

TITAN-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN XIV*. VINYLITAN-DIALKYLAMIDE

HANS BÜRGER UND HANS-JOACHIM NEESE

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (Deutschland)

(Eingegangen den 30. August 1971)

SUMMARY

Vinyl derivatives of the $(Et_2N)_3Ti$ group were prepared from $(Et_2N)_3TiBr$ and vinyl lithium or -magnesium compounds. The $R-Ti(NEt_2)_3$ compounds were obtained free from impurities for $R = -C(CH_3)=CH_2$ and $-CH=C(CH_3)_2$, while small amounts ($\leq 10\%$) of $(Et_2N)_4Ti$ were present when R was *cis*- or *trans*- $C(CH_3)=CHCH_3$ and $-C(CH_3)=C(CH_3)_2$. The above compounds were characterised by 1H NMR and IR spectra. The complete analysis of the 1H NMR spectra reveals no unusual behaviour of the Ti-bonded vinyl groups. The compounds with $R = -CH=CH_2$ and *cis*- or *trans*- $CH=CHCH_3$ could not be isolated.

ZUSAMMENFASSUNG

Vinyltitan-tris(diäthylamide) $R-Ti(NEt_2)_3$ wurden aus $(Et_2N)_3TiBr$ und Vinyllithium- bzw. -magnesium-Verbindungen dargestellt. Bei $R = -C(CH_3)=CH_2$ und $-CH=C(CH_3)_2$ waren die erhaltenen Produkte frei von Verunreinigungen, doch bei $R = cis$ - und *trans*- $C(CH_3)=CHCH_3$ und $-C(CH_3)=C(CH_3)_2$ stets geringe Mengen ($\leq 10\%$) $(Et_2N)_4Ti$ anwesend. Die genannten Verbindungen wurden durch 1H -KMR- und IR-Spektren charakterisiert. Die vollständige Analyse der 1H -KMR-Spektren gibt keine Hinweise auf ungewöhnliche Bindungsverhältnisse in der Vinyl-Ti-Gruppe. Die Verbindungen mit $R = -CH=CH_2$ und *cis*- oder *trans*- $CH=CHCH_3$ konnten nicht isoliert werden.

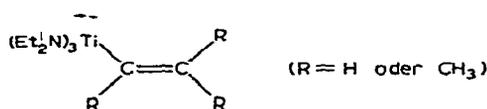
EINFÜHRUNG

σ -Vinyl-Derivate von Übergangsmetallen haben insgesamt weniger Aufmerksamkeit gefunden als die entsprechenden Alkyl-, Aryl-, π -Enyl- und Alkinyl-Derivate^{2,3}. Die bemerkenswerte kinetische Stabilisierung von Ti-C- σ -Bindungen in Alkyl- und σ -Allyl-Derivaten durch Dialkylamido-Gruppen⁴⁻⁶ hat uns veranlasst, auch die Darstellung von Vinyltitan-dialkylamiden zu versuchen. Diese Verbindungen sollten zur Kenntnis der Übergangsmetall-Vinyl-Verbindungen beitragen und u.a. im Hinblick auf reaktionsfähige Zwischenstufen bei der Katalyse der Olefin-

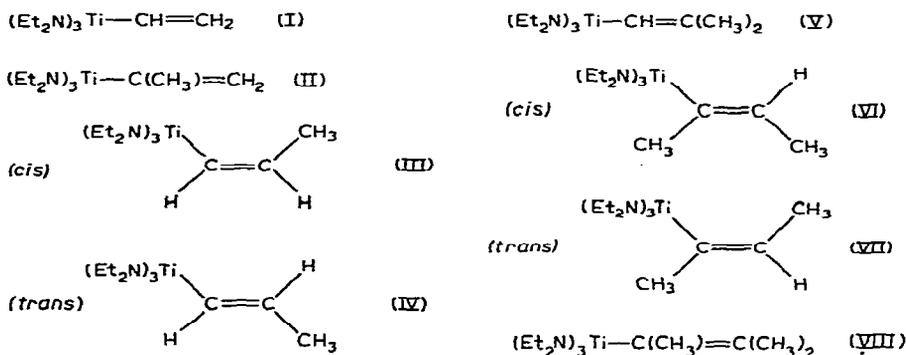
* Für XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

polymerisation sowie den Ablauf ihres thermischen Zerfalls interessante Modellsubstanzen darstellen.

Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der Möglichkeit der Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung.



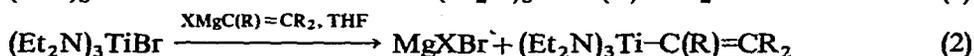
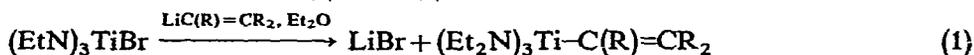
Insgesamt sind 8 unterschiedliche Verbindungen dieses Typs denkbar, (I)–(VIII):



DARSTELLUNG

Zur Darstellung von Organo-Derivaten der $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Ti}$ -Gruppe hatte sich in vorausgegangenen Arbeiten die metallorganische Synthese über Organolithium- oder Grignard-Reagenzien als günstig erwiesen: Organo-Li- und -Mg-Verbindungen reagieren in homogener Phase ausreichend schnell mit den Bromiden $(\text{R}_2\text{N})_3\text{TiBr}$. Nebenprodukte entstehen einerseits durch Mehrfachsubstitution als Folge der Reaktionsfähigkeit der Ti-N-Bindung, zum anderen bereitet die Thermolabilität der erhaltenen Verbindungen häufig Schwierigkeiten, da diese unter den Bedingungen der Aufarbeitung entweder unter Ti-C-Spaltung⁸ oder Dismutierung zu $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$ (und Nebenprodukten) zerfallen und von den Nebenprodukten dann nicht abgetrennt werden können.

Folglich erbrachten einige Versuche zur Synthese der mit (I)–(VIII) bezeichneten Verbindungen nach Gl. (1) bzw. (2) auch Fehlschläge.



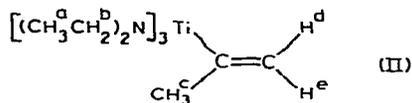
So bildete sich bei Versuchen zur Darstellung von (I) neben nicht umgesetztem $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiBr}$ hauptsächlich $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Ti}$, jedoch nach Aussage des ¹H-KMR-Spektrums kein (I). Ebenso deuten die Ergebnisse bei der Darstellung von (VI), (VII) und (VIII) darauf hin, dass sowohl kleinere Mengen $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Ti}$ als auch bei einem Überschuss des metallorganischen Reagenz zweifach vinylsubstituierte Verbindungen geringer thermischer Stabilität entstehen.

Analytisch einwandfreie Vinyltitan-diäthylamide liessen sich im Falle der 1-Methyl- und 2,2-Dimethylvinyl-Verbindungen (II) und (V) isolieren. Während auf Grund der N-Analysen auch (III) sauber erscheint, zeigen die ^1H -KMR-Spektren jedoch ein Defizit an Vinylprotonen an.

Die ^1H -KMR-Spektren sind in allen Fällen die entscheidenden Reinheits- und Strukturkriterien. Sie sollen deshalb im folgenden diskutiert und im Hinblick auf die Identifizierung und Charakterisierung der einzelnen Verbindungen ausgewertet werden. Die Einzelheiten der Darstellung schliessen sich an jene der analogen Alkyl- und Allyl-Verbindungen^{4,6} an.

^1H -KMR-SPEKTREN

Alle Spektren wurden an $\sim 30\%$ igen Proben gegen C_6H_6 (τ 2.63 ppm) als inneren Standard bei 60 MHz vermessen. Die Proben wurden an einer Vakuumapparatur vorbereitet.



Das Spektrum der Verbindung (II) (Fig. 1) besteht aus dem erwarteten Triplet und Quartett für H^{a} und H^{b} (Tabelle 1) sowie hierzu im richtigen Intensitätsverhältnis aus einem AMX_3 -System mit jeweils einem Dublett von Quartetts für H^{d} und H^{e} sowie einem Dublett von Dubletts für H^{c} . Die in allen hier diskutierten Fällen gerechtfertigte Auswertung erster Ordnung führt auf folgende Kopplungskonstanten der Vinylgruppe:

$$\begin{array}{ll}
 {}^2J(\text{H}^{\text{d}}\text{H}^{\text{e}}) & 3.4 \pm 0.1 \text{ Hz} \\
 {}^4J(\text{H}^{\text{e}}\text{H}^{\text{d}}) & 1.30 \pm 0.05 \text{ Hz} \\
 {}^4J(\text{H}^{\text{e}}\text{H}^{\text{c}}) & 1.62 \pm 0.05 \text{ Hz}
 \end{array}$$

Wie im $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCH}=\text{CH}_2$ liegt H^{e} bei niedrigerem Feld als H^{d} [$\text{H}^{\text{e}}/\text{H}^{\text{d}}$ τ 4.13/4.61 gegen 4.18/4.68 ppm im $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCH}=\text{CH}_2$ ⁹], während gleichzeitig ${}^4J(\text{H}^{\text{e}}\text{H}^{\text{d}})$

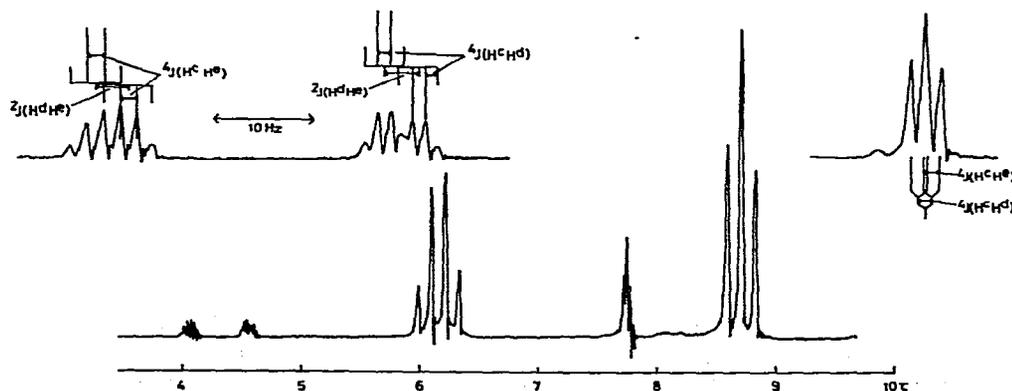


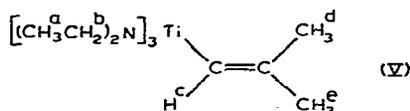
Fig. 1. ^1H -KMR-Spektrum von (II).

TABELLE 1

 ^1H -KMR-SPEKTREN

Verbindung	H-atom	τ (ppm)	J (Hz)	
(II)	H ^a	8.79	$^3J(\text{H}^a\text{H}^b)$	7.0 ± 0.1
	H ^b	6.24	$^4J(\text{H}^c\text{H}^d)$	1.30 ± 0.05
	H ^c	7.82	$^4J(\text{H}^c\text{H}^e)$	1.62 ± 0.05
	H ^d	4.61	$^2J(\text{H}^d\text{H}^e)$	3.4 ± 0.1
	H ^e	4.13		
(V)	H ^a	8.78	$^3J(\text{H}^a\text{H}^b)$	7.0 ± 0.1
	H ^b	6.29	$^4J(\text{H}^c\text{H}^d)$	≈ 0.3
	H ^c	3.42	$^4J(\text{H}^c\text{H}^e)$	1.1 ± 0.1
	H ^d	8.00		
	H ^e	8.11		
(VI)	H ^a	8.75	$^3J(\text{H}^a\text{H}^b)$	7.0 ± 0.1
	H ^b	6.19	$^3J(\text{H}^d\text{H}^e)$	6.1 ± 0.1
	H ^c	7.78	$^4J(\text{H}^c\text{H}^d)$	0.9 ± 0.2
	H ^d	3.83	$^5J(\text{H}^c\text{H}^e)$	1.6 ± 0.1
	H ^e	8.14		
(VII)	H ^a	8.75	$^3J(\text{H}^a\text{H}^b)$	7.0 ± 0.1
	H ^b	6.20	$^3J(\text{H}^d\text{H}^e)$	6.7 ± 0.2
	H ^c	7.75	$^4J(\text{H}^c\text{H}^e)$	1.5 ± 0.2
	H ^d	7.93	$^5J(\text{H}^c\text{H}^d)$	1.3 ± 0.2
	H ^e	3.86		
(VIII)	H ^a	8.79	$^3J(\text{H}^a\text{H}^b)$	7.0 ± 0.1
	H ^b	6.15	$^5J(\text{H}^c\text{H}^d)$	} ≈ 1
	H ^c	7.90	$^5J(\text{H}^c\text{H}^e)$	
	H ^d	8.19		
	H ^e	8.26		

wie im α -Methylstyrol¹⁰ kleiner als $^4J(\text{H}^c\text{H}^e)$ ist.



(V) (Fig. 2) zeigt neben den Signalen der $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppe für H^c ein strukturiertes Multiplett, das als Quartett (J 1.1 Hz) eines Quartetts ($J' \approx 0.3$ Hz) zu deuten ist. H^c spaltet in ein Dublett [$^4J(\text{H}^c\text{H}^e)$ 1.1 Hz] auf, während H^d als breites Singulett mit erkennbarer Quartett-Substruktur [$^4J(\text{H}^c\text{H}^d) \approx 0.3$ Hz] auftritt. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Eine Vertauschung der Zuordnung von H^d und H^e ist zwar denkbar, jedoch liegt im allgemeinen eine zum Ti *trans*-ständige CH_3 -Gruppe bei höherem Feld als eine *cis*-ständige; s.a. (VI)/(VII).

Als Verunreinigungen sind Isobuten, das beim thermischen Zerfall von (V) entsteht, sowie eine geringe Menge substanzfremder NEt_2 -Gruppen zu erkennen.

IR-SPEKTREN

Wir haben von den beiden reinen und ausreichend stabilen Verbindungen (II) und (V) IR-Spektren aufgenommen. Das Spektrum von (V) wird von Fig. 4 wiedergegeben, Tabelle 2 stellt die beiden Spektren mit dem IR-Spektrum von $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_3$ ⁴ zusammen. Insgesamt werden die meisten Banden der Vinylgruppen von denen der Et_2N -Gruppen verdeckt; die auffindbaren Banden der Vinyltitan-Gruppierung sind durch einen Stern gekennzeichnet.

Die C=C-Streckschwingung ist im IR erwartungsgemäss von geringer Intensität und nur bei höherer Schichtdicke (≈ 0.2 mm) an der Reinsubstanz erkennbar. Sie liegt für (V) möglicherweise bei 1672.5 cm^{-1} . Dieser Wert entspräche dem Erwartungswert für alkylierte Äthylene¹². Er besagt, dass zumindest die $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe keine ungewöhnlichen CCC-Winkel aufweist. Es ist allerdings auch denkbar, dass die Banden bei $\approx 1575\text{ cm}^{-1}$ zu $\nu(\text{C}=\text{C})$ gehören. Dies würde auf eine starke elektronische Schwächung der C-C-Bindung hindeuten, wie sie auch in Vinylsilanen beobachtet wird. Weiterhin sind die TiN₃- und TiC-Streckschwingungen bei ≈ 615 und $\approx 500\text{ cm}^{-1}$ klar erkennbar. Diese Werte entsprechen den Beobachtungen an anderen TiN- bzw. TiC-Verbindungen^{4,13,14}.

TABELLE 2

IR-SPEKTREN VON (II), (V) UND $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_3$ ⁴

$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_3$	(II)	(V)	Zuordnung
	274 w		
362 w	379 m	370 m	
		448 vw	
~500 sh	533 m	495 m	* $\nu(\text{TiC})$
605 sh			
620 vs	620 vs	612 vs	$\nu(\text{TiN})$
		731 w	*
793 vs	794 vs	793 s	
885 vs	886 vs	882 vs	
911 m	907 m	903 w	
1006 vs	1007 vs	1005 vs	
1053 w	1051 m	1047 m	
1068 m	1068 m	1064 m	
1100 w	1099 m	1097 m	
1119 w			$\delta_s(\text{CH}_3)$
1159 vs	1155 s	1154 s	
1195 vs	1191 s	1186 s	
1282 w	1280 m	1278 w	
1300 w			
1321 vw	1320 vw	1316 vw	
1338 m	1338 m	1337 m	
1357 vs	1354 vs	1353 s	
1373 vs	1370 vs	1369 s	
1451 s	1450 s	1449 m	
1465 s	1462 s	1465 m	
	1570 vw	1575 vw	}* $\nu(\text{C}=\text{C})$
		1673 w	

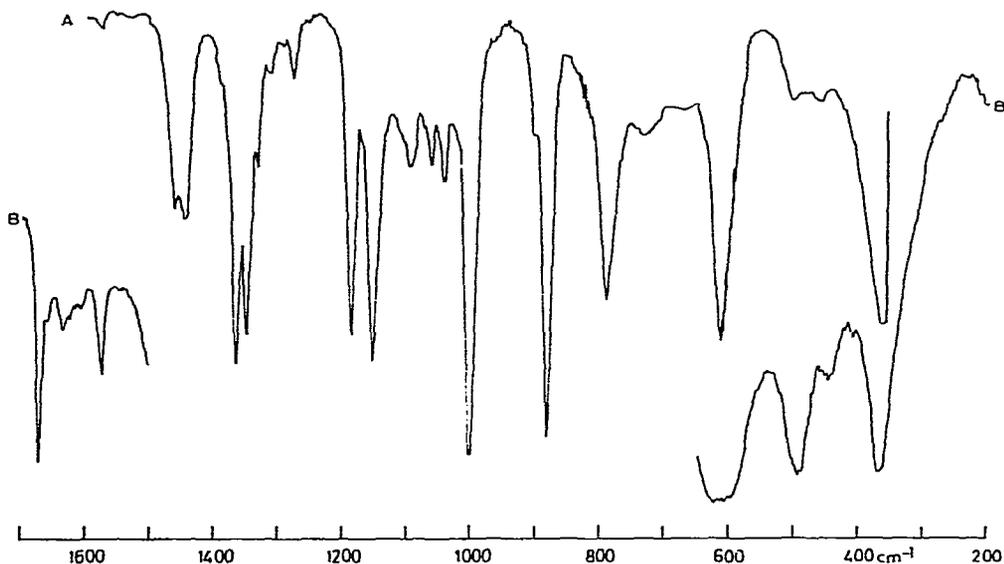


Fig. 4. IR-Spektrum von (V). A: Kapillar; B: ~ 0.2 mm Schichtdicke.

EIGENSCHAFTEN UND THERMISCHE ZERSETZUNG

Bei allen Verbindungen handelt es sich um gelbe, beim Abkühlen glasig erstarrende Flüssigkeiten, die sich mehr oder weniger gut durch Kurzwegdestillation bei $50\text{--}60^\circ/10^{-3}$ mm reinigen lassen. Sie lösen sich unbegrenzt in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther, Äther und THF und bilden mit ihnen keine Komplexe. Von H_2O werden sie spontan hydrolysiert, bei Luftzutritt färben sie sich braun. Über ihre chemischen Eigenschaften werden wir an späterer Stelle berichten.

Die thermische Zersetzung der $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{Ti}$ -Alkyl-Verbindungen⁸ sowie der entsprechenden Allyl-Verbindungen⁶ setzte beim Erhitzen der reinen Proben auf $\approx 120^\circ$ ein und ergab nach einem offensichtlich ionischen, nicht photokatalysierten Mechanismus das entsprechende Alkan in praktisch quantitativer Ausbeute, jedoch das den Allyl-Verbindungen entstammende Olefin nur in Mengen von 30–50%.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Vinyl-Verbindungen interessierte der Ablauf der thermischen Zersetzung im Hinblick auf die beiden Fragen, ob er wie bisher beobachtet abläuft, und welche gasförmigen Reaktionsprodukte in welchen Mengen anfallen. Die zu geringen Mengen an Propylen bzw. Butenen bei der Zersetzung der Allyl- und Methallyl-Verbindungen hatten nämlich auf die Frage nach dem Schicksal der vom Ti abgelösten β -olefinischen Gruppe geführt.

Generell lässt sich über den Zerfall der Vinyltitan-dialkylamide beim Erhitzen, wie in Ref. 8 beschrieben, feststellen, dass er ähnlich wie bei den Allyl-Verbindungen abläuft, also Olefin in weniger als stöchiometrischer Menge in Freiheit gesetzt wird. Die Zersetzungstemperaturen (Tabelle 3) liegen $20\text{--}30^\circ$ unter denen der analogen Alkyl- und Allyl-Verbindungen, und die Ausbeuten an Olefin sind noch geringer. Aus der Zusammensetzung der Gase lässt sich klar erkennen, dass im Verlauf der Zersetzungsreaktion Isomerisierungen, aber auch Folgereaktionen ablaufen, die z.B. für

die Bildung von Isobuten und CH_4 aus (II), aber auch für das erhebliche Defizit an gasförmigen Reaktionsprodukten bezüglich einer stöchiometrischen Abspaltung der Vinylgruppen verantwortlich sind.

TABELLE 3

THERMISCHE ZERSETZUNG DER VERBINDUNGEN (II), (V) UND (VI)

Verbindung	Zers.-Temp. (°C)	Gas (Mol %)	Zusammensetzung, nach sinkenden Anteilen geordnet
(II)	112	30-35	CH_4 , $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, wenig C_2H_4
(V)	110	≈ 30	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, CH_4 , wenig C_2H_4 , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
(VI)	105	≈ 20	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, <i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, wenig CH_4 und Et_2NH

EXPERIMENTELLES

Bei der Darstellung der Substanzen wurde, wie für $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ in Ref. 6 beschrieben, verfahren. Tabelle 5 stellt die experimentellen Einzelheiten der Reaktionsführung zusammen. Die Badtemperaturen für die Kurzwegdestillation liegen bei 50–60° bei 10^{-3} mm; (VIII) siedet bei 80°/10⁻³ mm.

TABELLE 4

STICKSTOFFANALYSEN

Nr.	Summenformel	Gef. (%)	Ber. (%)
(III)	$\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{Ti}$	13.8	13.75
(VIa)	$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{Ti}$	13.8	13.15
(VIb)		13.0	
(VII)	$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{Ti}$	13.3	13.15
(VIII)	$\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Ti}$	13.9	12.70

Ausgangssubstanzen

Ein Teil der Ausgangssubstanzen war käuflich, ein Teil wurde nach folgenden Literaturzitaten dargestellt: $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiBr}^7$; *cis*- $\text{ClCH}=\text{CHCH}_3^{15}$; *cis*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{Br})\text{CH}_3^{16}$; *trans*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{Br})\text{CH}_3^{16}$; $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{Br})\text{CH}_3^{17}$.

Spektren

¹H-KMR. Varian HA/HR 60, ≈ 30%ige Lösungen in Benzol, innerer Standard Benzol (τ 2.63 ppm).

IR. Beckman IR 12, Polyäthylen- und KBr-Fenster, Wellenzahlgenauigkeit ± 3 cm^{-1} .

TABELLE 5

EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

Verbindung	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiBr}$ (g)	Mg/Li	Halogen-Olefin		Lösungsmittel		Ausbeute/Zusammensetzung
		(g)	(g)	(g)	(ml)	(g)	
(I)	13	Li 1.1	CH_2CHBr	11	THF	150	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiBr}$ wenig $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Ti}$ ≈ 10
(II)	17	Mg 2.4	$\text{CH}_3\text{CBrCH}_2$	12	THF	100	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 6
(III)	13	Li 1	<i>cis</i> - CH_3CHCHCl	5.5	Et_2O	150	Gemisch ≈ 5
(V)	21	Li 1.2	$(\text{CH}_3)_2\text{CCHCl}$	8	Et_2O	100	$(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 12
(VIa)	15	Li 1.1	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CHCH}_3$	10.5	Et_2O	200	<i>cis</i> - $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$ mit $\approx 10\%$ $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Ti}$ 10
(VIb)	15	Mg 3	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CHCH}_3$	10.5	THF	100	<i>cis</i> - $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$ 8
(VII)	22	Li 1.4	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CHCH}_3$	14	Et_2O	150	<i>trans</i> - $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$ mit $\approx 5\%$ $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Ti}$ ≈ 10
(VIIIa)	17	Li 1.1	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{Br})\text{CH}_3$	11.5	Et_2O	100	Verunreinigtes $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{TiC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ≈ 5
(VIIIb)	15	Mg 5	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{Br})\text{CH}_3$	12	THF	150	Wie oben ≈ 5

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanziellen Unterstützung und dem Verband der Chemischen Industrie für ein Stipendium an H. J. N. Diese Arbeit wurde mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

LITERATUR

- 1 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 223.
- 2 G. E. COATES, M. L. H. GREEN UND K. WADE, *Organometallic Compounds*, Vol. 2, Methuen, London, 1967, S. 203 ff.
- 3 D. SEYFERTH, *Progr. Inorg. Chem.*, 3 (1962) 129.
- 4 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 129.
- 5 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *Chimia*, 24 (1970) 209.
- 6 H. J. NEESE UND H. BÜRGER, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 213.
- 7 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 370 (1969) 275.
- 8 H. BÜRGER UND H. J. NEESE, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 381.
- 9 R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 15.
- 10 J. S. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959, S. 238.
- 11 R. M. LYNDEN-BELL UND R. K. HARRIS, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Nelson, London, 1969, S. 116.
- 12 L. J. BELLAMY, *Advances in Group Frequencies*, Methuen, London, 1968, S. 21 ff.
- 13 H. BÜRGER, H. STAMMREICH UND T. TH. SANS, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1276.
- 14 D. C. BRADLEY UND M. GITLITZ, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 980.
- 15 L. F. HATCH UND R. H. PERRY JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3262.
- 16 A. S. DREIDING UND R. J. PRATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1902.
- 17 W. KRESTINSKY, *Chem. Ber.*, 55 (1922) 2770.

J. Organometal. Chem., 36 (1972)