

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN TRIS(TRIMETHYLSILYL)SILAN UND -SILAN- d_1

HANS BÜRGER UND WOLFGANG KILIAN

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

(Eingegangen den 9. Mai 1969)

SUMMARY

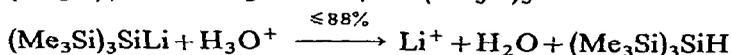
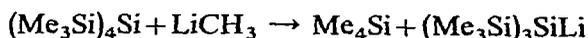
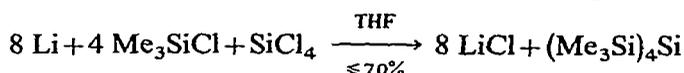
An improved synthesis of $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ and the preparation of $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiD}$ are described. $^1\text{H-NMR}$ -, infrared and Raman spectra and a normal coordinate analysis of these compounds are reported and analyzed with regard to the inductive properties of the Me_3Si group.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neue Synthese für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ sowie die Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiD}$ werden beschrieben. Die $^1\text{H-KMR}$ -, IR- und Raman-Spektren dieser Verbindungen und eine Normalkoordinatenanalyse werden mitgeteilt und im Hinblick auf ihren Zusammenhang mit den induktiven Eigenschaften der Me_3Si -Gruppe analysiert.

EINLEITUNG

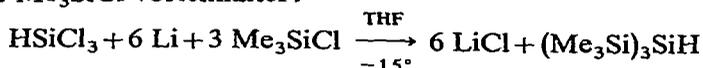
Tris(trimethylsilyl)silan, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, (I), wurde zuerst von Gilman *et al.*¹⁻³ über die saure Hydrolyse des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi}$ nach folgendem Schema⁴ erhalten:



Wir haben uns für die Schwingungs- und Kernresonanz-Spektren von (I) interessiert, da diese Verbindung eine SiH-Bindung besitzt, die in höchstmöglichem Mass dem induktiven Effekt der elektropositiven Me_3Si -Gruppe ausgesetzt ist. Im folgenden berichten wir über unsere Untersuchungen.

DARSTELLUNG

Zur Synthese von (I) erscheint uns die direkte Umsetzung von HSiCl_3 mit Li und Me_3SiCl vorteilhafter:

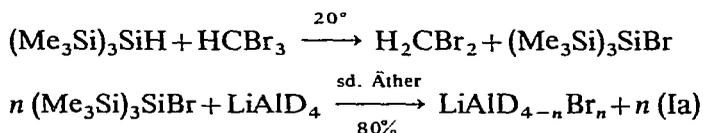


Diese Reaktion erbringt zwar nur 30% an (I), daneben aber noch 50% $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$, das bei Bedarf nach obigem Schema mit LiCH_3 gespalten werden kann.

Der stark elektronenschiebende Einfluss der Me_3Si -Gruppen lässt erwarten, dass die SiH-Bindung besonders hydridisch ist. Dennoch gelang es nicht, die d_1 -Verbindung, (Ia), durch Austauschdeuterierung* nach



zu erhalten. Da (Ia) zur Interpretation des Schwingungsspektrums benötigt wurde, haben wir es über folgenden Reaktionsweg dargestellt:



^1H -KMR-SPEKTREN

In einer 25%igen CCl_4 -Lösung** von (I) mit TMS als innerem Standard liegt das Protonensignal der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe bei -0.193 ± 0.005 ppm, das SiH-Signal bei -2.30 ± 0.02 ppm. An der reinen Flüssigkeit wurden folgende Kopplungskonstanten bestimmt:

$$\begin{array}{llll} J(^1\text{H}^{13}\text{C}) & 120.5 \pm 0.5 \text{ Hz} & J(^1\text{HCSi}^{29}\text{Si}) & 2.3 \pm 0.2 \text{ Hz} \\ J(^1\text{HC}^{29}\text{Si}) & 6.4_5 \pm 0.1 \text{ Hz} & J(^1\text{H}^{29}\text{Si}) & 155.0 \pm 2 \text{ Hz} \end{array}$$

Eine Aufspaltung des SiH-Signals (Multiplizität 28) bzw. des CH_3 -Signals (Dublett) liess sich bei einem Auflösungsvermögen von ≤ 0.3 Hz nicht beobachten; $J(^1\text{HCSiSi}^1\text{H})$ ist folglich kleiner als 0.3 Hz. Die Halbwertsbreite des SiH-Signals von ca. 2 Hz deutet auf eine Grössenordnung dieser Kopplungskonstanten von 0.1 Hz hin. Im analogen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiF}$ beträgt $J(^1\text{HCSiSi}^{19}\text{F}) 0.4 \pm 0.05 \text{ Hz}^5$.

Sowohl chemische Verschiebung als auch $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante des SiH-Protons sind kleiner als bisher an SiH-Verbindungen beobachtet. Die folgende Tabelle 1 stellt einige Vergleichswerte zusammen.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN IN SiH-VERBINDUNGEN

Verbindung	δ (ppm)	$J(^1\text{H}^{29}\text{Si})$ (Hz)	Lit.
SiH_4	-3.20	202.5	6
Si_2H_6	-3.25	198.2	6
$(\text{H}_3\text{Si})_3\text{SiH}$	-2.93		7
Me_3SiH	-3.85	184.0	8, 9
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$	-2.30	155.0	Diese Arbeit

* Auch LiAlH_4 und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiD}$ reagierten nicht miteinander!

** (I) ist nur kurze Zeit in CCl_4 haltbar; es reagiert zu HCCl_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$.

IR- UND RAMAN-SPEKTREN

Die IR- und Raman-Spektren von (I) sowie das IR-Spektrum von (Ia) werden von Tabelle 2 wiedergegeben. Die Zuordnung aller $< 400 \text{ cm}^{-1}$ gelegenen Schwingungen ergibt sich aus der weiter unten beschriebenen Normalkoordinatenanalyse (Tabelle 6).

TABELLE 2

IR- UND RAMAN-SPEKTREN VON $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ UND $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiD}$ IN FLÜSSIGEM ZUSTAND

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiD}$	Zuordnung
IR	Raman	IR	
2956 s	2951 vs	2954 s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2900 m	2897 vs	2899 m	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2051 s	2049 vs	1497 m	$\nu(\text{SiH/SiD})$
1443 m	1433 vw	1443 vw	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1400 w	1402 m	1398 w	
1245 vs	1254 w	1245 vs	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	1239 m		
838 vs	865 w	836 vs	$\rho(\text{CH}_3)$
	833 m		
745 m	743 m	748 m	
686 s	685 s	690 s	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
	623 vs	626 s	$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$
609 s	611 sh	497 s	$\delta[\text{SiSiH(D)}]$ $+ \nu_{\text{as}}(\text{Si}_3\text{Si})$
636 w			
445 s	444 m	413 s	
357 m	357 vs	358 w	
274 vw	273 w	276 vw	
250 s		250 s	
218 s	218 s	218 s	s. Tabelle 6
	162 vs		
135 m	135 w		
87 w?			
	79 m		

SiH-Valenzschwingung

Auf die niedrige Lage von $\nu(\text{SiH})$ in (I) wiesen bereits Gilman *et al.*³ (4.88μ , 2049 cm^{-1}) hin. Um die Frage zu klären, ob die in der Flüssigkeit bei 2051 cm^{-1} gelegene $\nu(\text{SiH})$ eventuell durch Assoziation erniedrigt auftritt, wie es z.B. für Trialkylfluorsilane nachgewiesen wurde^{10,11}, haben wir $\nu(\text{SiH})$ in verschiedenen Lösungsmitteln sowie in flüssigem und gasförmigem Zustand vermessen. Tabelle 3 gibt die Messergebnisse wieder. Auf Grund der geringen Differenz zwischen den Frequenzen im Gaszustand, in Lösung und im flüssigen Zustand muss geschlossen werden, dass die intermolekularen Wechselwirkungen gering sind.

Über die Korrelation der Lage der SiH-Valenzschwingung trisubstituierter Silane R_3SiH mit den Eigenschaften von R ist bereits mehrfach berichtet worden^{8,12-14}. Die für die Gültigkeit solcher Korrelationen erforderliche charakteristische $\nu(\text{SiH})$ ist für (I) gegeben.

TABELLE 3

LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT VON $\nu(\text{SiH})$ IM $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$

Lösungsmittel (2%ig. Lösung)	$\nu(\text{SiH})(\text{cm}^{-1})$
Gasförmig	2056.0 ± 0.5
Flüssig	2051.0
Hexan	2054.5
Benzol	2051.0
Tetrahydrofuran	2050.5
Diäthyläther	2053.3

Ausgehend von der von Thompson¹³ aufgestellten Beziehung zwischen $\nu(\text{SiH})$ und dem kinetischen Parameter σ^* (Induktivitätskonstante nach Taft)

$$\nu(\text{SiH}) (\text{cm}^{-1}) = 2106 - 17.5 \Sigma\sigma^*$$

errechnet sich σ^* der Trimethylsilyl-Gruppe mit $\nu(\text{SiH})$ bei 2056 cm^{-1} zu -0.95 . $\nu(\text{SiH})$ ist mit den Protonenresonanz-Parametern $J(^1\text{H}^{29}\text{Si})$ und $\delta(\text{SiH})$ über eine stetige Funktion verknüpft, auf die bereits Webster⁸ bzw. Jouve¹⁵ hinwiesen. Bezieht man in eine Korrelation $\nu(\text{SiH})/J(^1\text{H}^{29}\text{Si})$ eine grössere Zahl trisubstituierter Silane ein—etwa durch Kombination der Daten von Jensen⁹ mit denen von Thompson¹³—, so ergibt sich eine stetige, aber nicht wie nach Jouve¹⁵ lineare Abhängigkeit, die von Fig. 1 wiedergegeben wird. (I) stellt hierin einen vorläufigen Grenzwert dar. Die Trihalogensilane weichen von dieser Kurve allerdings merklich ab; andere Abweichungen gehen auf Messungen an verschiedenen Phasen zurück. Einige $\nu(\text{SiH})$ (Gasphase) und Kopplungskonstanten, die für diese Korrelation charakteristisch sind, finden sich in Tabelle 4. Die IR-Intensität der $\nu(\text{SiH})$ von (I) in Cyclo-

TABELLE 4

IR-GASPHASEFREQUENZEN $\nu(\text{SiH})$ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $|J(^1\text{H}^{29}\text{Si})|$ VON TRISUBSTITUIERTEN SILANEN

Verbindung	$\nu(\text{SiH}) (\text{cm}^{-1})$	$ J(^1\text{H}^{29}\text{Si}) (\text{Hz})$	Literatur
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$	2056.0	155.0	Diese Arbeit
Me_3SiH	2123	184.0	16, 9
D_3SiH	2182	202.5 ^a	17, 9
Br_3SiH	2239.2	358.2	18, 9
Cl_3SiH	2260.9	362.9	18, 9
F_3SiH	2318.4	381.7	18, 9

^a Wert für SiH_4 .

hexan haben wir zu $1.02 \pm 0.06 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ bestimmt. Da dieser Wert aus der Korrelation mit $\nu(\text{SiH})$ bzw. $\Sigma\sigma^*$ der Substituenten nach Kriegsmann¹⁹ weit herausfällt, wurde er von Reich und Kriegsmann an einer authentischen Probe überprüft; die gefundene Intensität von $0.94 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ bestätigt unsere Messung. Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten von (I) kann mangels weiteren Vergleichsmaterials vorerst nicht gegeben werden.

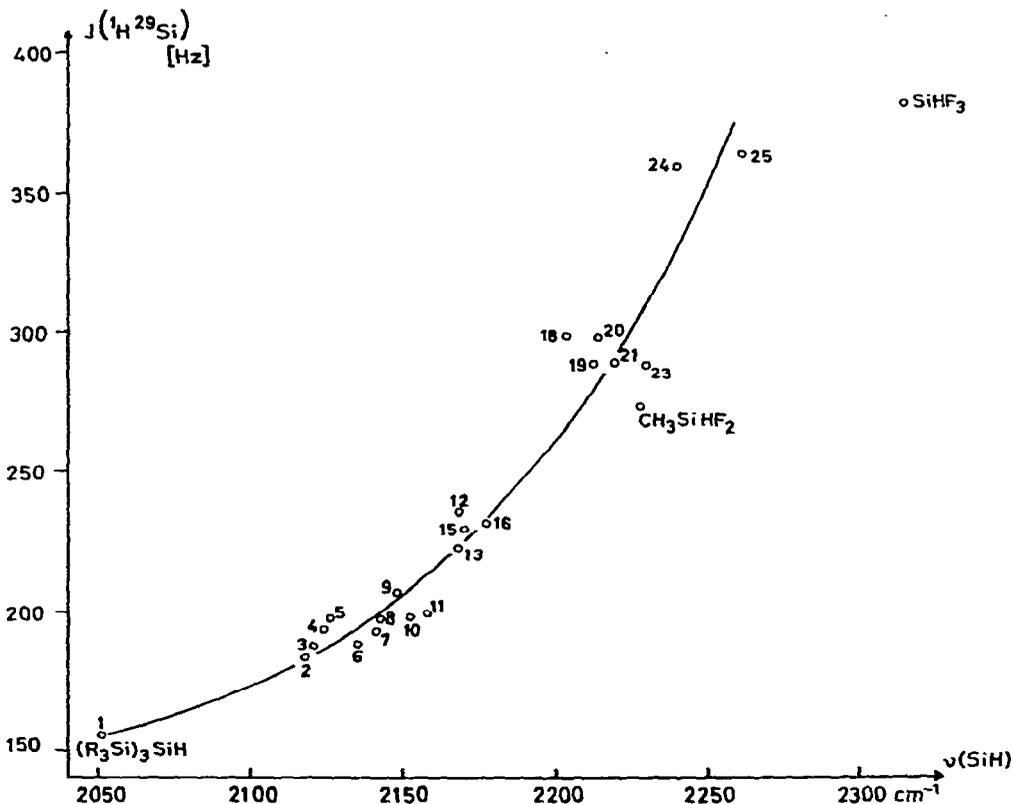


Fig. 1. Korrelation $\nu(\text{SiH})/J(^1\text{H}^{29}\text{Si})$ für verschiedene Silane. 1 = $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, 2 = Me_3SiH , 3 = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SiMe}_2\text{H}$, 4 = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiMeH}$, 5 = $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$, 6 = Me_2SiH_2 , 7 = $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{H}$, 8 = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$, 9 = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiH}_3$, 10 = Si_2H_6 , 11 = $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$, 13 = ClSiMe_2H , 15 = $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{ClSiMeH}$, 16 = BrSiMe_2H , 12 = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiClH}$, 18 = $(\text{MeO})_3\text{SiH}$, 19 = $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2\text{H}$, 20 = Cl_2SiMeH , 21 = Br_2SiH_2 , 23 = Cl_2SiH_2 , 24 = Br_3SiH , 25 = Cl_3SiH .

NORMALKOORDINATENANALYSE

Wir haben für (I), (Ia), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiF}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiBr}$ und $(\text{Me}_3\text{-Si})_3\text{SiJ}$ eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt, um einerseits über SiSi- und SiX-Valenzkraftkonstanten ($\text{X} = \text{H}$, Halogen) Aussagen über die Bindungsverhältnisse im Si_3SiX -System zu erhalten, andererseits die Schwingungscharaktere der energiearmen Valenz- und Deformationsschwingungen $< 500 \text{ cm}^{-1}$ zu bestimmen. Abtastende Versuche mit einem Si_3SiX -Modell ergaben u.a. unvernünftige SiSi/SiSi'-Wechselwirkungskonstanten, so dass wir zu einer Berücksichtigung der Schwingungen in Tabelle 5 übergingen. Da wegen der Mischung mehrerer Symmetriekoordinaten, z.B. von S_6 mit S_4 und S_5 , eine Berechnung nach dem Kopplungsstufenverfahren nicht sinnvoll erschien, haben wir unter Benutzung eines G-Matrizen-Programms von Pulay²⁰, der Symmetriekoordinaten des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ²¹ und mit der Vereinfachung $\text{CH}_3 = \text{Punkt der Masse 15}$ mit einem nach dem Verfahren sinnvoller Potentialenergieverteilung aufgestellten Kraftfeld, das im $(\text{C}_3\text{Si})_3\text{-Si}$ -Teil für alle X identisch ist, die beobachteten Frequenzen aller $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiX}$ -Verbindungen an-

TABELLE 5

BERÜCKSICHTIGTE SYMMETRIEKOORDINATEN EINES Si_3SiX -MODELLES (SYMMETRIE C_{3v})

Symmetrie koordinate	A_1	E
$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	S_1	S_9
$\nu_s(\text{SiC}_3)$	S_2	S_{10}
$\delta_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	S_3	S_{11}
$\delta_s(\text{SiC}_3)$	S_4	S_{12}
$\rho(\text{SiC}_3)$	S_5	S_{13}
$\nu(\text{Si}_3\text{Si})$	S_6	S_{14}
$\nu(\text{SiX})$	S_7	
$\delta(\text{SiSiSi})$ }	S_8	S_{15}
$\delta(\text{SiSiX})$ }		S_{16}

genähert²². Da wir im Zusammenhang mit den Spektren der Halogenide auf dieses Kraftfeld noch näher eingehen⁵, sollen an dieser Stelle nur die wesentlichen Ergebnisse in Form von Diagonal- und Wechselwirkungskraftkonstanten aufgeführt werden.

Geometrie: $d(\text{SiC})$ 1.89, $d(\text{SiSi})$ 2.34, $d(\text{SiH})$ 1.48 Å

Alle Winkel $109^\circ 28'$

Kraftkonstanten: $f(\text{SiC})$ 2.6, $f(\text{SiC/SiC}')$ 0.08 mdyn/Å

$f(\text{SiSi})$ 1.44, $f(\text{SiSi/SiSi}')$ 0 mdyn/Å

$f(\text{CSiC}) = f(\text{CSiSi})$ 0.5, $f(\text{SiSiH})$ 0.324 mdyn/Å

Wie bereits aus den IR-Spektren hervorgeht, befinden sich $\delta(\text{SiSiD})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_3\text{Si})$ unter Intensitätsaustausch in anharmonischer Resonanz. Durch die zusätzlichen Informationen der d_1 -Verbindung lässt sich der Kraftkonstantenblock $F_{1414}-F_{1416}-F_{1616}$ gut fixieren. Die Tabelle 6 stellt beobachtete und berechnete Frequenzen einschliesslich der Potentialenergieverteilung

$$V_k = F_{\text{dia}} \cdot L_{ik}^2 \cdot 100 \left/ \sum_{ij} F_{ij} \cdot L_{ik} \cdot L_{jk} \right.$$

für die A_1 - und E -Schwingungen zusammen.

Tabelle 6 gibt zu erkennen, dass besonders in der symmetrischen Rasse A_1 $< 400 \text{ cm}^{-1}$ keine charakteristischen Schwingungen auftreten; besonders uncharakteristisch sind die SiSi-Valenzschwingungen, deren Lage also keine direkten Rückschlüsse auf die SiSi-Bindung zulässt.

Die induktive Schwächung des Si_3SiX -Bildungssystems durch die Vielzahl von Me_3Si -Gruppen spiegelt sich wie im Kernresonanz-Spektrum auch in den ungewöhnlich niedrigen SiSi- und SiH-Kraftkonstanten wieder. Vergleichswerte sind $f(\text{SiSi})$ 1.73 im Si_2H_6 ²³ und $f(\text{SiH})$ 2.75 mdyn/Å im SiH_4 ²⁴. Noch ausgeprägter äussert sich die induktive Schwächung der Bindungen in den SiX-Kraftkonstanten der Tris(trimethylsilyl)halogensilane⁵.

EXPERIMENTELLES

Darstellung von Tris(trimethylsilyl)silan und -silan- d_1

Zu einer auf -10° gekühlten Suspension von 60 g Li-Schnitzeln in 350 ml abs.

TABELLE 6

BEOBACHTETE UND BERECHNETE *A*₁- UND *E*-SCHWINGUNGEN VON (I) UND (Ia) SOWIE IHRE ANGENÄHERTE BESCHREIBUNG

<i>A</i> ₁			<i>E</i>		
<i>v</i> gef.	<i>v</i> ber.	Beschreibung für (I)	<i>v</i> gef.	<i>v</i> ber.	Beschreibung für (I)
2051	2051	100 <i>S</i> ₇	686	686	100 <i>S</i> ₉
686	687	100 <i>S</i> ₁	609	622	82 <i>S</i> ₁₀ , 8 <i>S</i> ₁₆ , 7 <i>S</i> ₁₄
623	623	91 <i>S</i> ₂ , 6 <i>S</i> ₆	636	636	86 <i>S</i> ₁₆ , 7 <i>S</i> ₁₄ , 5 <i>S</i> ₁₀
357	356	62 <i>S</i> ₆ , 33 <i>S</i> ₄ , 8 <i>S</i> ₂	445	447	70 <i>S</i> ₁₄ , 10 <i>S</i> ₁₀ , 7 <i>S</i> ₁₂
273/250	256	40 <i>S</i> ₅ , 30 <i>S</i> ₃ , 29 <i>S</i> ₈	250	233	66 <i>S</i> ₁₂ , 17 <i>S</i> ₁₁ , 12 <i>S</i> ₁₄
218	218	67 <i>S</i> ₃ , 24 <i>S</i> ₅ , 8 <i>S</i> ₈	218	229	79 <i>S</i> ₁₁ , 15 <i>S</i> ₁₂
162	154	46 <i>S</i> ₄ , 23 <i>S</i> ₆ , 20 <i>S</i> ₅	162	153	90 <i>S</i> ₁₃ , 14 <i>S</i> ₁₅
79	75	63 <i>S</i> ₈ , 22 <i>S</i> ₅	135	116	71 <i>S</i> ₁₅ , 12 <i>S</i> ₁₄ , 12 <i>S</i> ₁₃
<i>Abweichend für (Ia)</i>					
1497	1480	99 <i>S</i> ₇	497	499	53 <i>S</i> ₁₆ , 36 <i>S</i> ₁₄
			413	412	42 <i>S</i> ₁₆ , 37 <i>S</i> ₁₄ , 8 <i>S</i> ₁₂

THF und 465 g Me₃SiCl werden unter schnellem Rühren innerhalb von 200 M n 200 g HSiCl₃ in 300 ml THF zugetropft, man rührt 12 Stunden bei Raum-Temp. nach, filtriert unter N₂, zieht THF im Vakuum bei ≤ 30° ab, filtriert von weiterem Niederschlag ab und destilliert roh. Bei 40–60° und 2–4 mm geht (I) über (90–110 g), im Rückstand (~140 g) verbleibt (Me₃Si)₄Si, das durch Rekrystallisation aus CH₃CN und anschließende Sublimation gereinigt werden kann. Anschließend wird das Destillat über eine Drehbandkolonne fraktioniert; Sdp. 50°/1 mm. (Gef.: C, 43.1; H, 11.0. C₉H₂₈Si₄ ber.: C, 43.47; H, 11.35%.)

(I) (0.05 Mol, 12.4 g) und 14 g HCB₃ werden unter Rühren leicht erwärmt, H₂CBr₂ und überschüssiges HCB₃ abgezogen und sublimiert. Ausbeute 15 g (91%) (Me₃Si)₃SiBr, Schmp. 85–87° (Lit.¹ 80–85°).

(Me₃Si)₃SiBr (15 g), 500 mg LiAlD₄ und 30 ml Äther werden unter Rühren und Rückfluss 90 Min erhitzt, man filtriert ab, engt ein und destilliert über eine Drehbandkolonne. Ausbeute 10 g (88%).

Infrarot- und Raman-Spektren

Das IR-Spektrum von (I) wurde zwischen 33 und 4000 cm⁻¹ an der reinen Flüssigkeit bei geeigneter Schichtdicke zwischen KBr- und Polyäthylenfenstern mit den Geräten Beckman IR 11 und IR 12 untersucht, ebenso das IR-Spektrum von (Ia) zwischen 200 und 4000 cm⁻¹. Das Raman-Spektrum von (I) in einer Standard-Flüssigkeitsküvette registrierte ein Cary 81 Spektrograph. Wellenzahlgenauigkeit (ausser in Tabelle 3) ≤ 2 cm⁻¹. Der IR-Absorptionskoeffizient von *v*(SiH) wurde sowohl absolut als auch auf (C₆H₅)₃SiH = 1.29 · 10⁴ l · Mol⁻¹ · cm⁻² bezogen¹⁹ ermittelt.

DANK

Wir danken Herrn Dr. P. Reich, Berlin, für die Intensitätsmessung, Herrn Prof. Dr. H. Cordes, Braunschweig, für die Erlaubnis zur Benutzung des Raman-

Gerätes, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der Spektrographen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 H. GILMAN UND R. L. HARRELL, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 199.
 - 2 H. GILMAN UND C. L. SMITH, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 245.
 - 3 H. GILMAN UND R. L. HARRELL, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 67.
 - 4 H. GILMAN UND C. L. SMITH, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 91.
 - 5 H. BÜRGER, W. KILIAN UND K. BURCZYK, in Vorbereitung.
 - 6 E. A. V. EBSWORTH UND J. J. TURNER, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 256.
 - 7 S. D. GOKHALE UND W. L. JOLLY, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 946.
 - 8 D. E. WEBSTER, *J. Chem. Soc.*, (1960) 5132.
 - 9 M. A. JENSEN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 423.
 - 10 K. LICHT, *Z. Chem.*, 7 (1967) 242, 321.
 - 11 H. BÜRGER, *Organometal. Chem. Rev. (A)*, 3 (1968) 425.
 - 12 A. L. SMITH UND N. C. ANGELOTTI, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 412.
 - 13 H. W. THOMPSON, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 238.
 - 14 C. J. ATTRIDGE, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 259.
 - 15 P. JOUVE, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 262 (1966) 815.
 - 16 D. F. BALL, P. L. GOGGIN, D. C. MCKEAN UND L. A. WOODWARD, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 1358.
 - 17 J. H. MEAL UND M. K. WILSON, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 385.
 - 18 H. BÜRGER UND A. RUOFF, unveröffentlicht.
 - 19 H. KRIEGSMANN, R. HEES, P. REICH UND O. NILLIUS, *Z. Chem.*, 7 (1967) 449 und darin zitierte Literatur, besonders H. KRIEGSMANN, G. KESSLER UND P. REICH, *Z. Chem.*, 1 (1961) 346.
 - 20 P. PULAY, G. BOROSSAY UND F. TÖRÖK, *J. Mol. Struct.*, 2 (1968) 336.
 - 21 K. SHIMIZU UND M. MURATA, *J. Mol. Spectrosc.*, 4 (1960) 201.
 - 22 H. J. BECHER, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 10 (1968) 156.
 - 23 J. L. DUNCAN, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1807.
 - 24 T. SHIMANOCHI, I. NAKAGAWA, J. HIRAISHI UND M. ISHII, *J. Mol. Spectrosc.*, 19 (1966) 78.
- J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 299–306