

BILDUNG SILICIUMORGANISCHER VERBINDUNGEN

LXXVIII *. ZUR C-LITHINIERUNG SiCl-HALTIGER CARBOSILANE

G. FRITZ und S. WARTANESSIAN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (B.R.D.)

(Eingegangen den 3 April 1979)

Summary

Lithiation of a carbon atom in the skeleton of SiCl and CCl containing carbosilanes under preservation of the SiCl groups was achieved by treating the compounds with *n*-BuLi at -100°C . Trapping with MeI or Me_3SiI , respectively, clearly indicates the position of the lithiated atom. Thus $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$ yields $\text{Cl}_3\text{CCl}(\text{Li})\text{SiCl}_3$ which was established by identification of $\text{Cl}_3\text{SiCClMeSiCl}_3$ or $\text{Cl}_3\text{SiCCl}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_3$, respectively, after trapping. 1,1,2,2,3,3,5,5-Octachloro-1,3,5-trisilacyclohexane reacts with *n*-BuLi giving the 2-lithiation product, while the lithium atom can be substituted for Me in a subsequent reaction with MeLi or Me_3SiI .

Lithiation of CH_2 containing carbosilanes (e.g. $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$) gave polymers on heating, but in $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ the preferred lithiation of the C atom was proven to be the main product by isolation of $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$.

Zusammenfassung

In SiCl- und CCl-haltigen Carbosilanen lässt sich das Gerüst-C-Atom mit *n*-BuLi um -100°C unter Erhalt der SiCl-gruppen lithinieren und durch Umsetzung des Lithinierungsproduktes mit MeI bzw. Me_3SiI der Ort der Lithinierung kennzeichnen. So bildet $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$ das $\text{Cl}_3\text{SiCCl}(\text{Li})\text{SiCl}_3$, das nach Umsetzung mit MeI bzw. Me_3SiI als $\text{Cl}_3\text{SiCClMeSiCl}_3$ bzw. $\text{Cl}_3\text{SiCCl}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_3$ identifiziert wurde. 1,1,2,2,3,3,5,5-Octachloro-1,3,5-trisilacyclohexan wird mit *n*-BuLi am C-Atom 2 lithiniert, wie nach anschließender Umsetzung mit MeI am isolierten 1,1,2,3,3,5,5-Heptachloro-2-methyl-1,3,5-trisilacyclohexan zu erkennen ist. Bei CH_2 -haltigen Verbindungen wie $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ entstehen nach der Lithinier-

* LXXVII. Mitteilung s. Ref. 1.

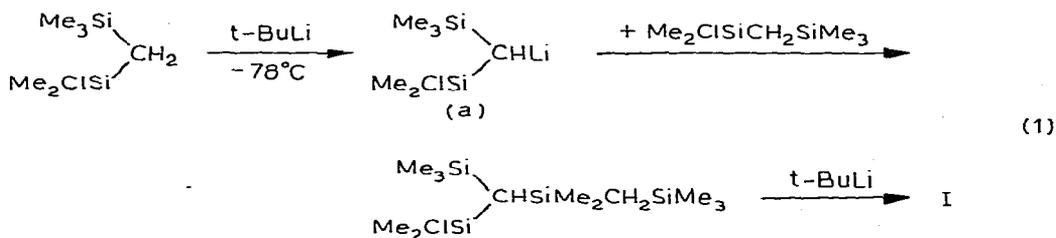
** Herrn Prof. E.G. Rochow zum 70. Geburtstag gewidmet.

ung beim Erwärmen polymere Stoffe. Beim $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ist dagegen bei der Umsetzung mit $t\text{-BuLi}$ die bevorzugte Lithinierung des C-Atoms aufgrund der Isolierung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$ als Hauptprodukt zu erkennen.

In vorausgehenden Untersuchungen wurde gezeigt, dass im Si-vollmethylierten 1,3,5-Trisilacyclohexan eine selektive Lithinierung und Silylierung der CH_2 -Gruppen des Molekülgerüsts mit Li-Organen durchführbar ist, und dass sich je nach Wahl der Reaktionsbedingungen die kinetisch bzw. thermodynamisch begünstigten Carbanionen bilden [2]. Diese C-Lithinierung ist sowohl auf das 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrasilaadamantan [3] als auch auf das 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-2,4,6-trisilaheptan [4] übertragbar. Die C-Metallierung spielt bei der Umsetzung perchlorierter Carbosilane mit MeMgCl ($\text{Me} = \text{CH}_3$) [5] und auch bei der Bildung der Methylidengruppe $\text{>C}=\text{CH}_2$ aus perchlorierten Carbosilanen eine entscheidende Rolle, wie am Beispiel der Umsetzung der unterschiedlich Si-methylierten und chlorierten Derivate des $(\equiv\text{Si})_2\text{CClMe}$ und des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit MeMgCl gezeigt werden konnte [6]. Im Hinblick auf die Entwicklung von Synthesemethoden zum Aufbau von Carbosilanen und auf eventuelle Bildungsmöglichkeiten von Si-C-Mehrfachbindungen ist die C-Lithinierung von SiCl-haltigen Carbosilanen von besonderem Interesse. Am Beispiel der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiClMe}_2$, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$, 1,1,2,2,3,3,5,5-Octachloro-1,3,5-trisilacyclohexan und $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit Butyllithium (BuLi) wird über diesen Fragenkomplex berichtet, wobei besonderer Wert auf die Identifizierung der primär gebildeten Metallierungsprodukte gelegt wird.

Ergebnis der Untersuchung

Bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiClMe}_2$ mit $t\text{-BuLi}$ bei -78°C bildet sich innerhalb von 4 Tagen $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$ (I) mit 70% als Hauptprodukt. Die Bildung erfolgt nach Gl. 1.



Verbindung I ist aufgrund der NMR-Daten und der massenspektrometrischen Untersuchung gesichert. Die Werte sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die Bildung von I wäre auch über die Spaltung des aus dem Metallierungsprodukt (a) entstehenden 1,3-Disilacyclobutanringes $(\text{Me}_2\text{SiCHSiMe}_3)_2$ mit $t\text{-BuLi}$ denkbar, jedoch liegen keine Anzeichen für das Auftreten eines solchen Ringes vor. Ein Abfangen des Lithinierungsproduktes (a) mit Br_2 oder MeI war nicht möglich.

Ganz ähnlich verhält sich das $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bei der Metallierung. Als Hauptprodukt wurde das $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (II) isoliert.

TABELLE 1
 ERGEBNISSE DER EXAKTEN MASSENBESTIMMUNG

Verbindung	Exakte Masse	Gemessen	Differenz zur berechneten in ppm
I	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_{15}\text{H}_{39}$	331.21293	0.1
	M-Me		
II	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{33}$	289.16578	0.5
	M-Bu		
III	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_{31}\text{H}_{39}$	523.21301	0.2
	M-Me		
IV	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_{26}\text{H}_{36}$	460.18604	0.4
	M-C ₆ H ₆		
V	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_4\text{H}_7\text{}^{35}\text{Cl}_7$	383.76786	0.8
	M		
VI	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{}^{35}\text{Cl}_6\text{}^{37}\text{Cl}$	358.74098	0.4
	M-C ₂ H ₃		
VII	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_6\text{H}_{19}$	203.05614	2.0
	M-H		
VIII	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_5\text{H}_{17}$	189.04084	0.6
	M-Me		
IX	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{}^{35}\text{Cl}_7$	327.75935	0.1
	M		
X	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{}^{35}\text{Cl}_6\text{}^{37}\text{Cl}$	329.75652	0.5
	M		
XI	$^{28}\text{Si}_2\text{C}_2\text{}^{35}\text{Cl}_7$	312.73550	1.0
	M-Me		
XII	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_6$	336.79854	0.4
	M-Me		
XIII	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{}^{35}\text{Cl}_5\text{}^{37}\text{Cl}$	338.79567	0.2
	M-Me		
XIV	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_4\text{H}_{15}\text{}^{35}\text{Cl}$	182.01703	0.09
	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_3\text{H}_{12}\text{}^{35}\text{Cl}$	166.99343	0.7
XV	M-Me		
	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_4\text{H}_{15}$	147.04813	0.2
XVI	M-Cl		
	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_4\text{H}_{15}$	147.04813	0.2
XVII	M-H		
	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_3\text{H}_{13}$	133.03235	1.2
	M-Me		

Entsprechend Gl. 1 entsteht zunächst $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{SiMe}_3\text{SiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$, das mit t-BuLi zu II weiterreagiert unter Abspaltung von LiCl und $\text{Me}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ [7]. Während nach der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ mit t-BuLi bei -110°C und der anschliessenden Reaktion mit Br_2 oder MeI stets nur Polymere gefunden wurden und sich keine Hinweise auf die Bildung von $(\equiv\text{Si})_2\text{CHBr}$ bzw. $(\equiv\text{Si})_2\text{CHMe}$ ergaben, führten die Umsetzungen der entsprechenden C-chlorierten Verbindungen zu eindeutigen Ergebnissen. So reagiert das an einem C-Atom chlorierte 1,3,5-Trisilacyclohexan nach Gl. 2. Das Metallierungsproduct (b) lässt sich mit MeI in Verbindung III (Ausbeute 80%) und mit Me_3SiI in Verbindung IV überführen.

Verbindung IV konnte zunächst nicht von den mitentstehenden polymeren Substanzen getrennt werden, jedoch war nach der Umsetzung des Reaktionsgemisches mit LiAlH_4 die Isolierung von Verbindung V möglich, die sich mit Br_2 in Verbindung VI überführen lässt.

Die Bromierung zu Verbindung VI wurde vorgenommen, um eine eindeutige

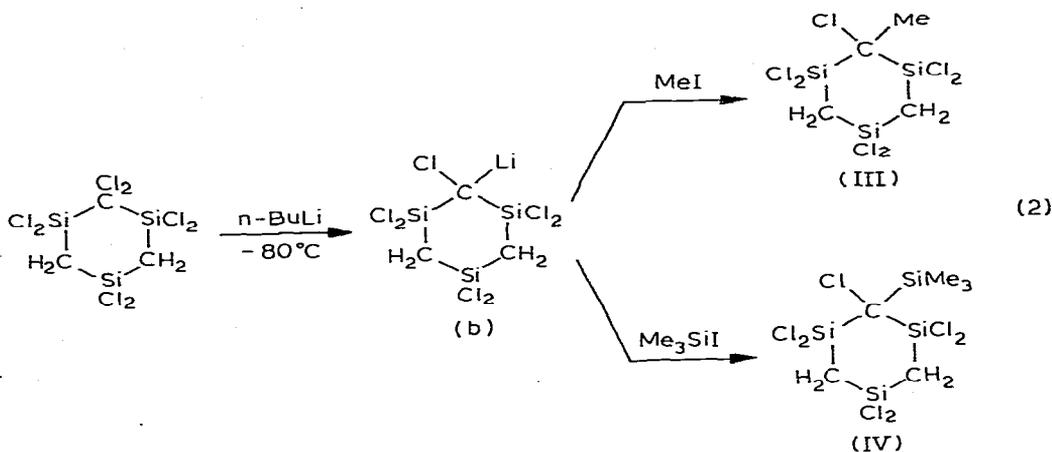
TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR-DATEN}^a$ DER VERBINDUNGEN (TMS IMMER STANDARD, TMS = 0, FEHLER \pm 0.02 ppm)

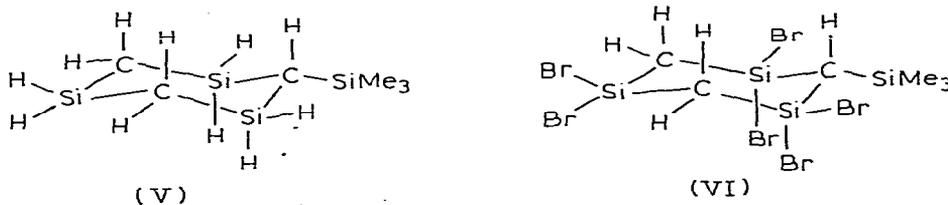
Verbindung	Werte in ppm				J (Hz)
	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	
 (III)	1.81 (1)	1.42 δ_A 1.34 δ_B 1.50			J _{AB} 15
 (V)	0.1 (4)	-0.675 (M) SiH entk. Singulett	3.93 CH und CH ₂ entk. AB δ_A 3.99 δ_B 3.87	-0.03 SiH entk. AB δ_A 0.03 δ_B -0.09	J _{AB} 14.2 (CH ₂) J _{AB} 7 (SiH ₂)
 (VI)	0.38 (3)	1.165	1.68 AB δ_A 1.58 δ_B 1.78		J _{AB} 15
 (VII)	1.98 (4)				
 (VIII)	0.44 (4)				

$(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C} \begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{SiMe}_3^1 \end{matrix}$	(IX)	0.37 (1)	1.35					
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{C} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{SiMe}_3^4 \end{matrix}$	(X)	0.21 (1)	3.93					
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{C} \begin{matrix} \text{H}^2 \\ \text{SiMe}_3^1 \end{matrix}$	(XI)	0.13 (1)	-0.65 (7)	3.67 (2)				$J_{2,3} 4,5$
$\begin{matrix} \text{Me}^3 \\ \text{SiMe}_3^5 \\ \text{Me}_3\text{Si}^1\text{CH}_2\text{Si}^2-\text{C}-\text{H}^4 \\ \\ \text{Si}^6\text{Me}_2-\text{CMe}_3^7 \end{matrix}$	(I)	δ_1 0.05 (5)	δ_2 -0.145 AB δ_A -0.188 δ_B -0.094 J_{AB} 14	δ_{3A} 0.108 δ_{3B} 0.116				δ_4 -0.55 0.130 0.166 0.88 δ_7
$\begin{matrix} \text{SiMe}_3^5 \\ \text{Me}_3\text{Si}^2\text{CH}_2\text{Si}^3(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}-\text{H}^4 \\ \\ \text{Si}^6(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$	(II)	δ_1 -0.21 (3)	δ_2 0.25	δ_3 7.25 Hz				0.466 (2) -0.375 5.0 (2) $J_{4,6} 2,5$ Hz

^a Vermessen in: (1) C_6H_6 , (2) $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$, (3) C_6D_6 , (4) CCl_4 , (5) $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$; () = Multiplizität; M = Komplexes Multiplizität.

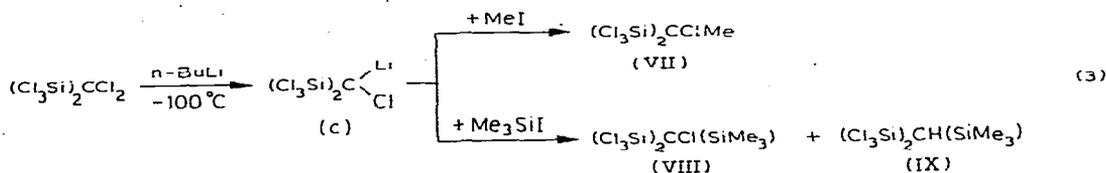


NMR-spektroskopische Zuordnung zu ermöglichen. Aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, dass die Verbindungen III, V, VI in

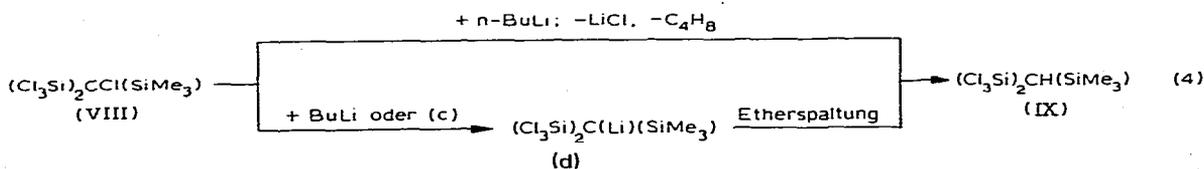


Lösung fixiert sind, und dass sich die CH_3 - bzw. SiMe_3 -Gruppe in äquatorialer Position befindet.

$(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ reagiert mit $n\text{-BuLi}$ nach Gl. 3.



Die lithinierte Verbindung C bildet mit MeI bei -100°C Verbindung VII, wobei VII etwa 80% der Reaktionsprodukte ausmacht. Daneben entstehen polymere Stoffe. Die Bildung von IX ist auf die Weiterreaktion von VIII mit der metallierten Verbindung c und dem im Reaktionsgemisch noch vorhandenen $n\text{-BuLi}$ nach Gl. 4 zurückzuführen.



Der Anteil von IX im Reaktionsgemisch nimmt zu, wenn die Umsetzung von c nicht mit Me_3SiI , sondern mit Me_3SiI erfolgt. Zur Sicherung der Verbindungen

v III und IX wurden diese mit LiAlH_4 in $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}(\text{SiMe}_3)$ (X) und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)$ (XI) überführt. Die Daten aus der NMR und Massenspektrometrischen Untersuchung dieser Verbindungen sind in Tab. 1 und 2 angegeben.

Die Untersuchung ergibt, dass sich die C-Metallierung in den C-chlorierten Carbosilanen eindeutig nachweisen lässt und die Abfangreaktion mit MeI bzw. Me_3SiI die Metallierungsstelle kennzeichnet. Schwieriger zu übersehen sind die Verhältnisse bei den CH-haltigen, Si-Chlorierten Verbindungen. Beim $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ und $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ist aufgrund der Isolierung von Verbindung I bzw. II ebenfalls noch die Metallierungsreaktion zu übersehen. Beim $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ z.B. entstehen polymere Verbindungen unbekannter Zusammensetzung, die sich unter Li-Halogenid-bspaltung bilden. Solche polymeren Reaktionsprodukte entstehen auch beim Erwärmen der lithinierten Verbindungen (a–d). Es ist auffallend, dass keine cyclischen Reaktionsprodukte zu isolieren waren, und es gibt Anzeichen dafür, dass der verwandte Ether bei der Polymerenbildung mit einbezogen wird. Ziel dieser Untersuchung war zunächst die Sicherung der Lithierungsprodukte, wie sie nach Gl. 2 und 3 erfolgte.

Experimentelles

Die Umsetzungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt, die Lösungsmittel sorgfältig über Natrium und LiAlH_4 getrocknet und die Apparatur vor der Umsetzung evakuiert und ausgeheizt. Die Umsetzungen erfolgten in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer, Tieftemperaturthermometer und Gaseinleitungsrohr.

Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ mit $t\text{-BuLi}$

$(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ (4.8 g, 16.9 mmol) wurde in 100 ml THF und 100 ml Ether vorgelegt und bei -110°C $t\text{-BuLi}$ (12 ml, 1.45 molar in n-Hexan) innerhalb von 20 min zugetropft. Danach wurde noch 2 h bei -110°C und dann 12 h bei 20°C gerührt. Nach Abdestillieren des Ethers wurde mit CH_2Cl_2 aufgenommen, das LiCl abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb eine polymere Masse zurück, die nicht identifiziert wurde.

Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ mit $t\text{-BuLi}$

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (6 g, 33.2 mmol) wurde in 150 ml THF und 50 ml Ether vorgelegt und innerhalb 40 min $t\text{-BuLi}$ (23 ml, 1.45 molar in n-Hexan) bei -78°C zugetropft. Nach 4 Tagen wurde das Kältebad entfernt, noch 12 h gerührt und hydrolytisch aufgearbeitet. Die gaschromatographische Trennung ergab eine Ausbeute von 70% an Verbindung I (bezogen auf das eingesetzte $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$).

Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ mit $t\text{-BuLi}$

$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (8.4 g, 27.5 mmol) und 19.5 ml $t\text{-BuLi}$ in n-Hexan wurden unter denselben Bedingungen wie $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ umgesetzt. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung blieb eine zähe Masse zurück, in der nach mehreren Tagen Kristalle beobachtet wurden. Die Umkristallisierung aus n-Pentan ergab 3.2 g (63%) Verbindung II (bezogen auf die eingesetzte Ausgangsverbindung)

Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit *n*-BuLi

(a) *Ohne Abfangreagenz*: $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (5.3 g, 15 mmol) wurde in 100 ml THF und 100 ml Ether vorgelegt und bei -100°C *n*-BuLi (10 ml, 1.56 molar in *n*-Hexan) innerhalb von 30 min zugetropft. Die Lösung nahm nach der Zugabe von 1 ml BuLi eine gelbe Farbe an und nach weiterer Zugabe von *n*-BuLi fiel das metallierte Produkt als weisser THF-Komplex aus. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 h gerührt, dann das Bad entfernt und bei 20°C noch weitere 12 h gerührt. Nach dem Aufarbeiten blieben nur Polymere zurück.

(b) *Mit MeI als Abfangreagenz*. Nachdem das Reaktionsgemisch wie unter (a) 1 h nach der Zugabe von *n*-BuLi gerührt war, wurde bei -100°C MeI in Überschuss schnell zugegeben. Nach dem Abzug des Lösungsmittels und Entfernen der Salze wurde 5.39 (78%) von VII isoliert (Bezogen auf eingesetztes $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$).

(c) *Mit Me_3SiX ($X = \text{Cl}, \text{I}$) als Abfangreagenz*. Die Umsetzung erfolgte entsprechend (b). Mit Me_3SiCl wurden erhalten: Verbindung VIII (25%); Verbindung IX (50%). Mit Me_3SiI : Verbindung VIII (42%); Verbindung IX (44%). Diese Angaben beziehen sich auf die isolierten Produkte ohne Polymere. Der Anteil der Polymeren betrug etwa 50% am gesamten Reaktionsprodukt.

Umsetzung von 1,1,2,2,3,3,5,5-Octachloro-1,3,5-trisilacyclohexan mit *n*-BuLi

(a) *Mit MeI als Abfangsreagenz*. 2.7 g (6.63 mmol) wurden in 50 ml THF und 50 ml Ether vorgelegt und bei -100°C 4.25 ml *n*-BuLi mit einer Spritze innerhalb 10 min zugegeben. Es wird die Bildung eines weissen Niederschlags wie beim $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ beobachtet. Nach 45 min wurde bei -100°C MeI im Überschuss schnell zugegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 20°C wurde dieses noch 12 h gerührt. Die Aufarbeitung ergab 1.9 g (75%) an III (bezogen auf die eingesetzte Ausgangsverbindung), das durch Sublimation getrennt wurde.

(b) *Mit Me_3SiI als Abfangreagenz*. Die Umsetzung erfolgte entsprechend (a). Verbindung IV konnte nicht von Polymeren abgetrennt werden. Deshalb wurde die Reaktionsmischung gleich mit LiAlH_4 in Ether hydriert. Die hydrolytische Aufarbeitung ergab 0.5 g (42%) von Verbindung V.

Die Hydrierungen wurden in Ether mit equimolaren Mengen LiAlH_4 bei 20°C durchgeführt. Die Bromierung von V erfolgte im NMR-Röhrchen bei 70°C . Um die Bromierung zu beschleunigen, wurde kurz mit einer 100 Watt Lampe belichtet.

Dank

Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung. Die Bayer AG, Leverkusen, und die Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, unterstützten uns mit Chemikalien. Herrn Domnick danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren und Herrn Dr. Scheer für die massenspektrometrische Untersuchung.

Literatur

- 1 G. Fritz und J. Maas, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 G. Fritz und U. Finke, Z. Anorg. Allg. Chem., 424 (1976) 238. 430 (1977) 137.

- 3 G. Fritz und K. Kreilein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 433 (1977) 61.
- 4 G. Fritz und H. Mach, unveröffentlicht.
- 5 G. Fritz und N. Braunagel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 399 (1973) 280;
G. Fritz und E. Bosch, *ibid.*, 404 (1974) 103;
G. Fritz, J.W. Chang und N. Braunagel, 416 (1975) 211.
- 6 G. Fritz und W. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 448 (1979) 40, 55.
- 7 M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Steichen, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 9;
H.P. Doyle und Ch.T. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3777.