehm riechende Flüssigkeit des entsprechenden Esters  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeO}_2\text{SR}'$  zurück.

(a). Triäthylgermaniumbenzolsulfinsäureester. Einwaage 778 mg (3,12 mMol)  $\text{AgO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$  und 749 mg (3,12 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ . Ausbeute ca. 80%. (Gef.: C, 47,74; H, 7,23; S, 9,92.  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{GeO}_2\text{S}$  ber.: C, 47,90; H, 6,67; S, 10,64 %.)

(b). Triäthylgermaniumparatoluolsulfinsäureester. Einwaage 663 mg (2,52 mMol)  $\text{Ag}(p\text{-O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$  und 605 mg (2,52 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ . Ausbeute ca. 80%. (Gef.: C, 49,48; H, 7,04; S, 10,06.  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{GeO}_2\text{S}$  ber.: C, 49,70; H, 7,02; S, 10,17 %.)

(2). Darstellung von  $(C_6H_5)_3GeO_2SR'$  ( $R' = C_6H_5, p-CH_3C_6H_4$ )

Die Darstellung erfolgt zunächst analog (1), jedoch mit  $CHCl_3$  als Lösungsmittel. Um die Verbindungen kristallin zu erhalten wurden die öligen Reaktionsprodukte mit Petroläther digeriert. Nach Kristallisation wird filtriert (G 3) und schliesslich trocknet man die farblosen Ester im Hochvakuum.

(a). Triphenylgermaniumbenzolsulfinsäureester. Einwaage 496 mg (1.99 mMol)  $AgO_2SC_6H_5$  und 764 mg (1.99 mMol)  $(C_6H_5)_3GeBr$ . Ausbeute ca. 90%. (Gef.: C, 64.24; H, 4.38; S, 7.10.  $C_{24}H_{20}GeO_2S$  ber.: C, 64.77; H, 4.40; S, 7.20%.)

(b). Triphenylgermaniumparatoluolsulfinsäureester. Einwaage 524 mg (1.36 mMol)  $(C_6H_5)_3GeBr$  und 358 mg (1.36 mMol)  $Ag(p-O_2SC_6H_4CH_3)$ . Ausbeute ca. 90%. (Gef.: C, 65.62; H, 5.10; S, 6.94.  $C_{25}H_{22}GeO_2S$  ber.: C, 65.35; H, 4.79; S, 6.98%.)

C. Massen-,  $^1H$ -NMR- und IR-Spektren

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Spektrometer der Firma Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B-Quelle, 70 eV, Direkteinlass, Quelltemperatur  $150^\circ$ ). Die  $^1H$ -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät C-60 H der Firma Jeol bei einer Frequenz von 60 MHz mit TMS als Standard aufgenommen. Ausserdem diente ein Kernresonanzgerät der Firma Varian A-60A zur Aufnahme. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 7-Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma registriert.

DANK

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

## LITERATUR

- 1 G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 315.
- 2 E. Lindner und G. Vitzthum, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 308.
- 3 E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Vitzthum, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 193.
- 4 E. Lindner und I.-P. Lorenz, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1032.
- 5 E. König, E. Lindner, I.-P. Lorenz und G. Ritter, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 123.
- 6 E. Lindner, U. Kunze, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 119.
- 7 E. Lindner, U. Kunze, G. Vitzthum, G. Ritter und A. Haag, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 131.
- 8 E. Lindner, U. Kunze und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 59.
- 9 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 51.
- 10 R. Gelius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349 (1967) 22.
- 11 F. Huber und F.-J. Padberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 351 (1967) 1.
- 12 U. Stahlberg, R. Gelius und R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355 (1967) 230.
- 13 C. W. Fong und W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 365.
- 14 D. Wittenberg, T. C. Wu und H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1898.
- 15 A. Berger (General Electric) *U.S. Pat.* 3 483 241 (9.12.69); *Patentschnellbericht B*, 9, 14 (1970) 81.
- 16 W. Kitching und C. W. Fong, *Organometal. Chem. Rev. A*, 5 (1970) 281.
- 17 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, W. Kitching, C. W. Fong und W. A. Adwell, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C20 und die dort cit. Literatur.
- 18 D. Langner, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1971.
- 19 K. Schardt, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1972.