

## UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS DIPOLMOMENT EINIGER HALOGENO-METHYLDISILANE

J. NAGY, G. ZSOMBOK,

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Budapest (Ungarn)*

E. HENGGE und W. VEIGL

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Graz (Austria)*

(Eingegangen den 23. Dezember 1981)

### Summary

The dipole moments of the compounds  $\text{FMe}_2\text{SiSiMe}_3$  (I),  $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_3$  (II),  $\text{FMe}_2\text{SiSiMeF}_2$  (III) and  $[\text{Cl}_2\text{MeSi}]_2$  (IV) were determined as function of the temperature. Free rotation around the Si—Si bond was found for III. The enthalpy difference between the *gauche* and *anti* forms of IV is about  $2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , similar as for  $[\text{ClMe}_2\text{Si}]_2$ . Since the dipole moments of compounds I and II are temperature independent their atomic polarisations could be determined.

### Zusammenfassung

Die Dipolmomente der Verbindungen  $\text{FMe}_2\text{SiSiMe}_3$  (I),  $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_3$  (II),  $\text{FMe}_2\text{SiSiMeF}_2$  (III) und  $[\text{Cl}_2\text{MeSi}]_2$  (IV) wurden als Funktion der Temperatur gemessen. Im Fall von III wurde freie Rotation um die Si—Si-Bindung gefunden. Zwischen der *gauche*- und der *anti*-Konformation der Verbindung IV beträgt die Enthalpiedifferenz etwa  $2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ist damit der im  $[\text{ClMe}_2\text{Si}]_2$ -Molekül ähnlich. Die Dipolmomente der Verbindungen I und II sind temperaturunabhängig, so dass ihre Atompolarisationen bestimmt werden konnten.

### Einleitung

In einer früheren Arbeit berichteten wir über Dipolmomentmessungen an 1,2-disubstituierten Tetramethyldisilanen [1,2]. Die Resultate dieser Arbeit ergaben, dass man bei Difluortetramethyldisilan eine freie Rotation um die Si—Si-Bindungsachse annehmen kann, während dieselbe bei 1,2-Dichlortetramethyldisilan gehindert ist. Wenn auch aus diesen Ergebnissen anzunehmen ist, dass die gefundene Rotationshinderung sterisch bedingt ist, so muss doch auch die

Möglichkeit, dass die Rotationshinderung durch elektronische Effekte des Chlor auf die Si—Si-Bindung verursacht wird, in Betracht gezogen werden.

Liegen lediglich sterische Hinderungen vor, so darf sich durch eine höhere Halogensubstitution an diesem Bild nichts Wesentliches ändern. Bei höher fluorsubstituierten Methylidisilanen sollte auch hier die Rotationshinderung praktisch nicht vorhanden sein, bei höher chloresubstituierten Methylidisilanen sollte die vorhandene Rotationshinderung in etwa gleich bleiben. Sind dagegen elektronische Einflüsse massgebend, müsste durch eine verstärkte Chloresubstitution eine deutlich stärkere Hinderung eintreten.

Zur Klärung dieser Frage wurden jetzt die Dipolmomente weiterer halogensubstituierter Methylidisilane gemessen. Es wurden sowohl unsymmetrisch substituierte Disilanderivate, wie das  $\text{FMeSiSiMe}_3$  (III), als auch das symmetrische Tetrachlordimethylidisilan (IV) untersucht.

Ein Unsicherheitsfaktor bei der Berechnung der Dipolmomente besteht in der Bestimmung der Atompolarisation. Durch die Vermessung von monohalogen-substituierten methylierten Disilanderivaten, deren Dipolmomente temperaturunabhängig sein sollten, wird eine neue, von den bisherigen Annahmen unabhängige, Methode zur Bestimmung der Atompolarisation angewandt.

TABELLE 1

DIE KONSTANTEN  $a$ ,  $b$  UND  $c$  DER AUSGLEICHSPARABEL  $a + bt + ct^2$  ( $t = \text{TEMPERATUR IN } ^\circ\text{C}$ )

Molbruch der Lösungen ( $10^2 X$ )	$n_D^{25}$	Dielektrizitätskonstanten der Lösungen			Dichte		
		$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^7$	$a$	$b \times 10^4$	$c \times 10^8$
$\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_3$		Messbereich 20–90°C					
0.000	1.47382 <sup>a</sup>	2.2009	–1.34	+2.6	0.90243	–7.36	–12.6
1.068	1.47348 <sup>a</sup>	2.2438	–1.54	+7.6	0.90298	–7.56	–2.9
1.628	1.47327 <sup>a</sup>	2.2657	–1.60	+6.3	0.90271	–7.38	–21.0
2.117	1.47309 <sup>a</sup>	2.2856	–1.67	+1.9	0.90384	–7.71	+2.7
3.344	1.47266 <sup>a</sup>	2.3383	–2.01	+20.0	0.90345	–7.64	–6.2
$\text{FMe}_2\text{SiSiMe}_3$		Messbereich: 10–90°C					
0.0000	1.47401	2.1988	–1.26	–4.7	0.89885	–7.44	–7.6
1.2154	1.47306	2.2286	–1.38	–6.2	0.89881	–7.63	+7.6
2.6419	1.47195	2.2640	–1.52	–5.1	0.89819	–7.72	+4.5
3.0156	1.47178	2.2737	–1.57	–3.9	0.89809	–7.85	+24.9
$\text{F}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{F}$		Messbereich: 20–80°C					
0.0000	1.47437	2.2051	–2.02	+66.3	0.89810	–7.41	–10.3
3.3144	1.47106	2.3193	–2.33	+61.5	0.90301	–7.65	+0.6
3.5317	1.47087	2.3291	–2.40	+65.5	0.90413	–7.92	+23.1
$[\text{Cl}_2\text{MeSi}]_2$		Messbereich: 0–100°C					
0.0000	1.47406	2.1975	–1.22	–10.9	0.89896	–7.46	–7.0
2.5847	1.47367	2.2699	–1.38	–12.7	0.91126	–7.70	+5.5
3.4528	1.47357	2.2940	–1.45	–10.5	0.91519	–7.81	–10.0
3.8500	1.47356	2.3021	–1.43	–14.7	0.91694	–7.82	–0.9

<sup>a</sup>  $n_D$  gemessen bei 25.4°C.

## Experimenteller Teil

Für die Messung der Dielektrizitätskonstanten (DK) wurde wie in [1] und [2] ein WTW Dipolmeter DM-01 (2 MHz), für Dichtemessungen ein Dilatometer und für Brechungsindices und Dispersionfaktoren (DF) ein Abbe-Refraktometer verwendet. Die Dipolmomente wurden mit der Methode nach Hedestrand berechnet, deren Endgleichung bereits in [1] angeführt wurde. Als Lösungsmittel wurde Decalin, das vorher über Na in N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre absolutiert wurde, verwendet.

Die DK und Dichte der Lösungen wurden bei vier verschiedenen Temperaturen bestimmt (reines Decalin wurde als Lösung mit einem Molenbruch von  $x = 0$  betrachtet). Die Konstanten der den Messpunkten angepassten Parabeln der allgemeinen Formel  $a + b \times t + c \times t^2$  (wobei  $t$  die Temperatur in °C ist), sind in Tabelle 1 angeführt. Die grössten (durchschnittlichen) Abweichungen der gemessenen Werte von den Parabeln sind im Falle von DK nicht höher als  $2.8 \times 10^{-4}$  ( $1.6 \times 10^{-4}$ ) und bei den Dichten nicht höher als  $3.9 \times 10^{-4}$  ( $2.0 \times 10^{-4}$ ) g cm<sup>-3</sup>.

Die Molrefraktionswerte ( $MR_D$ ) der reinen Substanzen wurden aus den  $MR_D$  der Lösungen bis  $x = 1$  durch Extrapolation bestimmt und mit den aus den Bindungsincrementen berechneten  $MR_D$ -Werten verglichen (Tab. 2). (Die relative Fehlerbreite von etwa  $\pm 1.6\%$  hat eine Wahrscheinlichkeit von 90%.) Der grösste Unterschied zwischen extrapolierten und berechneten Werten tritt im Falle der Trifluorverbindung III auf, vermutlich bedingt durch die hohe Empfindlichkeit der Substanz gegenüber Feuchtigkeit und ihre Unbeständigkeit im Kontakt mit Glas.

TABELLE 2

MOLREFRAKTIONEN (cm<sup>3</sup>)  
VERGLEICH DER AUS DEN MOLREFRAKTIONEN DER LÖSUNGEN GEGEN  $x = 1$  EXTRAPOLIER-  
TEN WERTE MIT DEN AUS DEN BINDUNGSINKREMENTEN BERECHNETEN WERTEN.

	extrapoliert	berechnet
CMe <sub>2</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	50.54	50.81
FMe <sub>2</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	44.56	45.52
FMe <sub>2</sub> SiSiMeF <sub>2</sub>	35.73	33.70
[Cl <sub>2</sub> MeSi] <sub>2</sub>	49.35	50.31

### Bestimmung der Atompolarisation

Das Dipolmoment ( $\mu$ ) kann mit Hilfe der folgenden allgemeinen Gleichung bestimmt werden:

$$\mu = k\sqrt{T \times (P_g - P_e - P_a)}$$

mit  $k$  = Konstante

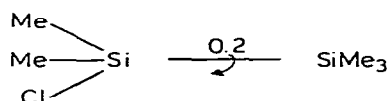
$T$  = die Temperatur in K

$P_g$  = Gesamtpolarisation, die (in diesem Fall nach Hedestrand) von DK-Angaben bestimmt wird.

$P_e$  = Elektronenpolarisation, die aus den in dem Bereich des sichtbaren Lichtes gemessenen Brechungsindices zu berechnen ist (Cauchy'sche Formel).

Atompolarisation  $P_a$ : Es gibt etwa 40 verschiedene Methoden zur Bestimmung der Atompolarisation [10], die aber für die meisten Fälle entweder zu kompliziert sind oder zu komplexe Annahmen erfordern. Es ist daher üblich, die Summe der Atom- und Elektronenpolarisation aus dem experimentellen Wert von  $MR_D$  durch Multiplikation mit einem Faktor von 1.10 bis 1.05 zu errechnen. Diese Abschätzung kann im Fall einfacher Verbindungen gute Dipolmomentwerte ergeben, wenn der echte Dipolmomentwert grösser als etwa 1.0 Debye ( $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ ) ist. Handelt es sich um eine Verbindung, die ein Atom der dritten Periode enthält, ist es günstiger, einen Faktor von 1.10 zu verwenden.

In der vorliegenden Arbeit benutzen wir eine neue Methode zur Bestimmung der Atompolarisation, die darauf beruht, dass bei bestimmten Verbindungen praktisch keine Dipolmomentänderung bei Änderung der Temperatur in relativ engen Grenzen ( $\sim 100^\circ \text{C}$ ) eintritt. So ändert sich das Dipolmoment von Monochlorpentamethylsilan praktisch nicht mit der Temperatur, da bei einer Rotation um die SiSi-Bindungsachse die Drehung einer symmetrisch aufgebauten Trimethylsilylgruppe keine Änderung des Dipolmomentes ergibt und das Gruppenmoment von etwa 0.2 D immer gleich bleibt:



Es wurden zuerst die zur Berechnung des Dipolmomentes erforderlichen Daten bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Tab. 1) und die Elektronenpolarisation aus den Brechungsindices und DF der Lösungen berechnet (Tab. 3). Es ergibt sich ein Wert von  $P_e = 48.4(8) \text{ cm}^3$ . Mit diesem  $P_e$ -Wert kann man unter Variation eines angenommenen  $P_a$ -Wertes (von 0 bis  $12 \text{ cm}^3$ ) Dipolmomentwerte errechnen (Tab. 4) und sie graphisch gegen die Temperatur auftragen (Fig. 1). Nur der Wert von  $P_a$ , der keine Temperaturabhängigkeit ergibt,

TABELLE 3

ANGABEN ZUR BESTIMMUNG DER ELEKTRONPOLARISATION VON  $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_3$  NACH DER FORMEL [12,13,14]:

$$n_\infty = n_D - (n_F - n_C)(\lambda_F^2 \lambda_C^2) / (\lambda_D^2 (\lambda_C^2 - \lambda_F^2))$$

Molenbruch der Lösungen ( $10^2 X$ )	Dispersions- faktor <sup>a</sup>	$n_D^{25.4}$	$n_F - n_C$	$n_\infty^{25.4}$	$P_E$ der Lösung ( $\text{cm}^3$ )
0.000	41.47	1.47382	0.00862	1.46084	42.921
1.068	41.34	1.47348	0.00877	1.46026	42.962
1.628	41.51	1.47327	0.00856	1.46037	43.017
2.117	41.45	1.47309	0.00863	1.46011	43.036
3.344	41.47	1.47266	0.00860	1.45972	43.107

<sup>a</sup> Der Dispersionsfaktor wurde mit einem Abbe-Refraktiometer gemessen.

TABELLE 4

DIPOLMOMENTWERTE VON  $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_3$  ALS FUNKTION DER ATOMPOLARISATION UND DER TEMPERATUR

( $P_e = 48.48 \text{ cm}^3$ )

$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_a$	0	4	8	12 ( $\text{cm}^3$ )
20		2.242	2.198	2.154	2.109
30		2.241	2.197	2.151	2.104
40		2.247	2.201	2.154	2.105
50		2.246	2.199	2.150	2.100
60		2.251	2.202	2.152	2.101
70		2.252	2.202	2.150	2.097
80		2.252	2.199	2.146	2.091
90		2.268	2.215	2.161	2.105 (Debye)

kann passend sein. Trägt man die Richtungstangenten der Geraden als Funktion von  $P_a$  auf, erhält man eine Gerade, die die  $P_a$ -Achse bei  $6.6 \text{ cm}^3$  ( $\pm 0.8$ ) schneidet. Unter Verwendung dieses Wertes ergibt sich ein Dipolmoment, das sich mit der Temperatur nicht ändert; man kann daher aus den erhaltenen Messdaten bei verschiedenen Temperaturen einen Mittelwert bilden. Die so bestimmte Verschiebungspolarisation von  $55.08 \text{ cm}^3$  ist ähnlich dem Wert von  $55.74 \text{ cm}^3$ , der aus dem mit dem Faktor von 1.10 multiplizierten Durchschnitt der gemessenen und extrapolierten  $MR_D$ -Werten erhalten wurde.

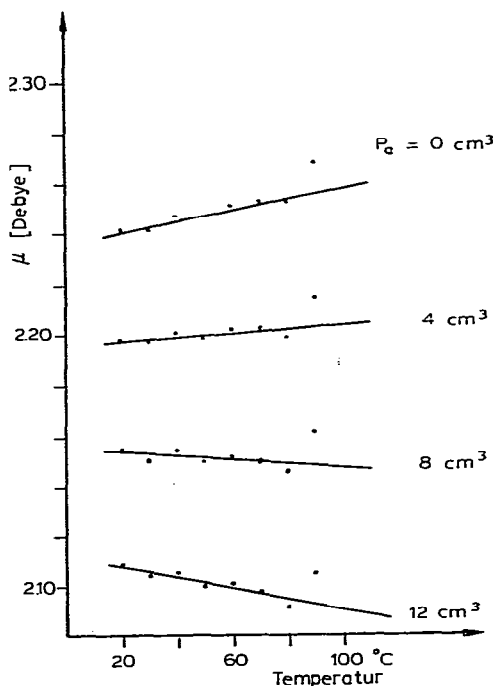


Fig. 1. Graphische Darstellung von der Abhängigkeit der (berechneten) Dipolmomentwerten von der Temperatur.

TABELLE 5  
GEMESSENE DIPOLMOMENTWERTE (DEBYE)

$t$ (°C)	ClMe <sub>2</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	FMe <sub>2</sub> SiSiMe <sub>3</sub>	FMe <sub>2</sub> SiSiMeF <sub>2</sub>	[Cl <sub>2</sub> MeSi] <sub>2</sub>
10	—	1.72	—	1.76
20	2.17	1.72	2.12	1.78
30	2.17	1.74	2.15	1.81
40	2.17	1.74	2.16	1.83
50	2.17	1.75	2.18	1.85
60	2.17	1.75	2.19	1.87
70	2.17	1.74	2.20	1.89
80	2.17	1.74	2.21	1.90
90	2.18	1.73	—	1.91
100	—	—	—	1.92
Durchschnitt:	2.17	1.74	sinnlos	sinnlos

Somit kann der Faktor von 1.10 als eine gute Näherung betrachtet werden. In Tabelle 5 sind die mit diesem Faktor berechneten Werte der anderen Verbindungen zusammengefasst. Auch das Dipolmoment von FMe<sub>2</sub>SiSiMe<sub>3</sub> wurde als Mittelwert der bei den verschiedenen Temperaturen berechneten Werte angegeben, da auch hier, analog zur Mono-Cl-Verbindung keine Temperaturabhängigkeit auftritt. Bei den weiteren zwei Verbindungen ist die Berechnung eines Mittelwertes nicht zielführend, da aufgrund ihrer Struktur eine Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes zu erwarten ist.

### Herstellung der Verbindungen

**1,1,2-Trifluortrimethylidisilan.** 1,1,2-Trifluortrimethylidisilan wurde aus Ethoxymethylidisilan mit NH<sub>4</sub>HF hergestellt [3]. Wir benutzten eine modifizierte Vorschrift aus [4], wobei ausgehend aus den Cl-Derivaten eine Fluorierung mit ZnF<sub>2</sub> erfolgte.

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 70 ml absolutes 1,3-Hexachlorbutadien und 44.5 g ZnF<sub>2</sub> vorgelegt und 30 g Me<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> mittels Tropftrichter in den schon leicht erwärmten Kolbeninhalt (ca. 40°C) (Magnetrührer) langsam zugetropft. Die Reaktion erfolgte exotherm und erwärmte den Kolben stark. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch 2 Std. bei 60–70°C gerührt. Die anschliessende fraktionierte Destillation ergab ein einheitliches Produkt, das bei 78°C siedete. Da das Glas bei der Destillation leicht angegriffen wurde, wurde das Produkt durch Umkondensation in eine Kunststoffampulle übergeführt und in einer Tiefkühltruhe aufbewahrt. Ausbeute etwa 50%.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Daten wurden bereits in [3,5] mitgeteilt und konnten bestätigt werden. <sup>29</sup>Si-NMR-Messungen ergaben: Me<sub>2</sub>FSi(1)–Si(2)MeF<sub>2</sub>, δ(Si(1)) 24.29, δ(Si(2)) 4.57 ppm; <sup>1</sup>J(Si(1)–F) 298.83, <sup>2</sup>J(Si(1)–F) 39.06, <sup>1</sup>J(Si(2)–F) 342.29 Hz, <sup>2</sup>J(Si(2)–F) 44.92 Hz.

IR: 275 w, 308 ms, 330 m, 448 m, 640 m, 655 vs, 705 mw, 730 mw, 765

ms, 775 vs, 785 vs, 805 w, 830 vs, 865 vs(br), 895 vs(br)  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman: 189 vs,p, 287 w, 310 vw, 328 w, 430 w,sh,p, 450 vvs,p, 633 vvw,sh, 657 s,p, 708 s,p, 728 vvw,sh, 777 w, 789 w, 830 vvw, 869 vvw, 898 wv  $\text{cm}^{-1}$ .

**Monofluorpentamethyldisilan.** Monofluorpentamethyldisilan wurde ebenfalls, wie beim Trifluorderivat, durch Fluorierung mit  $\text{ZnF}_2$  aus Monochlorpentamethyldisilan hergestellt. In einer analogen präparativen Vorschrift wurden 15 g Monochlorpentamethyldisilan und 10 g  $\text{ZnF}_2$  verwendet. Nach dem Eintropfen wurde 24 Std. bei  $35^\circ\text{C}$  gerührt, anschliessend zum Kochen erhitzt und fraktioniert destilliert. Kp.  $101^\circ\text{C}$ . Ausbeute etwa 85%.

$^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\text{FMe}_2\text{Si}(1)\text{—Si}(2)\text{Me}_3$ :  $\delta(\text{Si}(1))$  33.97,  $\delta(\text{Si}(2))$   $-22.10$  ppm;  
 $^1J(\text{Si}(1)\text{—F})$  306.64,  $^2J(\text{Si}(1)\text{—F})$  26.37 Hz.

Alle weiteren Daten (Kp, IR, Analyse usw.) stimmen mit den aus der Literatur bekannten Daten überein [5—7].

**1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan.** 1,1,2,2-Tetrachlordimethyldisilan wurde aus Hexamethyldisilan mit  $\text{HCl}/\text{AlCl}_3$  nach [8] hergestellt.

**Monochlorpentamethyldisilan.** Monochlorpentamethyldisilan wurde ebenfalls nach bekannten Vorschriften durch Reaktion von  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  mit  $\text{SbCl}_5$  dargestellt [9].

## Diskussion

Bei unseren früheren Berechnungen [1,2] benützten wir folgende Bindungsmomente:  $m(\text{Si}\rightarrow\text{Cl})$  2.30,  $m(\text{Si}\rightarrow\text{F})$  1.92,  $m(\text{Si}\rightarrow\text{Alkyl})$  0.20 D. Damit und unter der Annahme tetraedrischer Winkel in den Molekülen konnten die Dipolmomente von  $\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_3$  (II) und  $\text{FMe}_2\text{SiSiMe}_3$  (I) berechnet und den gemessenen gegenübergestellt werden:  $\mu(\text{I})$  1.72 (gemess. 1.74) und  $\mu(\text{II})$  2.10 (gemess. 2.17 D).

Diese gute Übereinstimmung bestätigt die Richtigkeit der verwendeten Bindungsmomente. Auch die Dipolmomente der drei Konformationen des  $[\text{Cl}_2\text{MeSi}]_2$  konnten mit Hilfe dieser Bindungsmomente berechnet werden.  $\mu(\text{gauche})$  3.42(9),  $\mu(\text{anti})$  0,  $\mu(\text{freie Rotation})$  2.80(0) D (angenommene Winkel:  $\text{Cl—Si—Cl}$   $107.2^\circ$ ,  $\text{Si—Si—Me}$   $114.7^\circ$  [11]).

Die Enthalpiedifferenz zwischen der *anti*- und *gauche* Form ergibt  $2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (siehe [2]). Dieser Wert unterscheidet sich von dem für  $[\text{ClMe}_2\text{Si}]_2$  bestimmten Wert praktisch nicht ( $\Delta H$   $2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Durch eine erhöhte Cl-Substitution ändert sich somit die gehinderte Drehbarkeit um die SiSi-Achse nicht, woraus geschlossen werden kann, dass es sich im wesentlichen nur um eine sterische Rotationshinderung handelt und nicht, um einen elektronischen Einfluss der Cl-Atome auf die SiSi-Bindung.

Zu der Berechnung von  $\text{FMe}_2\text{Si}(a)\text{Si}(b)\text{MeF}_2$  wurden folgende Winkel angenommen:  $\text{FSi}(a)\text{Si}(b) = \text{MeSi}(a)\text{Si}(b) = 109.47^\circ$ ;  $\text{FSi}(b)\text{F}$   $107.2^\circ$  und  $\text{Si}(a)\text{Si}(b)\text{Me}$   $114.7^\circ$ . Das Dipolmoment der frei rotierenden Konformer errechnet sich aus diesen geometrischen Daten mit 2.38(8) D. Die gemessenen Dipolmomente sind mit diesem berechneten Wert von vergleichbarer Grösse. Sie nehmen Werte von 2.12 D bei  $20^\circ\text{C}$  bis 2.21 D bei  $80^\circ\text{C}$  an. Somit kann auch für  $\text{F}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{F}$  freie Drehbarkeit angenommen werden, wie sie auch im Molekül  $[\text{FMe}_2\text{Si}]_2$  gefunden wurde [2]. Eine erhöhte F-Substitution ändert somit nichts an der freien Drehbarkeit, was, wie im Falle der Cl-Verbindung einen elektronischen Einfluss der F-Atome auf die SiSi-Bindung unwahrscheinlich macht.

## Dank

Die Autoren danken Dr. S. Ferenczi—Gresz für die Ratschläge und die Hilfe bei den Messungen, Herrn Dr. Hassler für die Schwingungsspektren und der Fa. Wacker, Burghausen für die Überlassung von Monosilanderivaten.

## Literatur

- 1 J. Nagy, S. Ferenczi—Gresz, E. Hengge und S. Waldhör, *J. Organometal. Chem.*, **96** (1975) 199.
- 2 J. Nagy, Gy. Zsombok und E. Hengge, *J. Organometal. Chem.*, **182** (1979) 165.
- 3 K. Tamao, M. Kumada, T. Takaahashi, *J. Organomet. Chem.*, **94** (1975) 367.
- 4 D. Kummer, A. Balkir und H. Köster, *J. Organometal. Chem.*, **178** (1979) 29.
- 5 K.G. Sharp und P.A. Sutor, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 8046.
- 6 M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajime und K. Shiina, *J. Org. Chem.*, **21** (1956) 1264.
- 7 J.V. Urenowitsch, A.G. MacDiarmid und E.R. Nixon, *Appl. Spectr.*, **19** (1965) 80.
- 8 H. Watanabe, M. Kobayashi, Y. Koike, S. Nagashima, H. Matsumoto und Y. Nagai, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) 173.
- 9 E. Carberry, T. Keene und J. Johnson, *J. Inorg. nucl. Chem.*, **37** (1975) 839.
- 10 A.L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Vol. 2., Rahara Enterprises (California), 1974.
- 11 N. Munetaka, H. Takeo und Chi Matsumura, *J. Mol. Spectroscopy*, **82** (1980) 117.
- 12 A. Audsley und F.R. Goss, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 2989.
- 13 W.T. Svirbely und J.J. London, *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 4121.
- 14 A.P. Altshuller und L. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 272.