

PENTAALKYLSILOXALANE

HUBERT SCHMIDBAUR

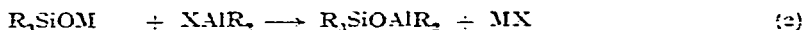
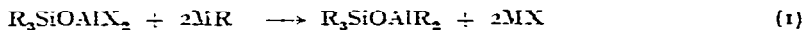
*Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. März 1963)

Im Rahmen der intensiven Suche nach beständigen anorganischen bzw. metallorganischen Hochpolymeren wird schon seit einiger Zeit von verschiedenen Seiten versucht, die Eigenschaften von Silikonen durch den Einbau von Heteroatomen zu verbessern bzw. bestimmten Verwendungszwecken anzupassen^{1,2}. Naturgemäss konzentriert sich das Interesse in diesem Zusammenhang auf die Alumosiloxane, die zu den anorganischen Alumosilikaten in ähnlicher Beziehung stehen wie die reinen Silikone zu Quarz. Die Synthese niedermolekularer Modellspezies und ihre physikalische und chemische Untersuchung scheint uns ein möglicher Weg, letztlich auch Aussagen über die kompliziert zusammengesetzten polymeren Verbindungen dieser Stoffklasse zu erarbeiten, deren Eigenschaften bisher die in sie gesetzten Erwartungen enttäuscht haben^{1,2}.

ALLGEMEINE DARSTELLUNGSVERFAHREN

Den einfachsten Alumo-siloxanen oder Siloxalanen mit Si-O-Al-Brücken kommt formal die Zusammensetzung $R_3SiOAlR_2$ zu. Die überraschend spärlichen Literaturangaben darüber beschränken sich praktisch auf eine nur begrenzt anwendbare Synthesemöglichkeit, während über die Struktur dieses Verbindungstyps nichts bekannt wurde^{3,4}. Wir haben zwei allgemein anwendbare Verfahren ausgearbeitet, die die gewünschten Siloxalane unter einfachen Bedingungen in hoher Reinheit und in hohen Ausbeuten liefern. Dabei bedient sich das erste Syntheseprinzip der Alkylierung von Trialkylsiloxy-aluminium-halogeniden, das andere der Umsetzung von Alkali-trialkylsilanolen mit Dialkylhalogenalanen. Im ersten Fall ist im leicht zugänglichen Ausgangsmaterial^{5,6,7} die gewünschte Si-O-Al-Konfiguration fertig ausgebildet und erfordert nur noch die Einführung von Alkylgruppen am Aluminium (Gl. 1), während im letzten Fall die Si-O-Al-Verbrückung erst nach der Alkylierung von Silyl- und Alanylrest geschlossen wird (Gl. 2).

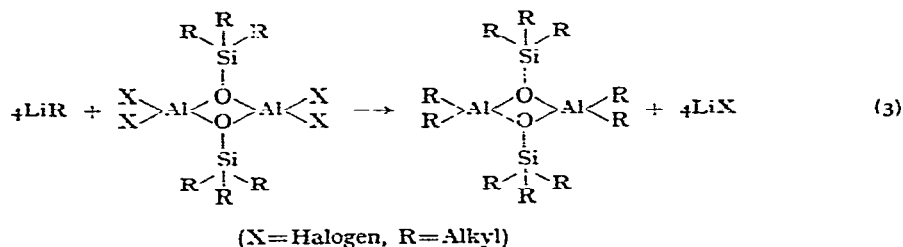


(M=Metall, X=Halogen)

Alkylierung von Trialkylsiloxy-aluminium-dihalogeniden

Bereits früher konnten wir zeigen, dass den Trialkylsiloxy- und Trialkylsilazaluminium-dihalogeniden nicht monomere, sondern dimere Struktur zukommt^{7,8},

die deren chemische Eigenschaften wesentlich beeinflusst. So zeigen sie z.B. im Zusammenhang mit der Alkylierung ungewöhnlich geringe Reaktivität. Die Reaktion (1), die, nachdem sich auch die Produkte als dimer erwiesen haben, nun richtiger nach Gl. (3) formuliert werden muss, läuft nur mit starken Alkylierungsmitteln und bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur mit brauchbarer Geschwindigkeit und befriedigenden Ausbeuten ab. Nur die Lithiumalkyle reagieren glatt nach Gl. (3), während z.B. Grignard-reagenzien erst weit über 100° und in unübersichtlicher Weise eine Alkylierung bewirken:

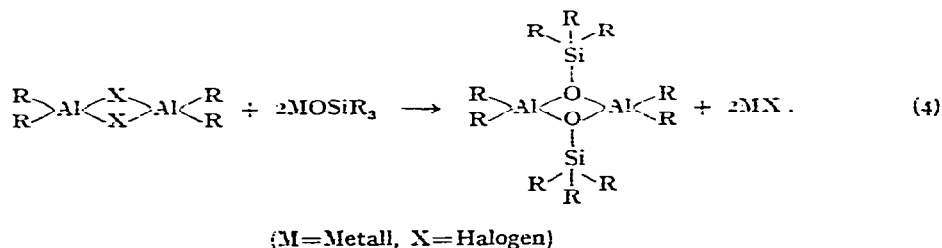


Offensichtlich verleiht die formulierte Struktur mit viergliedrigem anorganischem Ringsystem den Verbindungen beachtliche Stabilität, die von den monomeren Verbindungen mit Elektronenlücke am Aluminiumatom nicht zu erwarten wäre.

Dialkylhalogenalane und Alkalitrialkylsilanolate

Die hohe Reaktivität der Halogenalkylalane gegenüber Alkalisilanolaten macht dieses Verfahren zu einer vielseitig anwendbaren und unter schonendsten Bedingungen durchführbaren Reaktion, die für präparative Arbeiten im grösseren Masstab bestens geeignet erscheint, sofern die nötigen Vorkehrungen für die Handhabung der empfindlichen Alkylhalogenalane getroffen werden. (Da letztere für die obige Reaktion dagegen nicht erforderlich waren, ist die Alkylierung der Siloxyhalogenalane für den Laboratoriumsgebrauch die Methode der Wahl.)

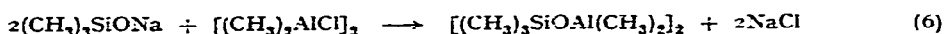
Nachdem bekanntlich auch Dialkyl-halogenalane dimere Struktur besitzen, ist die Einführung der Siloxygruppen durch Alkalisilanolate auch hier gegenüber Gl. (2) exakter nach Gl. (4) zu formulieren:



Der beobachtete stark exotherme Charakter dieser Umsetzung und ihre selbst bei tiefen Temperaturen hohe Geschwindigkeit zeigt eindrucksvoll die auffallend hohe Bildungstendenz des Vierringsystems der Pentaalkylsiloxalane.

PENTAMETHYLSILOXALAN

Nach den vorstehend beschriebenen Synthesepinzipien lässt sich Pentamethylsiloxalan als Grundglied der homologen Reihe der Alkylsiloxalane z.B. entweder durch Methylierung von Trimethylsilyoxydichloralan mit Methyllithium oder etwa durch Umsetzung von Natriumtrimethylsilanolat mit Dimethylchloralan leicht darstellen und in ausgezeichneter Reinheit und befriedigenden Ausbeuten isolieren:



Reines Pentamethylsiloxalan (I) bildet schön ausgebildete monokline farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 45.5° , die sich im Vakuum leicht zu grossen Einkristallen resublimieren lassen. Es destilliert bei $81.5^\circ/10$ unzersetzt und sublimiert bei $35^\circ/1$. Erstaunlicherweise kann es selbst noch unter Normaldruck bei ca. 200° destilliert werden und zeigt dabei nur geringe Zersetzungerscheinungen. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{AlOSi}$ und ergibt zusammen mit kryoskop. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{Al}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ oder

TABELLE 1
BANDEN DES IR-SPEKTRUMS VON PENTAMETHYLSILOXALAN (I)

Bande (cm^{-1})	Zuordnung
2940	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2857	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
1438	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3(\text{Si})$
1404	
1252	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{Si})$
1192	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3(\text{Al})$
1063	$\nu\text{SiO}(\text{Al}_2)$
844	$\rho\text{CH}_3(\text{Si})$
760	
690	$\rho\text{CH}_3(\text{Al})$

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR-SPEKTRUMS DES PENTAMETHYLSILOXALANS (I) UND DES TRIMETHYLDIÄTHYLSILOXALANS (II)$

	$\tau_1(\text{SiCH}_3)$ [ppm] (a)	$\tau_2(\text{AlEt})$ [ppm]		$J(\tau_1-\tau_2)$	$J_{\text{H}^{13}\text{C}(\text{Si})}$ [Hz]	J_{HCCN} [Hz]
		CH_3 (b)	CH_3 (c)			
(I)	9.80*	10.82	—	—	118.5	—
(II)	9.73**	9.17(T)	10.14(Q)	-0.97	119.0	8.0

T = Triplett, Q = Quartett.

Intensitäten: *(a):(b) = 3:2. ***(a):(b):(c) = 9:6:4.

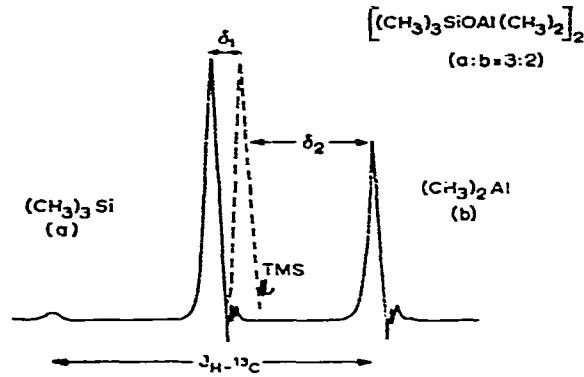


Fig. 1.

$[(CH_3)_3SiOAl(CH_3)_2]_2^*$. Die Verbindung ist in unpolaren und nicht protonenaktiven organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, CCl_4 , Pentan, Cyclohexan, usw. ausgezeichnet löslich, ihre Dichte beträgt 0.980 g/cm^3 .

(I) zeigt im Bereich von $3-15 \mu$ ein charakteristisches IR-Spektrum, dessen

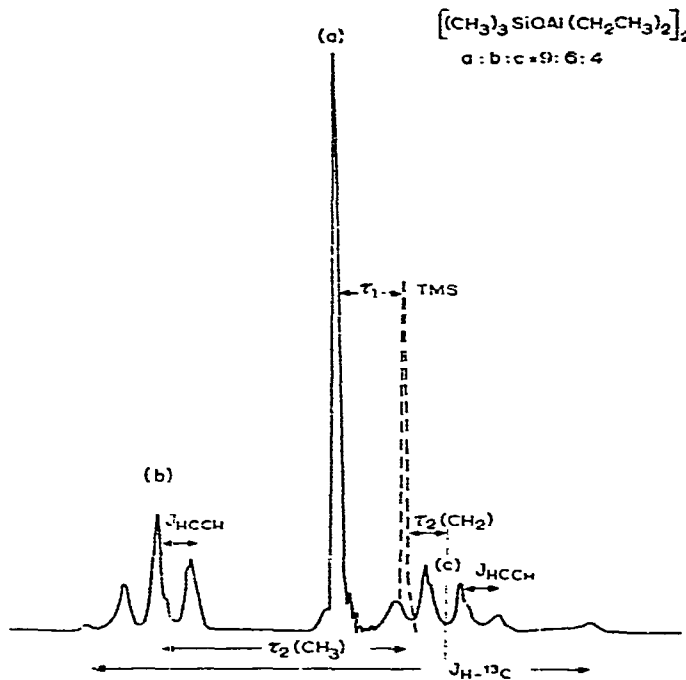


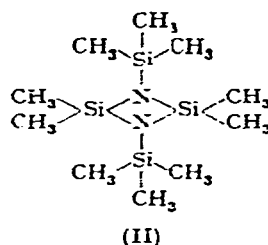
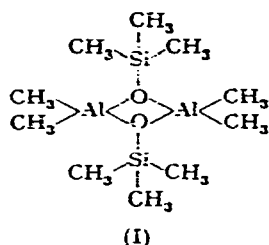
Fig. 2.

Banden in Tab. 1 aufgeführt und zugeordnet sind. Diese Werte beweisen das Vorhandensein aller von der Formel $[(CH_3)_3SiOAl(CH_3)_2]_2$ geforderten einfachen Struktureinheiten. Aus der qualitativen Auswertung des in Fig. 1 und Tab. 2 angegebenen

* Vgl. z.B. ¹⁹ und ²⁰.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergibt sich zusätzlich eindeutig das Vorliegen von je zwei gleichwertigen Trimethylsilyl- und Dimethylalumo-Gruppen im Molekül. Schliesslich liess sich durch Dipolmessungen nachweisen, dass der Verbindung in benzolischer Lösung kein Dipolmoment zukommt.

Wir haben deshalb für (I) die nebenstehend wiedergegebene Strukturformel mit viergliedrigem Al-O-Ring vorgeschlagen, die mit allen bisher angeführten Ergebnissen in Einklang steht⁷.



Eine sorgfältige Röntgenanalyse hat diese Struktur inzwischen bestätigt¹⁰ und macht zusätzlich genaue Aussagen über Symmetrie- und Hybridisierungs-Verhältnisse des Moleküls möglich. Die Dimensionen der Elementarzelle ($Z = 2$) und die Raumgruppe (P_{3m1}) ergaben eine genaue Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten des kürzlich von W. FIXK^{11,12} dargestellten isosteren Silazan-Körpers der Formel (II), des Tetramethyl- N,N' -bis-trimethylsilyl-cyclodisilazans¹³.

(I) und (II) sind demnach¹⁰ nicht nur isomorph und isoelektronisch, sondern auch isostrukturell und die in (I) und (II) enthaltenen Atome sind geometrisch in gleicher Weise angeordnet. Daraus ergibt sich ein völlig ebenes Si-O-Al-O-Si-Gerüst mit dreibindigen Sauerstoffatomen, dessen Methylgruppen an den Aluminiumatomen jeweils symmetrisch oberhalb oder unterhalb dieser Ebene liegen, während Methylgruppen an den Siliciumatomen die Ecken der Grundflächen der beiden Siliciumtetraeder besetzen, die gegenseitig ihrerseits wieder "auf Lücke" stehen (Fig. 3).

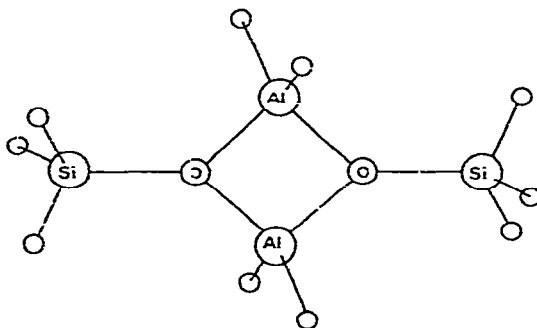


Fig. 3.

Alle Kohlenstoff-, Silicium- und Aluminiumatome besitzen also in erster Näherung sp^3 -Hybridisierung, deren Tetraedervinkel nur bei den am gespannten und fast quadratischen Vierring beteiligten Aluminiumatomen für den $C-Al-O$ -Winkel

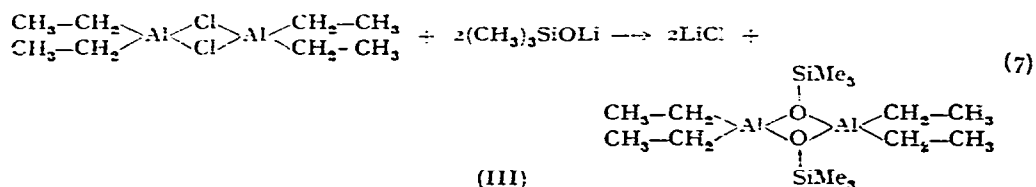
auf etwa 90° zusammengebogen sind. Den Sauerstoffatomen ist dagegen sp^2 -Charakter zuzuschreiben, wobei allerdings wieder der Winkel zwischen den O-Al-Bindungen im Ring von theoretisch 120° auf fast 90° verkleinert wird. Das verbleibende freie Elektronenpaar an den Sauerstoffatomen muss danach ein auf der sp^2 -Ebene senkrecht stehendes p-Orbital besetzen und ermöglicht eine Überlappung mit den freien d-Orbitalen der Silicium- und Aluminiumatome. Auf diese Weise bleibt der in Siloxanen und Alumoxanen besonders starke $d\pi p\pi$ -Bindungsanteil wenigstens zum Teil erhalten.

Diese Überlegungen werden auch durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt. Die chemische Verschiebung der Protonen der Trimethylsiloxygruppe ist in Methylsiloxanen normalerweise kaum von der des Tetramethylsilans verschieden, da der induktive Effekt des stark elektronegativen Sauerstoffatoms durch den entgegengesetzt wirkenden abschirmenden Effekt der $d\pi p\pi$ -Bindungen nahezu kompensiert wird^{7, 14, 15}. Im Pentamethylsiloxalan dagegen weisen diese Protonen gegenüber denen des Hexamethyldisiloxans oder des Oktamethyltrisiloxans eine merkliche Verschiebung nach niedrigeren Feldern auf, was durch die Schwächung des Si-O- π -Bindungsanteils gut erklärlich ist. Durch die gute Konstanz der Kopplungskonstante $J_{\text{H-13C}}$ in diesen Methylgruppen ist dabei gewährleistet, dass die Hybridisierung an den C-Atomen davon nicht beeinträchtigt wird. Demgegenüber weisen die Protonen der Me_2Al -Gruppen die erwartete grosse chemische Verschiebung nach höheren Feldern auf und machen damit sowohl den in Richtung auf den Kohlenstoff hin polarisierten Charakter der Al-C-Bindung, als auch Al-O-Bindungen mit $d\pi p\pi$ -Bindungsanteilen erkennbar.

Eine genaue Betrachtung des Modells der Fig. 3 lässt schliesslich auf einen auffallend kleinen transannularen Al-Al-Abstand von ca. 2.6 \AA aufmerksam werden, der grössenordnungsmässig eine Aluminium-Aluminium-Wechselwirkung möglich erscheinen lässt (Kovalenter Radius des Al 1.258 \AA). Diese Wechselwirkung erscheint durch gegenseitige Überlappung der d-Orbitale der Aluminiumatome, die sich ihrerseits mit den p-Orbitalen der Sauerstoffatome überdecken, theoretisch durchaus denkbar und wurde auch bereits für das isostrukturelle Silazan (II) diskutiert¹⁶.

SI-TRIMETHYL-AL-DIÄTHYL-SILOXALAN

Die beim Pentamethylsiloxalan entwickelten Bindungsvorstellungen treffen auch auf höhere Homologe, wie etwa Trimethyl-diäthyl-siloxalan der Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ zu. Wir haben diese Verbindung aus Diäthylchloralan und Lithiumtrimethylsilanolat in einfacher Weise dargestellt:



(III)

(III) wurde bereits früher auf anderem Wege dargestellt³. Unsere Untersuchungen zeigen, dass es ebenfalls dimer ist. Es entspricht in seiner thermischen Stabilität,

seiner guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und seinen chemischen Eigenschaften weitgehend dem Pentamethylsiloxalan. (Im IR-Spektrum erscheinen hier die Banden der Trimethylsiloxy-gruppe im Vergleich mit (I) bei fast gleichen Wellenzahlen.) Im NMR-Spektrum zeigt das Protonensignal der Trimethylsilylreste wiederum eine merkbliche chemische Verschiebung nach niederen Feldern; die durch Spin-Spin-Kopplung aufgespaltenen Signale der Äthylgruppen sind erwartungsgemäss in Form eines klar getrennten Quartetts und Triplets stark nach höheren Feldern verschoben (Tab. 2). Die interne Verschiebungsdifferenz zwischen der Methylen- und der Methylgruppe $\Delta(\tau_{\text{CH}_3} - \tau_{\text{CH}_2})$ übertrifft bei gleicher Kopplungskonstante $J_{\text{H-C-C-H}}$ interessanterweise sogar jene beim Diäthylchloralalan^{17,18} und Triäthylaluminium. (Fig. 2).

DIE CHEMISCHE REAKTIVITÄT DER PENTAALKYLSILOXALANE

Ausgehend von der eingangs skizzierten Problemstellung kam einer Untersuchung der chemischen Reaktivität der Siloxalane unter dem Gesichtspunkt ihrer Struktur besondere Bedeutung zu. Dabei haben wir gefunden, dass diese Verbindungen durch die Dimerisierung thermisch beachtlich stabil werden. Sie erweisen sich jedoch im Vergleich mit reinen Siloxanen als recht empfindlich gegen heterolytische Angriffe jeder Art. Dies trifft besonders im geschmolzenen und gelösten Zustand zu, wo sich keine zusammenhängende schützende Haut von silikonhaltigem Aluminiumoxid ausbilden kann. Während nämlich kristallines (I) aus diesem Grund an der Luft nur langsam verwittert, reagiert es im Lösungsmittel oder in der Schmelze heftig mit Wasser, Alkoholen, Säuren, Basen, Säureanhydriden oder -halogeniden u.v.a. (Im Vergleich mit anderen Aluminiumalkylverbindungen hingegen ist die Reaktivität drastisch eingeschränkt und die Pentaalkylsiloxalane zählen zu den reaktionsträgsten Aluminiumalkylen.) Damit ist klar gezeigt, dass die Auffüllung der Elektronenlücke an den Aluminiumatomen, der empfindlichsten Stelle eines Siloxalanmoleküls, durch Koordination zu Siloxan-Sauerstoffatomen unter Bildung kleiner Ringe, speziell in Bezug auf nucleophile Angriffe auf diese Aluminiumatome und elektrophile Angriffe auf die Sauerstoffatome keinen wirksamen Schutz darstellt. In jedem Fall lassen die besonderen Bindungsverhältnisse der Siloxalane diese als quasi "ungesättigtes $d\pi\pi$ -Elektronensystem" erscheinen, das sich als sehr reaktiv und additionsbereit erweist*. Es ist daher zu erwarten, dass auch polymeren Alumosiloxanen mit formal dreibindigen Aluminiumatomen prinzipiell nur geringe chemische Stabilität zukommt, wenn die Elektronenlücke an diesen Atomen nicht durch andere Donatoren als die Siloxansauerstoffatome abgesättigt werden kann. Das bisher vorliegende Tatsachenmaterial bestätigt diese Annahme^{1,2}.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die präparativen Arbeiten und alle physik. chem. Messungen wurden durchwegs unter völligem Feuchtigkeitsausschluss und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infracord-Spektrometer mit NaCl-Optik im geschmolzenen Zustand zwischen NaCl-Platten aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden an einem Varian-A-60-Apparat der Frequenz 60 MHz

* Auch die analoge Silanverbindung $[\text{H}_3\text{SiOAl}(\text{CH}_3)_2]_2$ ist dimer aufgebaut⁹.

bei 23° in CCl₄-Lösungen mit Konzentrationen von 5 ± 1% gegen Tetramethylsilan vergleichbarer Konzentration als internen Standard vermessen. Es gelten die dafür üblichen Fehlergrenzen.

(1) *Pentamethylsiloxalan*

15 g frisch sublimiertes Trimethylsiloxydichloralan^{5,6} werden in 200 ml wasserfreiem Diäthyläther gelöst und unter starkem Rühren und Kühlung mit Eiswasser langsam mit der berechneten Menge einer Lösung von Methylithium in Diäthyläther von bekanntem Gehalt versetzt. Es bildet sich ein körniger weisser Niederschlag von Lithiumchlorid, der sich nach anschliessendem 3-stündigem Rückflusskochen gut absetzt, sodass die überstehende klare Lösung unter Schutzatmosphäre abdekantiert oder filtriert werden kann. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der flüssige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Aus der Fraktion vom Sdp. 75–95°/11 scheiden sich beim Stehen grosse Kristalle aus, die bei nochmaliger Destillation bei 80–83°/11 übergehen und gegebenenfalls noch durch Sublimation bei 35°/1 endgültig gereinigt werden können. Schmp. 45.5°, Sdp. 81.5°/11 Reinausbeute 8.1 g (68%). (Gef.: C, 40.22; H, 10.03; Al, 19.06; Mol.-Gew., 286.5, 296.5. C₅H₁₅AlOSi ber.: C, 41.06; H, 10.38; Al, 18.45%; Mol.-Gew., 292.4.)

(2) *Si,Si,Si-trimethyl-Al,Al-diäthyl-siloxalan*

23.3 g Diäthylchloralan wurden rasch in 100 ml wasserfreiem Cyclohexan gelöst und unter intensivem Rühren langsam mit einer Lösung von 18.6 g frisch sublimiertem Lithiumsilanolat in weiteren 100 ml C₆H₁₂ zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung verläuft stark exotherm und wird durch Eiskühlung unter Kontrolle gehalten. Es wird noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur weitergerührt, dann über Nacht absitzen lassen und durch eine Glasfritte filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum destilliert, Sdp. 115–120°/1 (subl.). Mehrmalige Destillation liefert ein nur wachsig kristallines Produkt befriedigender Reinheit, das mit Spuren Luftfeuchtigkeit sofort zerfliesst. Schmp. 105–113°; Sdp. (subl.) 115°/1 (Lit. Sdp. 135–140°/18). Ausbeute 24.5 g (72.7% d.Th.). (Gef.: Al, 14.9, 15.1; Mol.-Gew., 354. C₇H₁₉AlOSi ber.: Al, 15.5%; Mol.-Gew., 348.5.)

IR: Me₃SiO: 2940 st., 2856 st., 1448 schw., 1252 s.st., 1070 (ν-Si-O) st., 840 s.st., 765 st., 692 schw. AlEt₂: 2940 st., 2856 st., 1460 schw., 1405 m., 990 m., 948 m., 919 schw., 816., 758 st.

Die Darstellung des (I) aus Me₂AlCl und NaOSiMe₃ erfolgt analog (Ausbeute 84% d.Th.).

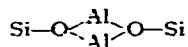
DANK

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. MAX SCHMIDT, bin ich für die grosszügige Förderung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) danke ich für die Unterstützung.

ZUSAMMENFASSUNG

Pentamethylsiloxalan, das Grundglied der Reihe der Pentaalkylsiloxalane, wird dargestellt durch Methylierung von Trimethylsiloxy-dichloralan mit Methylithium

oder durch die Umsetzung von Dimethylchloralan mit Natriumtrimethylsilanolat. Auf analoge Weise ist Si, Si, Si -trimethyl- Al, Al -diäthyl-siloxalan erhältlich aus Diäthylchloralan und Lithium-trimethylsilanolat. IR- und NMR-spektren sowie Molegewichtbestimmungen und Dipolmessungen beweisen für diese Verbindungen eine dimere Struktur mit ebenem



gerüst. Die Struktur- und Bindungs-probleme dieser Heterosiloxane werden diskutiert und zu ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften in Beziehung gesetzt.

SUMMARY

Pentamethylsiloxalane, the basic member of the penta-alkylsiloxalane series, was prepared from (trimethylsiloxy)-dichloroalane and methyl lithium as well as from dimethylchloroalane and sodium trimethylsilanolate. Similarly, Si, Si, Si -trimethyl- Al, Al -diethylsiloxalane was obtained from diethylchloroalane and lithium trimethylsilanolate. A dimeric structure, containing a planar



skeleton, has been established for these compounds by means of IR and NMR spectra, dipole moment and molecular weight determinations. Physical and chemical properties are discussed in relation to some problems of structure and bonding in this type of heterosiloxanes.

LITERATUR

- 1 M. F. LAPPERT UND G. J. LEIGH, *Developments in Inorganic Polymer Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1962.
- 2 F. G. A. STONE UND W. A. G. GRAHAM, *Inorganic Polymers*, Acad. Press, New York, 1962.
- 3 H. JENKNER, *Z. Naturforsch.*, 14b (1959) 113.
- 4 H. E. PETREE, *Am. Chem. Soc. Meeting*, New Jersey, 1959, p. 51 N.
- 5 N. F. ORLOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 114 (1957) 1033.
- 6 A. H. COWLEY, F. FAIRBROTHER UND M. SCOTT, *J. Chem. Soc.*, (1959) 717.
- 7 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1069.
- 8 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 328.
- 9 W. A. KRINER, A. G. McDIARMID UND E. CH. EVERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1546.
- 10 P. J. WHEATLEY, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2562.
- 11 W. FINK, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 736.
- 12 W. FINK, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 1081.
- 13 P. J. WHEATLEY, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1721.
- 14 M. P. BROWN UND D. E. WEBSTER, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 698.
- 15 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 328.
- 16 W. FINK, Privatmitteilung.
- 17 E. B. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 960.
- 18 J. SMIDT, M. P. GROENWEGHE UND H. DE VRIES, *Rec. Trav. Chim.*, 81 (1962) 729.
- 19 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 589.
- 20 H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 157.

J. Organometal. Chem., 1 (1963) 28-36