

SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE STUDIEN AN ALKYLALUMINIUM- UND -GALLIUM-DIHALOGENIDEN

JOHANN WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 26. Februar 1969)

SUMMARY

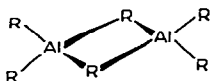
Infrared and Raman spectra of alkylaluminium dichlorides, alkylaluminium dibromides as well as of alkylgallium dichlorides (alkyl = CH₃ and C₂H₅) are measured and assigned. From the rule of mutual exclusion it follows that the skeleton (α -CMHal₂)₂ of these compounds is centrosymmetric and belongs to the point group C_{2h}.

ZUSAMMENFASSUNG

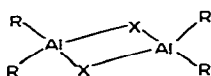
Die IR- und Ramanspektren der Alkylaluminium-dichloride, -dibromide, sowie der Alkylgallium-dichloride (Alkyl = CH₃ und C₂H₅) werden aufgenommen und zugeordnet. Das beobachtete Alternativverbot lässt den Schluss zu, dass das Grundgerüst (α -CMHal₂)₂ dieser Verbindungen zentrosymmetrisch ist und der Punktgruppe C_{2h} angehört.

EINLEITUNG

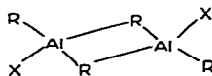
Die schwingungsspektroskopische Untersuchung einer Reihe von Aluminium-trialkylen ist Thema zahlreicher Publikationen¹⁻⁵. Zusammen mit den bislang durchgeführten ¹H-NMR-Messungen⁶⁻⁸ und Kristallstrukturbestimmungen^{9,10} sichern die IR- und Ramandaten die seit langem bekannte Molekülstruktur der



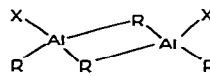
Symmetrie D_{2h} für die dimeren Trialkyle des Aluminiums ab. Mehrere Strukturformen sind für die zweifach assoziierten Monohalogenderivate der Aluminium-trialkyle diskutiert worden:



Sym. D_{2h}
I



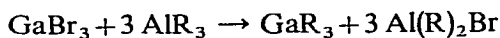
Sym. C_{2h}
"trans"-Form
II



Sym. C_{2v}
"cis"-Form
III¹⁵

grossen Verluste hinnehmen zu müssen, gibt man zu dem mit Aluminiumhalogenid verunreinigten Destillat (nach genauer Halogenbestimmung) die für den stöchiometrischen Umsatz errechnete Menge frisch destillierten Trialkyls (evt. in Lösung) hinzu. Man erwärmt kurze Zeit auf 40–50° (entfernt, wenn erforderlich das Lösungsmittel im Vakuum bei Zimmertemperatur,) und kann nun, falls man die notwendigen Vorsichtsmassnahmen in Bezug auf Luft- und Feuchtigkeitsausschluss eingehalten hat, ohne weitere Destillation das Alkylaluminium-dihalogenid weiterverarbeiten. Auf diese Weise gelang es, die Verbindungen $(\text{CH}_3\text{AlCl}_2 \text{ und } -\text{Br}_2)_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 \text{ und } -\text{Br}_2)_2$ auch in geringer Menge in einer für die spektroskopischen Untersuchungen hinreichend reiner Qualität zu erhalten.

Ebenfalls durch Synproportionierung sind aus GaCl_3 und Galliumtrialkyl die Mono- und Dialkylgallium-chloride zugänglich (s.z.B. Ref. 27). Die dazu erforderlichen Galliumtrialkyle $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurden aus GaCl_3 oder GaBr_3 durch Umalkylierung mit dem entsprechenden Aluminiumtrialkyl hergestellt²⁸.



Hervorragende Ausbeuten erreicht man, wenn man das bei obiger Reaktion als Nebenprodukt entstehende Dialkylaluminium-halogenid gleichzeitig als Lösungsmittel für die sehr heftige Umsetzung verwendet²⁹.

In sehr guter Ausbeute und hoher Reinheit können Alkylgalliumchloride auch nach den erst kürzlich von Schmidbaur und Mitarb.^{23,24} beschriebenen Verfahren synthetisiert werden.

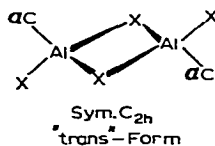
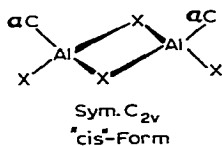
IR- UND RAMANSPEKTREN DER ALKYLALUMINIUMDIHALOGENIDE

Beim Vergleich der Schwingungsspektren der Alkylaluminium-dihalogenide untereinander erkennt man, dass diese Spektren in drei charakteristische Bereiche aufgliedert werden können:

1. 0–750 cm^{-1} Schwingungen des Grundgerüsts,
2. 750–1500 cm^{-1} CH-Deformationsschwingungen und
3. 2700–3100 cm^{-1} CH-Valenzschwingungen.

Bei der folgenden Diskussion der Spektren sollen die Eigenschwingungen der Alkylgruppen (Bereiche 2 und 3) unberücksichtigt bleiben, zumal diese Schwingungen für die Bestimmung der Molekülstruktur ohne Bedeutung sind. Weiterhin ist den Studien der CH-Valenz- und Deformationsschwingungen von aluminiumorganischen Alkylverbindungen nichts hinzuzufügen, sodass auf diese umfassenden Arbeiten verwiesen werden kann. (s. Ref. 1,2).

Es kommen, unter Berücksichtigung der α -C-Atome der Alkylreste, nur zwei Molekülformen für das Grundgerüst $(\alpha\text{-AlHal}_2)_2$ der dimeren Alkylaluminium-dihalogenide in Betracht:



Zunächst postulierte ionische Formen der Art $(\text{AlR}_2)^+$ $(\text{AlX}_4)^-$ oder Modelle, bei denen die Alkylgruppen Brückenfunktionen ausüben, sind mit den vorliegenden schwingungsspektroskopischen Daten nicht zu vereinbaren und bereits von anderen Autoren ausgeschlossen worden^{15,16}.

In Tab. 1 sind die Gesamtzahlen der für die beiden Modelle zu erwartenden Schwingungen, sowie deren Verteilung auf IR- und Ramanspektrum zusammengestellt. Da weder im IR- noch im Ramanspektrum die für das Modell der Symmetrie

TABELLE 1

ÜBERSICHT ÜBER DIE ZU ERWARTENDEN SCHWINGUNGEN

Symmetrie	C_{2h}	C_{2v}
IR	9	15
RE	9	18
IR + RE	18	18

C_{2v} geforderte Zahl von Schwingungen zu beobachten ist, kann dieses zwar von vornherein mit einiger Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, jedoch ermöglicht erst das Heranziehen des Alternativverbots eine sichere Unterscheidung der *cis*- und der *trans*-Form. Während beim unsymmetrischen Modell (C_{2v}) alle Schwingungen, bis auf die wenigen der Klasse A_2 , sowohl im IR wie auch im RE mit derselben Frequenz auftreten müssen, gilt für das Modell mit einem Symmetriezentrum (Punktgruppe C_{2h}) strenges Alternativverbot. Dabei dürfen die Schwingungen der Klasse A_g und B_g nur im Raman, die Schwingungen der Klasse A_u und B_u nur im IR zu beobachten sein. Die Betrachtung der Spektren zeigt ganz deutlich, dass diese Bedingung des Alternativverbots gut erfüllt ist.

Aus Gründen der Anschaulichkeit wurden die aufgezeigten Schwingungskordinaten entsprechend gebauter Verbindungen [z.B.: $(\text{R}_2\text{AlHal})_2$ und $(\text{AlCl}_3)_2$] der Punktgruppe D_{2h} als Hilfsmittel bei der Zuordnung der Spektren mit herangezogen. (Siehe Ref. 2, 3 und 30). Die Bezeichnung ν_1 bis ν_{18} für die zu erwartenden Frequenzen des Grundgerüsts wurde nach sinngemässer Änderung übernommen.

TABELLE 2

NACH DER THEORIE FÜR DAS GRUNDGERÜST $(\alpha\text{-CAIHal}_2)_2$ ZU ERWARTENDE SCHWINGUNGEN

<i>Klasse A_2 IR: ia RE: p*</i>	<i>Klasse A_u IR: a RE: v</i>
ν_1 $\nu(\text{AlHal})$, Gleich.	ν_5 $\tau(\alpha\text{-CAIHal})$
ν_2 $\nu(\text{Ringpulsation})$	ν_{13} $\nu(\text{Al}_2\text{Hal}_2\text{-Brücke})$
ν_3 $\delta_s(\alpha\text{-CAIHal})$, Gleich.	ν_{14} $\gamma_{as}(\alpha\text{-CAIHal})$
ν_4 $\delta(\text{Al}_2\text{Hal}_2\text{-Brücke})$ (in plane)	
ν_{11} $\nu(\text{Al-}\alpha\text{-C})$, Gleich.	<i>Klasse B_u IR: a RE: v</i>
ν_{12} $\delta_{as}(\alpha\text{-CAIHal})$, Gleich.	ν_8 $\nu(\text{Al-}\alpha\text{-C})$, Gegent.
	ν_9 $\delta_{as}(\alpha\text{-CAIHal})$, Gegent.
<i>Klasse B_g IR: ia RE: dp</i>	ν_{10} $\delta(\text{Al}_2\text{Hal}_2\text{-Brücke})$ (out of plane)
ν_6 $\nu(\text{Al}_2\text{Hal}_2\text{-Brücke})$	ν_{16} $\nu(\text{AlHal})$, Gegent.
ν_7 $\gamma_s(\alpha\text{-CAIHal})$	ν_{17} $\nu(\text{Al}_2\text{Hal}_2\text{-Brücke})$
ν_{15} $\tau(\alpha\text{-CAIHal})$	ν_{18} $\delta_s(\alpha\text{-CAIHal})$, Gegent.

TABELLE 3

SCHWINGUNGSSPEKTREN DER MOLEKÜLGERÜSTE VON $(\text{CH}_3\text{AlCl}_2)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2)_2$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{AlCl}_2)_2$ UND $(\text{AlCl}_3)_2^a$

Schwingung	$(\text{CH}_3\text{AlCl}_2)_2$ fest/Lösung	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2)_2$ flüssig	$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{AlCl}_2)_2^{31}$ flüssig	$(\text{AlCl}_3)_2^{30}$ Dampf/Lösung
ν_1	495 m	502 st-m	495 m	507 s-m
ν_2	345 sst	346 sst	330 sst	340 sst
ν_3	290 s-m (Sch)	274 m	298 st	217 m
ν_4	118 s-m	117 s	115 m	112 m
ν_6	260 ss?	<274		284 s
ν_7	225 s-m	213 ss	240 m	164 s-m
ν_{11}	688 st	657 st-m	683 st	606 s-m
ν_{12}	225 s-m	195 ss	240 m	164 s-m
ν_{15}				(160)
ν_5	128 (Sch)br	130 s-m (br)	173 s-m?	(75)
ν_8^b	704 sst	663 st	690 sst	625 sst
ν_9	305 s-m(Sch)	268 s-m	239 st	(202)
ν_{10}	96 s?	98 ss?		
ν_{13}	380 m	396 m	410 st	420 m
ν_{14}	185 m	172 s-m	293 m?	(108)
ν_{16}	485 sst	486 sst	490 sst	484 sst
ν_{17}	322 m	323 m	339 st	(301)
ν_{18}	ca. 160 Sch	190 Sch		(177)

^a sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit, ? = Zuordnung unsicher. In Klammern = berechnete Werte. ^b Diese Schwingung fällt meist mit der sehr intensiven $\rho(\text{CH}_3)$ oder $\rho(\alpha\text{-CH}_2)$ -Deformationsschwingung zusammen.

TABELLE 4

SCHWINGUNGSSPEKTREN DER MOLEKÜLGERÜSTE VON $(\text{CH}_3\text{AlBr}_2)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlBr}_2)_2$ UND $(\text{AlBr}_3)_2^a$

Schwingung	$(\text{CH}_3\text{AlBr}_2)_2$ fest/flüssig	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlBr}_2)_2$ flüssig	$(\text{AlBr}_3)_2^{32}$ flüssig/Lösung
ν_1	415 s	426 s-m	410 ss
ν_2	257 sst	221 sst	210 sst
ν_3	<257	274 s-m	140 m
ν_4	91 s-m	77 m	67 st-m
ν_6	360 ss?	320 ss?	344 ss
ν_7	140 m	145 s-m	81 st-m
ν_{11}	675 st	638 st	489 s
ν_{12}	128 s-m	} 145 s-m	114 s
ν_{15}			(103)
ν_8^b	692 st	635 st	502 st
ν_9	ca. 300 s(Sch)	284 Sch	(162)
ν_{10}			(18)
ν_{13}	350 m	348 st	345 m
ν_{14}		230 s-m	90 m
ν_{16}	400 st	391 sst	375 st
ν_{17}	265 st-m(br)	269 m	198 st
ν_{18}		230 s-m	111 s-m

^{a,b} Siehe Tabelle 3.

DISKUSSION DER SPEKTREN

Tabelle 3 enthält die genauen Frequenzwerte der Spektren (von 33 bis etwa 700 cm^{-1}) und die geschätzten relativen Intensitäten für $(\text{CH}_3\text{AlCl}_2)_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{-AlCl}_2)_2$. Zum Vergleich wurden die Daten von $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{AlCl}_2)_2$ ³¹ und $(\text{AlCl}_3)_2$ ³⁰

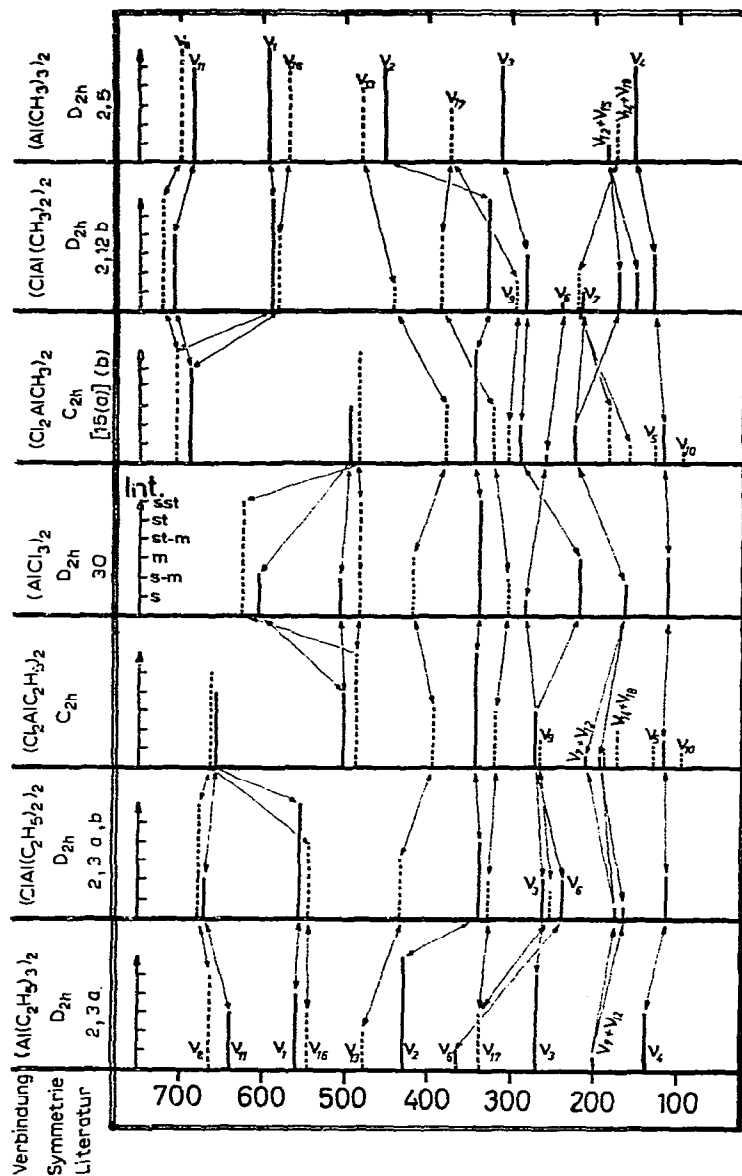


Fig. 1. Schemaspektren von $(\text{R}_3\text{Al})_2$, $(\text{R}_2\text{AlCl})_2$, $(\text{RAlCl}_2)_2$ und $(\text{AlCl}_3)_2$ im Bereich der Grundgerüstschwingungen bis etwa 700 cm^{-1} . Ausgezogene Linien = RE, gestrichelte Linien = IR. a = Zuordnung für angegebene Frequenzen durchgeführt oder gegebene Zuordnung abgeändert. b = IR-Daten durch eigene Messungen ergänzt.

mit aufgenommen. In Tabelle 4 sind die entsprechenden Angaben für $(\text{CH}_3\text{AlBr}_2)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{AlBr}_2)_2$ und $(\text{AlBr}_3)_2$ ³² aufgeführt.

Besonders deutlich ist das geforderte Alternativverbot bei den Gleich- und Gegentaktvalenzbewegungen der aussenständigen Liganden R und Hal (z.B. ν_{11} und ν_{16} bzw. ν_{11} und ν_8) zu beobachten. In keinem Fall sind für die genannten Schwingungen Koinzidenzen festzustellen, erwartungsgemäss liegen aber die zusammengehörigen Gleich- und Gegentaktfrequenzen (z.B. ν_1 und ν_{16}) eng beieinander. Eine Aufspaltung dieser Schwingungen um 100 und mehr Wellenzahlen^{15,16} lässt sich auch

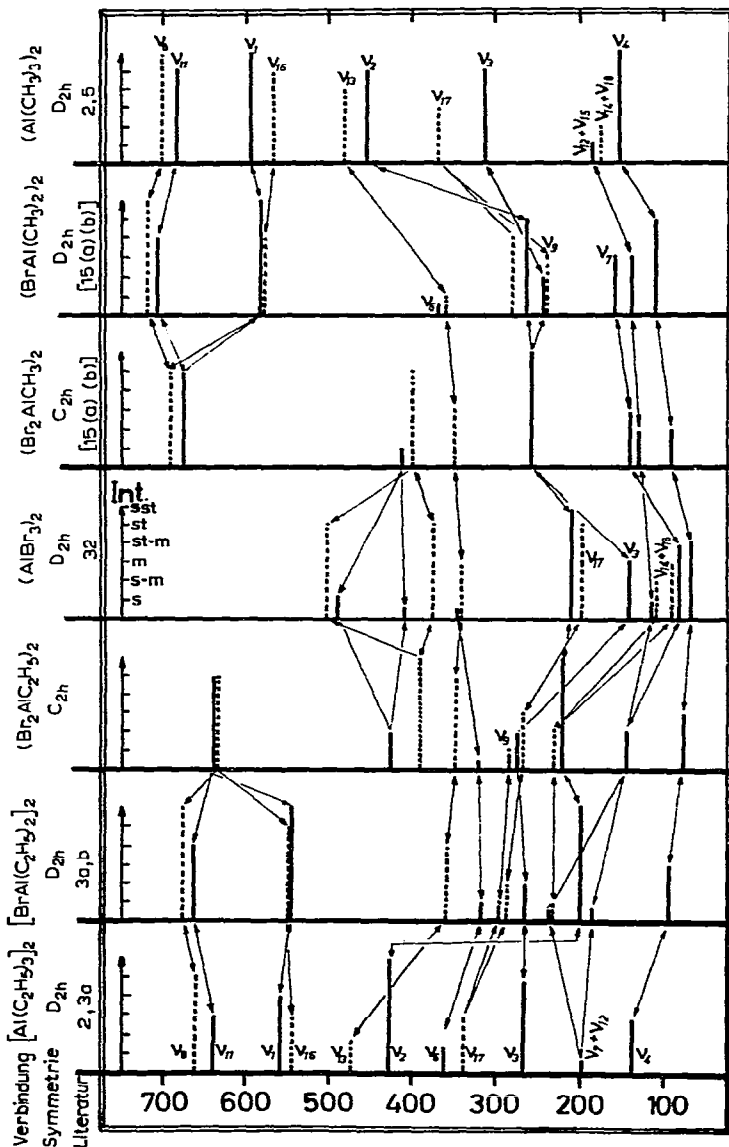


Fig. 2. Schemaspektren von $(\text{R}_3\text{Al})_2$, $(\text{R}_2\text{AlBr})_2$, $(\text{RAlBr}_2)_2$ und $(\text{AlBr}_3)_2$ im Bereich der Grundgerüstschwingungen bis etwa 700 cm^{-1} . (Erklärungen s. Fig. 1).

bei Vorliegen einer anderen (niedrigeren) Molekülsymmetrie nicht plausibel erklären.

Die starken Ramanlinien um 350 cm^{-1} (Dichloride) bzw. zwischen $210\text{--}260\text{ cm}^{-1}$ (Dibromide) besitzen im IR-Spektrum kein Gegenüber. Auf Grund ihrer Lage und hohen Intensität muss ihnen die totalsymmetrische 4-Ringpulsationsschwingung (ν_2) zugeordnet werden. Bei Vorliegen der Symmetrie C_{2v} (*cis*-Form) müssten frequenzgleich, wenn auch von mässiger Intensität, IR-Banden beobachtet werden können. Auch für die übrigen Ringvalenzschwingungen ν_{13} und ν_{17} findet man das für die Symmetrie C_{2h} geforderte Alternativverbot bestätigt.

Ein Vergleich der Schwingungsspektren der Alkylaluminium-dihalogenide mit denen der reinen Trialkyle, Dialkyl-halogenide und reinen Trihalogenide zeigt die enge Verwandtschaft im strukturellen Aufbau dieser Verbindungen. In Fig. 1 und Fig. 2 ist dieser Vergleich mit Hilfe von Schemaspektren im Bereich der Gerüstschwingungen wiedergegeben. Die nur unvollständig bekannten IR-Spektren einiger Dialkylaluminium-halogenide wurden durch eigene Aufnahmen ergänzt.

Man erkennt bei diesem Vergleich, dass z.B. die von Groenewege¹¹ im IR-Spektrum von $(\text{CH}_3\text{AlCl}_2)_2$ bei 602 cm^{-1} beobachtete starke Absorption nicht der untersuchten Verbindung sondern wahrscheinlich einer Verunreinigung an AlCl_3 angehört. Ebenso sind die, vor allem bei unsauberem Arbeiten auftretenden, meist sehr intensiven Banden zwischen $420\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ nicht durch IR-aktive Schwingungen der Substanzen, sondern durch deren Reaktionsprodukte mit den Scheibenmaterialien ($\text{NaCl}, \text{KBr}, \text{CsBr}$) bedingt¹⁷.

IR- UND RAMANSPEKTREN DER ALKYLGALLIUMDICHLORIDE

Auch in den Schwingungsspektren der dimeren Alkylgallium-chloride ist einwandfrei Alternativverbot festzustellen. Demnach besitzt das Grundgerüst dieser

TABELLE 5

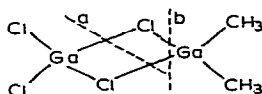
SCHWINGUNGSSPEKTREN DER MOLEKÜLGERÜSTE VON $(\text{CH}_3\text{GaCl}_2)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{GaCl}_2)_2$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaCl}]_2$ UND Ga_2Cl_6

Schwingung	$(\text{CH}_3\text{GaCl}_2)_2$ Lösung	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{GaCl}_2)_2$ flüssig	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaCl}_2$ flüssig	Ga_2Cl_6 ³⁷ fest/Lösung
ν_1	380 st	389 st	520 sst	413 st
ν_2	312 st-m	303 m	298 Sch	318 s-m
ν_3	276 s	268 st-m	264 st-m	167 m
ν_4	105 m(br)	97 st-m	104 st-m	99 st
ν_6	228 s-m	240 Sch	235 ss Sch	231 s
ν_7	134 s(br)	120 Sch	120 Sch	128 Sch
ν_{11}	603 sst	568 sst	578 s-m	462 m
ν_{12}	125 s(br)	120 Sch	120 Sch	113 Sch
ν_{15}	228 s-m?			215 Sch
ν_8	608 sst(br)	570 sst	580 sst	477 st
ν_9	275 Sch	250 Sch	265 s Sch	202 s
ν_{13}	290 st(br)	284 st(br)	290 st(br)	310 st(br)
ν_{14}	130 s-m	126 s-m	133 s	124 st
ν_{16}	398 sst	363 sst	516 m	395 sst
ν_{17}	265 st(br)	263 st	250 st(br)	278 st(br)
ν_{18}	165 s?	158 s-m	141 s-m	156 m

Verbindungen ebenfalls die Symmetrie C_{2h} . Zur Erleichterung der Zuordnung der (sehr lagekonstanten) α -C-Ga-Valenzfrequenzen wurden die spektroskopischen Ergebnisse der Galliumtrialkyle¹⁹⁻²¹, der Dialkylgallium-fluoride³³, -alkylsulfinate^{34,35}, -carbonsäure- und -thiocarbonsäure-Derivate³⁵ sowie der Dialkylgallium-azide³⁶ als Hilfsmittel mit herangezogen. Ein Vergleich mit den IR- und Ramanspektren von Ga_2Cl_6 ³⁷ vereinfachte die Zuordnung der Ga-Cl-Schwingungen.

In Tabelle 5 sind die genauen Frequenzwerte der Gerüstschwingungen von $(CH_3GaCl_2)_2$ und $(C_2H_5GaCl_2)_2$ enthalten. Zum Vergleich und zur Vervollständigung sind die Daten von Ga_2Cl_6 ³⁷ und $[(C_2H_5)_2GaCl]_2$ (beide Symmetrie D_{2h}) mit aufgenommen worden.

Zusätzlich zu den angeführten Frequenzen des gelösten Methylgalliumdichlorids treten im IR- und Ramanspektrum des Festkörpers Banden schwacher bis mittlerer Intensität bei 548 und 627 cm^{-1} (IR) bzw. 545 cm^{-1} (RE) auf, die nicht von Verunreinigungen herrühren können. Das Verschwinden dieser Linien in den Spektren der Lösung oder Schmelze lässt sie zwar plausibel durch Kristallfeldeffekte erklären, doch ist die Möglichkeit der Bildung von Isomeren nicht ganz von der Hand zu weisen. So können die zusätzlichen Frequenzen mit dem Vorliegen eines Isomeren z.B. der Art:



vereinbart werden, dessen Bildung aus der Darstellungsmethode her erklärbar wäre (a) und dessen Spaltung in ionische Bruchstücke (b) die hervorragende Löslichkeit von $(CH_3GaCl_2)_2$ in flüssigem SO_2 ^{34,35} verständlich machte.

EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden in kapillarer Schicht zwischen CsBr- und Lupolenscheiben aufgenommen. Verwendet wurden Geräte der Firma Beckman IR 11 und IR 12. Zur Präparierung der überaus hygroskopischen und sauerstoffempfindlichen Substanzen diente ein zu diesem Zweck entwickelter kleiner "Stickstoffkasten" aus Glas³⁸.

Für die Aufnahme der Ramanspektren stand ein selbstregistrierendes Gerät der Firma Applied Physics Corp., Modell Cary 81 zur Verfügung.

DANK

Für die Bereitstellung von Institutsmitteln möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Goubeau und Herrn Prof. Dr. E. Fluck sehr herzlich Dank sagen. Mein Dank gilt ebenso Herrn Dr. R. Reinmann, Schweizerische Aluminium AG, Neuhausen am Rheinfl, für die Überlassung von metallischem Gallium. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Möglichkeit der Benutzung von Geräten.

LITERATUR

- 1 K. W. F. KOHLRAUSCH UND J. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, B52 (1942) 185.
- 2 E. G. HOFFMANN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 64 (1960) 616; siehe dort weitere Lit.
- 3 O. YAMAMOTO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35 (1962) 619.
- 4 A. P. GRAY, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 1511.
- 5 T. OGAWA, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 15.
- 6 E. B. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 960.
- 7 M. P. GROENEWEGE, J. SMIDT UND H. DE VRIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4425. siehe dort weitere Lit.
- 8 N. MÜLLER UND D. E. PRITCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 248.
- 9 P. H. LEWIS UND R. E. RUNDLE, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 986.
- 10 R. G. VRANKA UND E. L. AMMA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3121.
- 11 M. P. GROENEWEGE, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 18 (1958) 147.
- 12 T. ONISHI UND T. SHIMANOUCI, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 325.
- 13 R. E. GLICK UND A. ZWICKEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16 (1960) 149; S. BROWNSTEIN, B. C. SMITH, G. ERLICH UND W. LAUBENGAYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1000.
- 14 L. O. BROCKWAY UND N. R. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3287.
- 15 G. P. VAN DER KELEN UND M. A. HERMAN, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 65 (1956) 362.
- 16 M. P. GROENEWEGE, *Rev. Universelle Mines*, [9] 15 (1959) 461.
- 17 K. MACH, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 2295; 30 (1965) 277.
- 18 G. ALLEGRA, G. PEREGO UND A. IMMIRIZI, *Makromol. Chem.*, 61 (1963) 69.
- 19 F. OSWALD, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 197 (1963) 309.
- 20 J. R. HALL, L. A. WOODWARD UND E. A. V. EBSWORTH, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249; G. E. COATES UND A. J. DOWNS, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3353.
- 21 J. CHOUTEAU, G. DAVIDOVICS, F. D'AMATO UND L. SAVIDAN, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 260 (1965) 2759; J. MÜLLER, Dissertation, Techn. Hochschule, Stuttgart, 1968.
- 22 N. MÜLLER UND A. L. OTERMAT, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 296.
- 23 B. ARMER UND H. SCHMIDBAUR, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1521.
- 24 H. SCHMIDBAUR UND W. FINDEISS, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2187.
- 25 A. GROSSE UND J. M. MAVITY, *J. Org. Chem.*, 5 (1940) 106.
- 26 H. REINHECKEL UND K. HAAGE, *J. Prakt. Chem.*, 33 (1966) 70.
- 27 J. J. EISCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3830; 84 (1962) 3605.
- 28 R. DÖTZER, *Chem.-Ingr.-Tech.*, 36 (1964) 616.
- 29 R. DÖTZER, Privatmitteilung.
- 30 W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 353; H. GERDING UND E. SMIT, *Z. Phys. Chem.*, B50 (1941) 171.
- 31 V. KRIEG, Dissertation, Universität, Stuttgart, 1969.
- 32 I. R. BEATTIE, T. GILSON UND G. A. OZIN, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 813; D. M. ADAMS UND R. G. CHURCHILL, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 2141.
- 33 H. SCHMIDBAUR, J. WEIDLEIN, H. F. KLEIN UND K. EIGLMEIER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2268.
- 34 J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck (1969).
- 35 J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P33; und unveröffentlichte Ergebnisse.
- 36 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 37; siehe dort weitere Lit.
- 37 I. R. BEATTIE, T. GILSON UND P. COCKING, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 702; E. KINSELLA, J. CHADWICK UND J. COWARD, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 969.
- 38 J. WEIDLEIN UND V. KRIEG, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

J. Organometal. Chem., 17 (1969) 213–222