

## SYNTHESE, STRUKTUR UND DYNAMISCHES VERHALTEN EINIGER NEUER IVb- UND Vb-ELEMENT-SUBSTITUIERTER CYCLOPENTADIENE

PETER JUTZI \* und MANFRED KUHN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-7800 Würzburg, Am Hubland (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Februar 1979)

### Summary

The synthesis of di-*t*-butyl-arsino- and -stibino-cyclopentadiene, of di-*t*-butyl- and dimethyl-arsino-trimethylsilylcyclopentadiene and of dimethyl-arsino- and -stibino-trimethylstannylcyclopentadiene is described. The influence of the Group IVb and Group Vb ligands on the structure and the dynamic behaviour is discussed on the basis of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.

### Zusammenfassung

Die Synthese von Di-*t*-butylarsino- und -stibino-cyclopentadien, von Di-*t*-butyl- und Dimethylarsino-trimethylsilylcyclopentadien und von Dimethylarsino- und -stibino-trimethylstannylcyclopentadien wird beschrieben. Der Einfluss der IVb- und Vb-Element-Liganden auf die Struktur und das dynamische Verhalten wird anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren diskutiert.

---

Element-substituierte Cyclopentadiensysteme sind unter strukturellen Aspekten interessante Verbindungen; so können Isomere mit allylständiger (5-Isomere) oder mit vinylständiger (1,2-Isomere) Elementgruppierung vorliegen. Bisher gibt es nur wenig Information darüber, welche Kriterien für die Bevorzugung der Vinylposition eines Liganden verantwortlich sind [1,2]. Wir berichten in dieser Arbeit über eine in dieser Hinsicht überraschende Beobachtung bei gleichartig substituierten Cyclopentadienylarsinen und -stibinen.

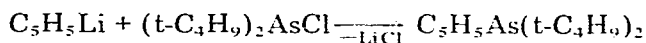
Wenn die Elementgruppierung in Allylstellung fixiert ist, liegen Moleküle mit dynamischer Struktur vor, wofür sigmatrope Umlagerungen verantwortlich sind. Derartige Phänomene sind für IVb-elementsubstituierte Cyclopentadiene bereits relativ ausführlich studiert worden [1]. Wir untersuchen in diesem Zusammenhang speziell den Einfluss der elementständigen Liganden auf die Umlage-

zungsgeschwindigkeit, dies bei Systemen mit Elementen aus der dritten, vierten und fünften Hauptgruppe [3–6].

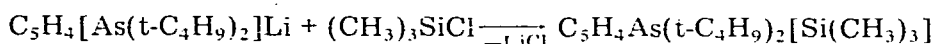
Sind im Cyclopentadien zwei Wasserstoffatome durch organische oder elementorganische Reste substituiert, so weren die strukturellen Verhältnisse schon allein durch die grössere Anzahl der denkbaren Isomeren komplizierter. Wir interessieren uns für die Frage, welche Isomere bei zweifach IVb-/Vb-elementsubstituierten Cyclopentadienen bevorzugt werden und welche dynamischen Phänomene bei diesen Verbindungen zu beobachten sind. In Ergänzung zu den bereits bekannten Verbindungen [7,8] bereichten wir in dieser Arbeit über Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten einiger neuer Vertreter aus dieser Verbindungsklasse. Untersuchungen zur Reaktivität dieser Cyclopentadienderivate beschreiben wir in einer folgenden Arbeit.

## Synthesen

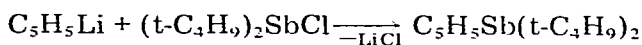
Die Verbindungen I–VIII sind nach bekannten Verfahren gemäss den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt worden:



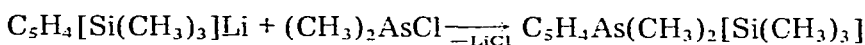
(I)



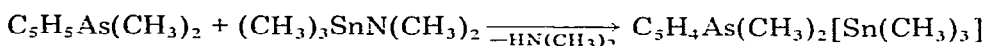
(II)



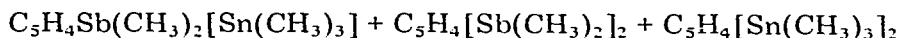
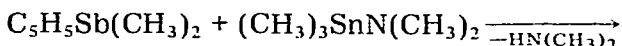
(III)



(IV)



(V)



(VI)

(VII)

(VIII)

Synthesen unter Lithiumchloridabspaltung sind nur dann möglich, wenn das zugrunde liegende Cyclopentadienderivat metalliert werden kann. Dies ist nicht der Fall, wenn das Cyclopentadien in Allylstellung Alkylarsino-, stibino- oder -stannylsubstituenten trägt; hier kommt es bei Metallierungsversuchen mit Agentien wie n-Butyllithium, Phenyllithium, Grignardverbindungen, Natriumhydrid und Natrium zur Spaltung der jeweiligen Cp–Kohlenstoff-Element-Bindung [9]. In derartigen Fällen haben wir die gewünschten Verbindungen über Entaminierungsreaktionen [10–12] dargestellt.

Die Tatsache, dass Verbindung I metalliert werden kann, lässt darauf schliessen, dass in I der Di-t-butylarsinligand nicht in Allylstellung gebunden ist.

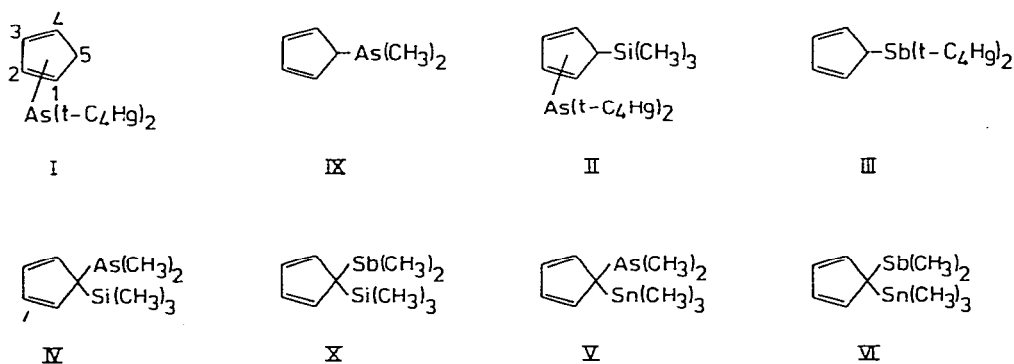
Bei der Darstellung von Verbindung VI entstehen in geringen Ausbeuten noch die zweifach substituierten Cyclopentadiene VII und VIII durch Nebenreaktionen des Trimethylstannyldimethylamins. Wir konnten NMR-spektroskopisch nahelegen, dass sich VI nicht in die symmetrischen Produkte VII und VIII umwandelt.

Bei den hier beschriebenen Verbindungen handelt es sich um durchwegs äusserst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, die nach mehrmaliger Destillation als nahezu farblose, viskose Flüssigkeit anfallen. Geringe Spuren an Atmosphärien führen zur Zersetzung, die sich zunächst durch eine leichte Gelbfärbung, schliesslich über eine Braunfärbung durch schwarze Zersetzungsprodukte zu erkennen gibt.

### Bindungsverhältnisse

Eine Strukturzuordnung für die Verbindungen I–VI ist anhand von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren möglich (siehe Experimenterteil). So sind NMR-spektroskopisch Allylisomere von Vinylisomeren eindeutig zu unterscheiden, darüber hinaus gibt die temperaturabhängige NMR-Spektroskopie Informationen über das dynamische Verhalten von Allylisomeren. Aus bisherigen Untersuchungen ist schon bekannt, dass bei monosubstituierten Cyclopentadienen die Umlagerungsgeschwindigkeit in der Reihe der Gruppierungen  $\text{SiMe}_3 < \text{GeMe}_3 < \text{SnMe}_3 < \text{PbMe}_3$  und  $\text{PMe}_2 < \text{AsMe}_2 < \text{SbMe}_2 < \text{BiMe}_2$  zunimmt [1,3].

Aufgrund der spektroskopischen Daten liegen die Verbindungen I–VI in der Hauptsache in Form der folgenden Isomeren vor; zum Vergleich sind die Strukturen der schon bekannten Cyclopentadienderivate IX und X [6,7] mit aufgeführt.



Bei Verbindung I wird das Isomere mit allylständiger Di-t-butylarsinogruppe nicht beobachtet. Nach den NMR-Spektren liegen überraschenderweise nur die beiden möglichen Vinylisomeren etwa im Verhältnis 1/1 vor. Der Olefinbereich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum setzt sich aus zwei sich überlagernden ABC-Teilen von  $\text{ABCX}_2$ -Spektren zusammen, die Signale für die beiden  $\text{X}_2$ -Protonen liegen erwartungsgemäss bei höherem Feld (siehe Fig. 1). Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Vinylisomeren eindeutig zu identifizieren.

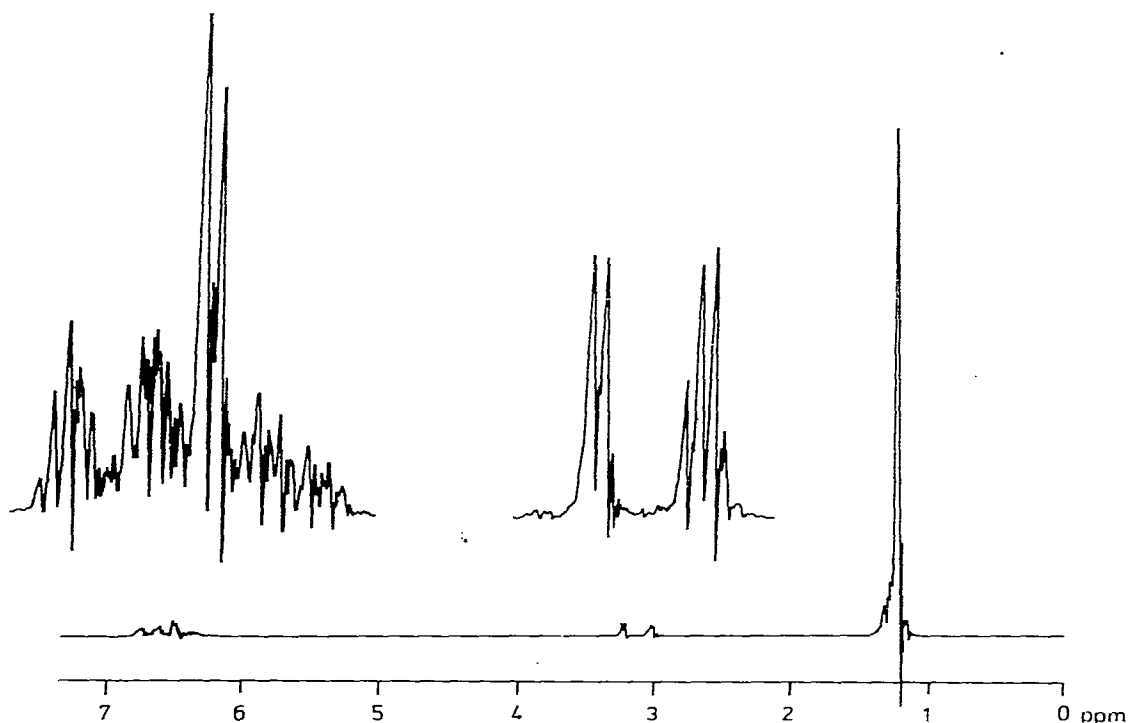


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta$ , ppm) von I in  $\text{CCl}_4$ .

Die erwartete statische Struktur von I (eine denkbare Prototropie besitzt eine zu hohe Aktivierungsenergie [1]) wird auch durch die temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt, die im Bereich von  $-80$  bis  $+165^\circ\text{C}$  keine Veränderungen in der Linienform erkennen lassen.

Analoge Betrachtungen gelten für Verbindung II, welche sich aus einem ungefähren 1/1-Gemisch von Isomeren mit der Trimethylsilylgruppe in 5-Stellung und der Di-*t*-butylarsinogruppe in 1- oder 2-Stellung des Cyclopentadiens zusammensetzt.

Wie wir schon berichtet haben, liegt dagegen das Dimethylarsinocyclopentadien hauptsächlich in Form des Allylisomeren IX vor [6]: Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind nur geringe Anteile (etwa 7%) an Vinylisomeren zu erkennen, dessen olefinische Protonen von den Signalen für das Allylisomere überdeckt werden. Durch Anwendung der Sättigungstransfer-Technik können jedoch auch die olefinischen Protonen der Vinylisomeren sichtbar gemacht werden (siehe Fig. 2): Wird ein zweites Hochfrequenzfeld mit entsprechend hoher Energie und mit der Resonanzfrequenz des Allylprotons von IX eingestrahlt, tritt dieser Sättigungseffekt aufgrund der fluktuierenden Struktur von IX auch im Gebiet der Vinylprotonen des 5-Isomeren auf, das olefinische Resonanzsignal dieses Isomeren verschwindet.

So kann gezeigt werden, dass auch im Dimethylarsinocyclopentadien beide denkbaren Vinylisomeren vorliegen, wenn auch in wesentlich geringerer Intensität als im di-*t*-butylarsinosubstituierten Cyclopentadien.

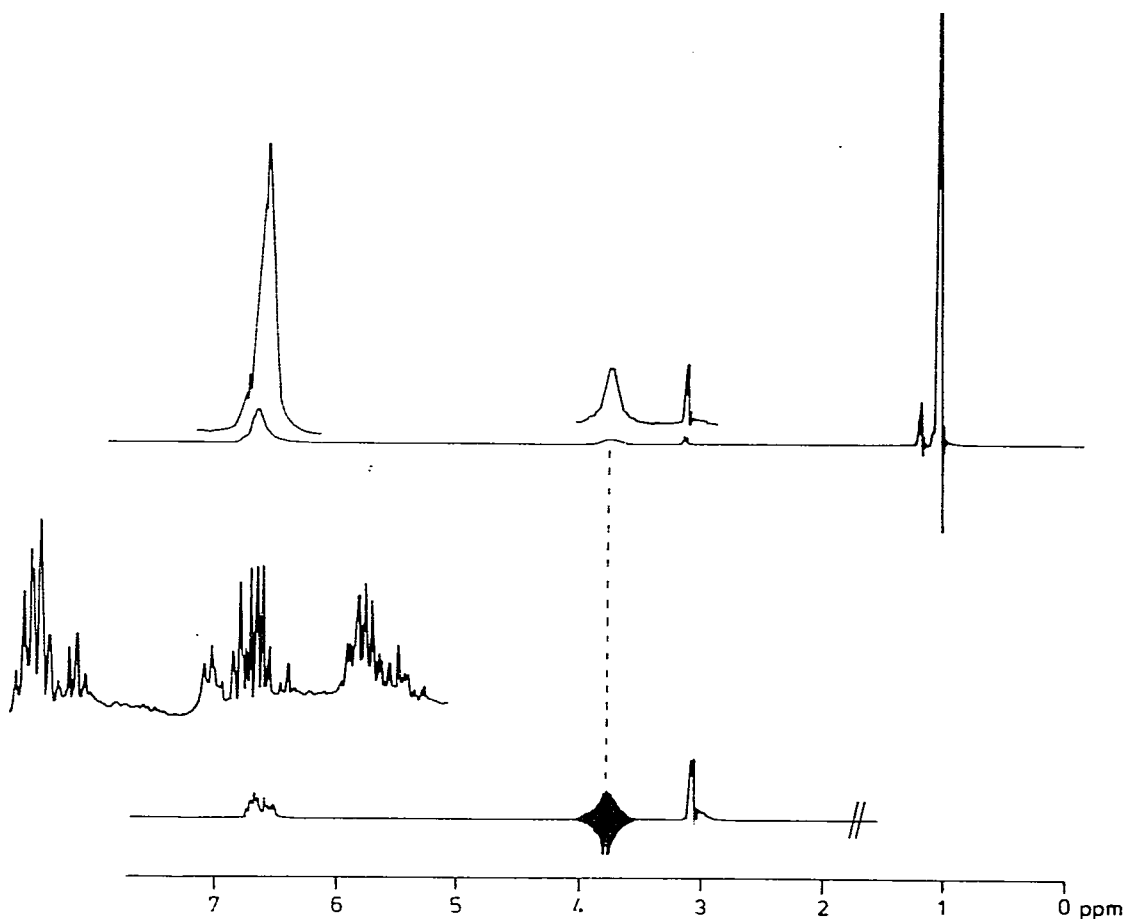


Fig. 2. Anwendung der Sättigungstransfer-Technik zur Sichtbarmachung olefinischer Signale von Vinylisomeren im Dimethylarsionocyclopentadien.

Im Gegensatz zu I liegt die analoge Antimonverbindung III ausschliesslich als Allylisomeres vor und unterliegt bei Raumtemperatur sehr schnellen metallotropen Umlagerungen, was sich in einem ausgemittelten Resonanzsignal ( $A_5$ -Typ) sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum manifestiert. Somit findet man in gleich substituierten Arsen- und Antimonverbindungen ganz unterschiedliche Bindungsverhältnisse vor.

Die mit IVb- und Vb-Elementen zweifach substituierten Cyclopentadiene IV, V, VI sowie die schon früher publizierte Verbindung X [7] liegen hauptsächlich als 5,5-Isomere vor, lediglich bei V und etwas ausgeprägter bei IV (siehe Fig. 4) sind auch Anteile von anderen Isomeren zu berücksichtigen. Charakteristisch für 5,5-Isomere ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom  $AA'BB'$ -Typ: Fig. 3 zeigt das berechnete und experimentelle Spektrum für die Cyclopentadien-Protonen am Beispiel des Dimethylstibino-trimethylsilylcyclopentadiens X. Ein derartiges Spektrum kann zwei verschiedenen Situationen entsprechen: Im ersten Fall laufen bei 5,5-Isomeren sigmatrope Umlagerungen bezogen auf die  $^1\text{H}$ -NMR-

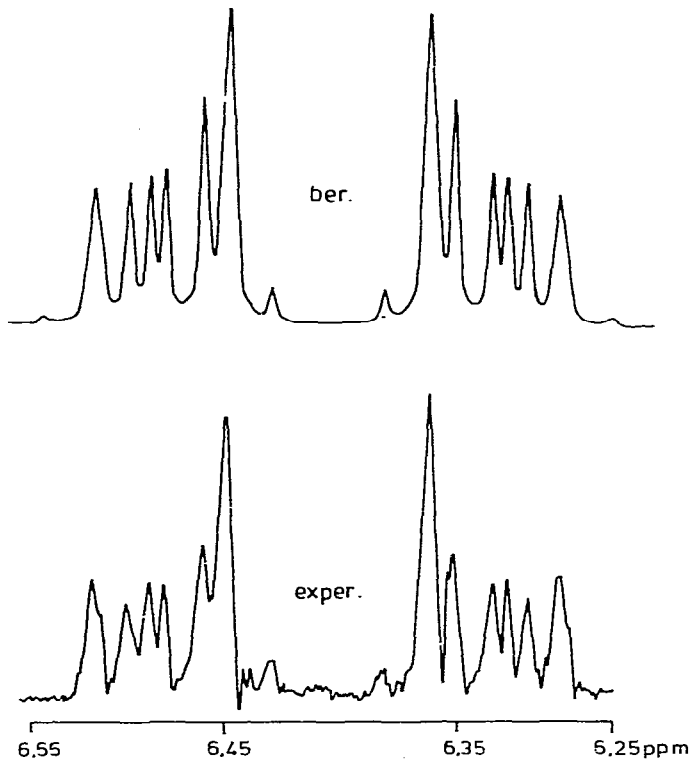


Fig. 3. Berechnetes und experimentelles Spektrum von X, Cp-Teil.

Zeitskala so langsam ab, dass ein statisches Molekül vorliegt; im zweiten Fall sind die sigmatropen Umlagerungen sehr schnell, das Gleichgewicht liegt aber eindeutig auf der Seite des 5,5-Isomeren A.



Bei höheren Temperaturen können  $R_2As$ -,  $R_3Si$ - und  $R_3Ge$ -Liganden die Isomeren B und B' bevölkern [13,14], was durch das Hochtemperaturspektrum ( $110^\circ C$ , siehe Fig. 4) von IV bestätigt wird. Die Population von B und B' führt schliesslich zu einem neuen AA'BB'-Spektrum, dessen 2,3-Protonen im Gegensatz zum ursprünglichen AA'BB'-Spektrum nun bei höherem Feld liegen. Die 1,4-Protonen behalten während dieses Vorgangs in etwa ihre Lage bei. Für das Bis(trimethylgermyl)cyclopentadien ist dies sehr schön demonstriert worden [14], im Falle von Verbindungen IV liegen die 2,3-Protonen bei  $110^\circ C$  noch in Form eines breiten Signals neben dem Multiplett für die 1,4-Protonen vor.

Die Hochtemperaturspektren ( $140^\circ C$ ) von V, VI und X unterscheiden sich in ihrer Linienform und in der Lage der Resonanzsignale nicht von den Raumtemperaturspektren. Hieraus geht hervor, dass in zweifach substituierten Cyclo-

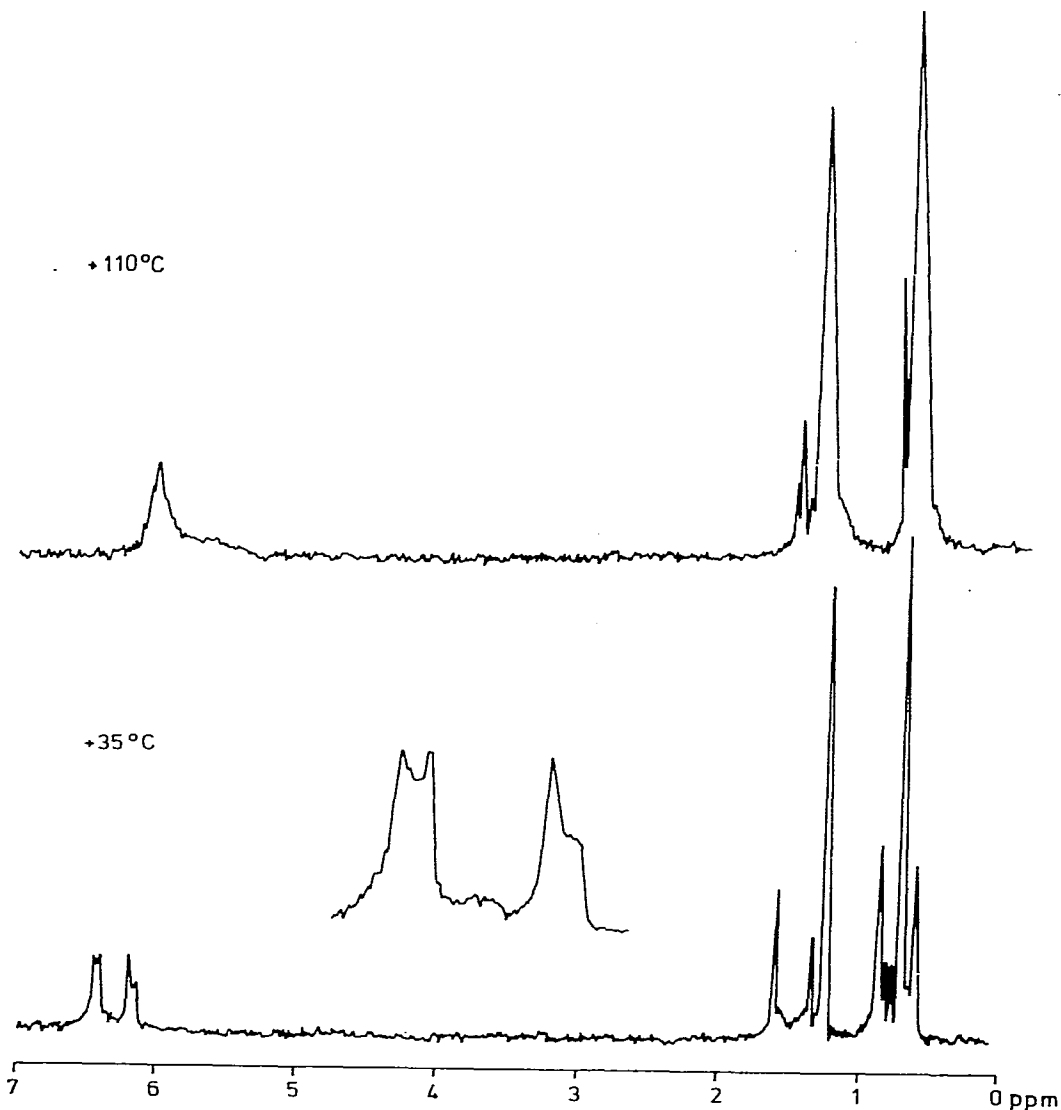


Fig. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta$ , ppm) von IV bei 35 und  $110^\circ\text{C}$ .

pentadienen mit Stibino- oder/und Stannylgruppen die Isomeren B und B' nicht merklich bevölkert werden. Chemische Reaktionen zeigen allerdings, dass in derartigen Systemen geringe Mengen an 2,5-Isomeren vorliegen müssen, die NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind [14].

Die  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen IV, VI und X zeigen jeweils zwei Signale für die olefinischen Kohlenstoffatome. Durch selektives Entkoppeln konnte am Beispiel von X gezeigt werden, dass die Tieffeldresonanz den 1,4-Positionen, die Hochfeldresonanz den 2,3-Positionen entspricht. Das Quadrupolmoment des Antimons macht sich insofern bemerkbar, als das C5-Signal bei Raumtemperatur nicht zu beobachten ist. Beschleunigt

man die Quadrupolrelaxation durch Temperaturerniedrigung ( $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), kann das C5-Atom sichtbar gemacht werden ( $-49.1\text{ ppm}$ ).

Beim Vergleich der zweifach substituierten Cyclopentadiene Dimethylphosphino- [8], Dimethylarsino- (IV) und Dimethylstibino-trimethylsilylcyclopentadien (X) [7] macht man die Beobachtung, dass zwar all drei Verbindungen hauptsächlich in Form der Allylisomeren vorliegen, der Anteil der Vinylisomeren jedoch von der Antimon- über die Arsen- zur Phosphorverbindung hin merklich zunimmt. Somit zeigen die Dimethyl-Vb-Element-Liganden eine unterschiedliche Tendenz zur Besetzung von Vinylpositionen ( $\text{Me}_2\text{P} > \text{Me}_2\text{As} > \text{Me}_2\text{Sb}$ ). Dies kommt auch beim Vergleich der Verbindungen V und VI sowie bei einfach- und dreifach elementsubstituierten Cyclopentadienen deutlich zum Ausdruck. Eine analoge Abstufung hinsichtlich der Besetzung von Vinylpositionen am Cyclopentadiensystem ist auch bei den trimethylsubstituierten IVb-Elementen zu beobachten [1].

## Experimentalteil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in  $\text{N}_2$ - oder Ar-Atmosphäre durchgeführt. Analytische Proben wurden in einem Argon-Kasten abgefüllt. C, H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an den Geräten T-60 und XL-100 der Firma Varian aufgenommen. Die Messungen der temperaturabhängigen Spektren und homonukleare Entkopplungsversuche wurden am Gerät XL-100 durchgeführt.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden am Gerät WH-90 der Firma Bruker angefertigt. Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm gegen TMS als Referenzsignal in der  $\delta$ -Skala angegeben; Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken werden mit positivem Vorzeichen angegeben. Zur Charakterisierung von NMR-Signalen werden folgende Buchstaben verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, mc = bei ... zentriertes Multiplett; die relativen Intensitäten werden in eckige Klammern gesetzt.

Massenspektren wurden am Gerät SM 1-BH der Firma Varian, Infrarotspektren am Gerät "Perkin-Elmer 457" aufgenommen. Die ausführlichen MS-Daten sowie die IR-Spektren können beim Autor angefordert werden.

### *Di-t-butylarsinocyclopentadien (I)*

Zu einer Lösung von 30 mmol Cyclopentadienyllithium in 100 ml Tetrahydrofuran gibt man bei  $-70^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 6.7 g (30 mmol) Di-t-butylchlorarsin [15]. Man lässt bis auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere drei Stunden. Es wird wie üblich aufgearbeitet, Verb. I wird durch Vakuumdestillation isoliert. Ausb. 7.2 g [94%]. Sdp.  $61-64^{\circ}\text{C}/0.3\text{ Torr}$ ;  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{As}$ : 254.25; Ber.: C, 61.41; H, 9.11; gef.: C, 60.90, H, 8.94%. MS (70 eV)  $m/e$  254 ( $M^+$ , 22%).  $^1\text{H}$ -NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  (H olef), 6.4–6.8 m [3];  $\delta$  (H allyl) 3.13 mc, 2.19 mc,  $\delta$ (t- $\text{C}_4\text{H}_9$ ), 1.17 s [18].  $^{13}\text{C}$ -NMR (in Aceton- $d_6$ , TMS):  $\delta$ (C olef). 8 Signale zwischen 145.2–132.1;  $\delta$ (C allyl) 47.5; 42.3;  $\delta$ (AsC) 33.9, 33.4;  $\delta$ (C- $\text{CH}_3$ ) 30.7.

### *Di-t-butylarsino-trimethylsilylcyclopentadien (II)*

7.62 g (30 mmol) I werden in 100 ml Tetrahydrofuran bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit der



äquivalenten Menge einer n-BuLi/Hexan-Lösung metalliert. Nach Erwärmen bis auf Raumtemperatur wird mit 3.26 g (30 mmol) Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel erhält man Verb. II durch Vakuumdestillation. Ausb. 6.2 g [63%], Sdp. 87–91°C/0.05 Torr;  $C_{16}H_{31}AsSi$ : 326.43; Ber.: C, 55.47; H, 9.02; gef.: C, 55.18; H, 8.85%. MS (70 eV)  $m/e$  326 ( $M^+$  < 1%).  $^1H$ -NMR (in  $CS_2$ ):  $\delta(H\text{ olef})$  6.65 mc, 6.41 mc, 6.03 mc [3],  $\delta(H\text{ allyl})$  3.31 mc, 3.18 mc, 3.0 [1],  $\delta(As-C_4H_9)$  1.18 s [18],  $\delta(SiCH_3)$  -0.04 s [9].

#### *Di-t-butylstibinocyclopentadien (III)*

Zu einer Lösung von 30 mmol Cyclopentadienyllithium in 100 ml Tetrahydrofuran gibt man bei -30°C unter Rühren 8.14 g (30 mmol) Di-t-butylchlorstibin [16]. Ausarbeitung wie für Verb. I. Verb. III: Ausb. 7.6 g [84%], Sdp. 71°C/0.05 Torr;  $C_{13}H_{23}Sb$ : 301.07; Ber.: C, 51.86; H, 7.70; Gef. C, 51.27; H, 7.62%. MS (70 eV)  $m/e$  236 ( $M^+ - C_5H_5$ , 30%),  $m/e$  65 ( $C_5H_5^+$ , 100%).  $^1H$ -NMR (in  $CS_2$ ):  $\delta(CpH)$  5.92 s [5],  $\delta(t-C_4H_9)$  1.35 s [18];  $^{13}C$ -NMR (in Aceton- $d_6$ ):  $\delta(C\text{ ring})$  114.4,  $\delta(Sb-C)$  32.7,  $\delta(C-CH_3)$  31.6.

#### *Dimethylarsino-trimethylsilylcyclopentadien (IV)*

Zu einer Lösung von 30 mmol Trimethylsilylcyclopentadienyllithium in 50 ml Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren 9.27 g (30 mmol) Dimethylchlorarsin in 10 ml Diethylether. Nach Abziehen der Lösungsmittel bei -20°C wird aus dem Rückstand Verb. IV durch Vakuumdestillation isoliert. Ausb. 5.2 g [71%], Sdp. 84–87°C/2 Torr;  $C_{10}H_{19}AsSi$ : 242.27; Ber.: C, 49.58; H, 7.91; gef.: C, 49.32; H, 8.05%. MS (70 eV)  $m/e$  242 ( $M^+$ , 71%).  $^1H$ -NMR (in Aceton- $d_6$ ), 5,5-Isomeres:  $\delta(H23)$  6.46 [2],  $\delta(H14)$  6.23 [2],  $J_{12}$  4.1,  $J_{13}$  1.2,  $J_{14}$  2.3;  $\delta(AsCH_3)$  0.68 s [6],  $\delta(SiCH_3)$  0.05 s [9].  $^{13}C$ -NMR (in Aceton- $d_6$ , TMS):  $\delta(C14)$  135.7,  $\delta(C23)$  130.0,  $\delta(C5)$  53.5,  $\delta(As-C)$  7.4,  $\delta(Si-C)$  -1.8.

#### *Dimethylarsino-trimethylstannylcyclopentadien (V)*

Zu einer Lösung von 5.26 g (25.3 mmol) Dimethylamino-trimethylstannan [17] in 50 ml Pentan gibt man unter Rühren und unter Eiskühlung 4.30 g (25.3 mmol) Dimethylarsinocyclopentadien [6] in 20 ml Pentan. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur und nach Abziehen des Lösungsmittels wird Verb. V durch Vakuumdestillation isoliert. Ausb. 2.5 g [26%], Sdp. 92–95°C/0.4 Torr;  $C_{10}H_{19}AsSn$ : 332.87; Ber.: C, 36.08; H, 5.75; gef. C, 36.83; H, 5.91%. MS (70 eV)  $m/e$  334 ( $M^+$ , 1%).  $^1H$ -NMR (in  $CS_2$ ):  $\delta(H23)$  6.22 [2],  $\delta(H14)$  6.14 [2];  $J_{12}$  4.2,  $J_{13}$  1.3,  $J_{14}$  2.3;  $\delta(AsCH_3)$  0.54 s [6],  $\delta(SnCH_3)$  0.03 s [9],  $J(^1H-^{119}Sn)$  54.2,  $J(^1H-^{117}Sn)$  52.3.

#### *Dimethylstibino-trimethylstannylcyclopentadien (VI)*

Analog Darstellung Verb. V. Ansatz: 5.42 g (25.0 mmol) Dimethylstibinocyclopentadien [7]; 5.20 g (25 mmol) Dimethylamino-trimethylstannan. Verb. VI: Ausb. 7.6 g [80%], Sdp. 74–78°C/0.08 Torr;  $C_{10}H_{19}SbSn$ : 379.70; Ber.: C, 31.63; H, 5.04; gef.: C, 32.31; H, 5.42%. MS (70 eV)  $m/e$  380 ( $M^+$ , 16%).  $^1H$ -NMR (in Aceton- $d_6$ ):  $\delta(H23)$  6.68 [2],  $\delta(H14)$  6.36 [2];  $J_{12}$  4.2,  $J_{13}$  1.2,  $J_{14}$  2.2;  $\delta(SbCH_3)$  0.55 s [6],  $\delta(SnCH_3)$  0.06 s [9],  $J(^1H-^{117}Sn)$  50.8,  $J(^1H-^{119}Sn)$  53.6.  $^{13}C$ -NMR (in Aceton- $d_6$ , TMS):  $\delta(C14)$  134.7,  $\delta(C23)$  126.7,  $\delta(C5)$  47.3,  $\delta(SbC)$  -3.1,  $\delta(SnC)$  -8.6; Verb. VII:  $\delta(C14)$  135.5,  $\delta(C23)$  127.6,  $\delta(C5)$  41.6,  $\delta(SbC)$  -2.4; Verb. VIII:  $\delta(C14)$  134.4 ( $J(^{117,119}Sn-C)$  9.7),  $\delta(C23)$  126.4 ( $J(^{117,119}Sn-C)$  23.8),  $\delta(C5)$  52.3,  $\delta(SnC)$  -8.7.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die grosszügige finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- 1 N.M. Sergeyew, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 9, Part. 2, Pergamon Press, Oxford 1973.
- 2 P. Jutzi und A. Seufert, *J. Organometal. Chem.*, 169 (1979) 327, 357.
- 3 P. Jutzi, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 26 (1978) 422.
- 4 P. Jutzi und H. Saleske, in Vorbereitung.
- 5 P. Jutzi und A. Seufert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 6 P. Jutzi und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1228.
- 7 P. Jutzi, M. Kuhn und F. Herzog, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2439.
- 8 P. Jutzi und H. Saleske, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1269.
- 9 M. Kuhn, *Dissertation Univ. Würzburg*, 1978.
- 10 K. Jones und M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 285.
- 11 J.M. Pribytkova, A.V. Kisin, Yu.N. Luzikov, N.P. Makoveyeva, V.N. Torochesnikov und Yu.A. Ustyniuk, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1970) C57.
- 12 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) 329; 92 (1975) 181.
- 13 Yu.A. Ustynyuk, A.V. Kisin, A.A. Zenkin, J.M. Pribytkova und B.D. Antonova, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 47.
- 14 Yu.A. Ustynyuk, A.V. Kisin und A.A. Zenkin, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 101.
- 15 A. Tzschach und W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 36.
- 16 H. Hartmann und G. Köhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 312 (1961) 186.
- 17 K. Jones und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.