

Journal of Organometallic Chemistry, 214 (1981) 289–302
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE UND REAKTIONEN EINIGER 1R,1R',2,3,4,5-TETRAPHENYL-1-SILACYCLOPENTADIENE

PETER JUTZI * und ALFONS KARL

*Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)
und Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Januar 1981)

Summary

The synthesis of 1R,1R',2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadienes I–V, VII, X, XII and XIII is described. 1-Chloro-1-silacyclopentadiene VI reacts with lithium/trimethylchlorosilane to the silylated compound VII and with lithium alone to the disilane VIII. The silacyclopentadiene IX with an Si–H bond reacts with n-butyllithium under substitution at silicon and by further 1,4-addition of lithium hydride, the hydrolysis products XVa, XVb could be isolated. The photochemical synthesis of the silacyclopentadieneiron tricarbonyl complex XVIII and of the dicarbonyltrimethylphosphane complexes XXII, XXIII and XXIV is described. The Si–C(methyl) bond in XIX can be split by tetrachlorostannane; the chloro compound XX obtained reacts with AgF, AgBF₄ or AgSbF₆ to the corresponding fluoro compound XXI.

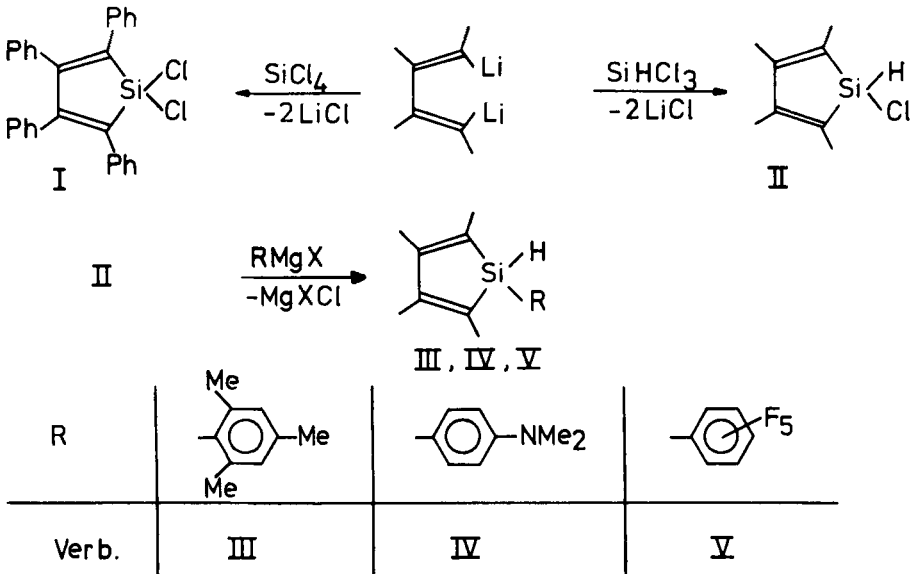
Zusammenfassung

Die Synthese der 1R,1R',2,3,4,5-Tetraphenyl-1-silacyclopentadiene I–V, VII, X, XII und XIII wird beschrieben. Das 1-Chlor-1-silacyclopentadien VI reagiert mit Lithium/Trimethylchlorsilan zur silylierten Verbindung VII und mit Lithium allein zum Disilan VIII. Das Silacyclopentadien IX mit Si–H-Bindung reagiert mit n-Butyllithium unter Substitution am Silicium und unter 1,4-Addition von Lithiumhydrid; die Hydrolyseprodukte XVa, XVb konnten isoliert werden. Die photochemische Synthese des Silacyclopentadien-eisentricarbonyl-Komplexes XVIII sowie der Dicarbonyl-trimethylphosphan-Komplexe XXII, XXIII und XXIV wird beschrieben. Die Si–C(methyl)-Bindung in XIX wird durch Tetrachlorstannan gespalten; die resultierende Chlorverbindung XX reagiert mit AgF, AgBF₄ oder AgSbF₆ zur entsprechenden Fluorverbindung XXI.

Über die Darstellung von 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-silacyclopentadienen sowie über einige Reaktionen ist in der Literatur schon berichtet worden [1–10]. Diese Verbindungsklasse interessiert insbesondere im Zusammenhang mit der Frage nach Möglichkeiten zur Stabilisierung von Silicium–Kohlenstoff- (*p-p*) π -Bindungen. Wir beschreiben hier die Synthese neuer Silacyclopentadien-Derivate. Des weiteren berichten wir über einige Reaktionen, die zum Teil noch offene Fragen in der Chemie dieser Substanzen klären.

Darstellung

Durch Umsetzung von 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenylbutadien mit Diorganodichlor- und Organotrichlorsilan sind bereits eine Reihe von Silacyclopentadien-Derivaten hergestellt worden [1,2,5,9,10]. Der Einsatz von Trichlorsilan bzw. Trichlorsilan führt zu den bisher noch nicht beschriebenen Silacyclopentadienen I bzw. II. Der Austausch des Chloratoms in II gegen organische Liganden ist mit Hilfe von Grignardreagenzien möglich; hierbei entstehen z.B. die Silacyclopentadiene III, IV und V.

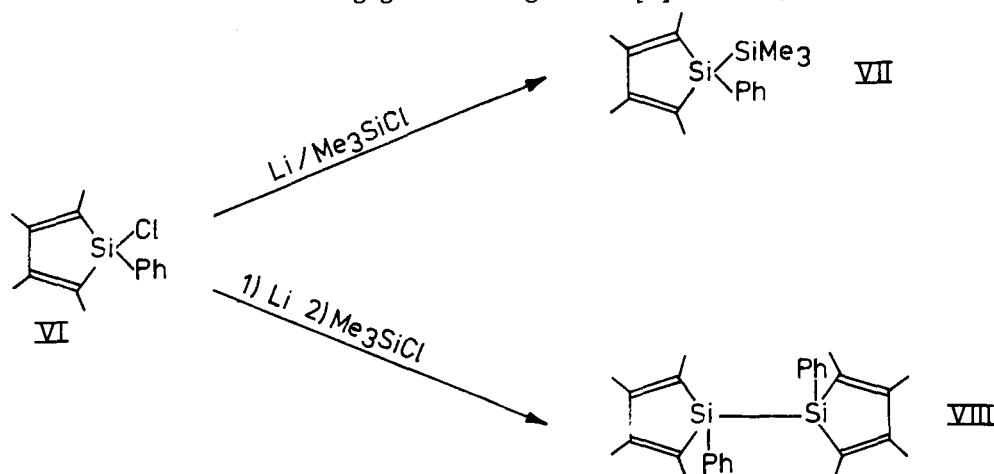


Die Verbindungen I–V sind gelbe, kristalline, zum Teil hydrolyseempfindliche Feststoffe. Ihre Struktur ist durch spektroskopische und analytische Daten gesichert (siehe Versuchsteil).

Reaktionen mit Lithium

Bei der Umsetzung von 1-Chlor-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadien (VI) [5,9] mit Lithium in Tetrahydrofuran und in Anwesenheit von Trimethylchlorsilan erhielten wir das 1-Trimethylsilyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadien (VII). Die thermische Instabilität des Reaktionsproduktes aus VI und Lithium macht es notwendig, obige Reaktionen bei -78°C durchzuführen. Wird das Trimethylchlorsilan erst später zugesetzt, so bleibt es ohne Einfluss

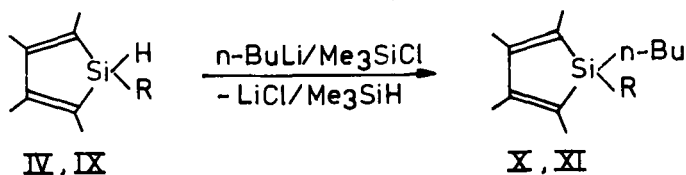
auf die Reaktionsprodukte; es entsteht in guten Ausbeuten das 1,1-Bis-(1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadienyl) (VIII). Dies entspricht dem Reaktionsverhalten von VI gegenüber Magnesium [6].


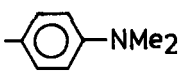


Ein Kontrollversuch zeigte, dass Trimethylchlorsilan unter den gewählten Bedingungen nicht mit elementarem Lithium reagiert.

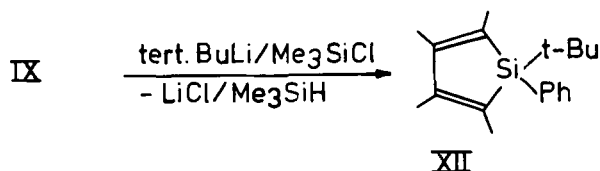
Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen

Umsetzung der H-substituierten Silacyclopentadiene IV und IX mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran und in Gegenwart von Trimethylchlorsilan führt zu den n-butylsubstituierten Silacyclopentadienen X und XI.

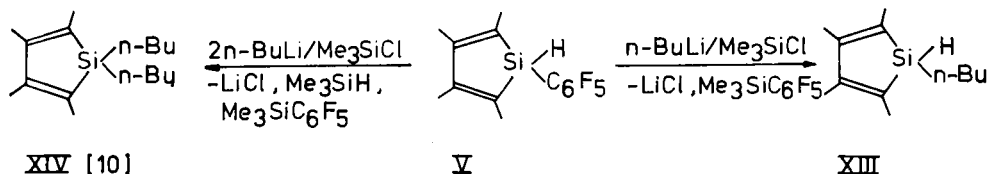


R		
Verb.	IX XI	IV X

Bei der Umsetzung des Silans IX mit t-Butyllithium tritt keine Metallierung, sondern ebenfalls eine Substitution ein, wobei Verbindung XII entsteht:

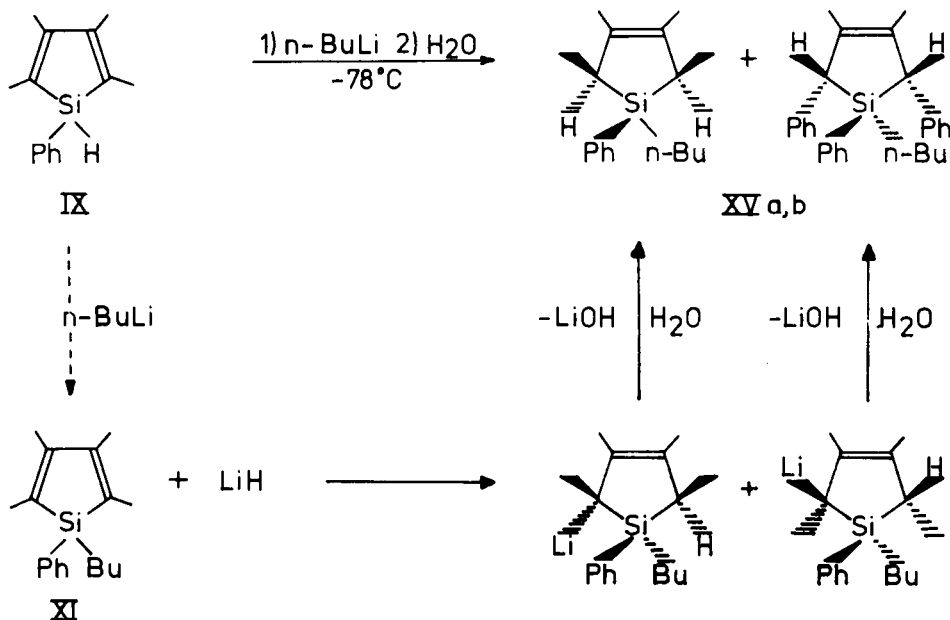


Umsetzung von 1-Pentafluorphenyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien (V) ($\nu(\text{Si-H})$ um 57 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben im Vergleich zu IX) mit *n*-Butyllithium/Trimethylchlorsilan führt nicht zur Abspaltung des Hydridions, sondern unter Verdrängung der Pentafluorphenylgruppe zu Verbindung XIII. Bei Verwendung der zweifach molaren Menge *n*-Butyllithium werden das Hydridion und die Pentafluorphenylgruppe verdrängt:



Bei obigen Reaktionen wird das gebildete Lithiumhydrid mit Trimethylchlorsilan zum Trimethylsilan umgesetzt. Aufgrund der zunächst auftretenden rotviolettten Färbung der Reaktionslösung, die erst nach einigen Stunden wieder verschwindet, muss man annehmen, dass das Lithiumhydrid in einer reversiblen Reaktion mit dem jeweiligen Heterocyclus in Wechselwirkung tritt, bevor es mit dem Chlorsilan abreagiert.

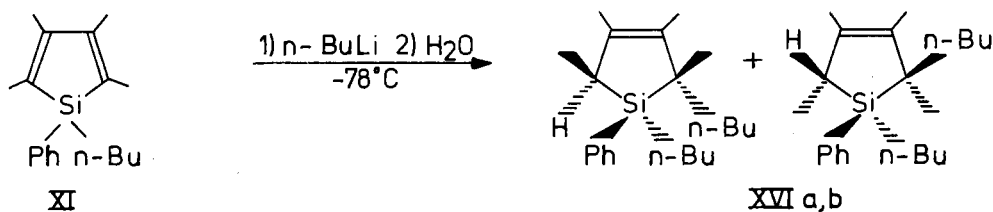
Zur Klärung dieses Befundes haben wir mit dem Silan IX ein weiteres Experiment durchgeführt. Die Umsetzung von IX mit *n*-Butyllithium in THF bei -78°C führt zu einer tiefrotviolett gefärbten Lösung. Bei -78°C zugegebenes Wasser ergibt die beiden Isomeren, farblosen 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1-sila-3-cyclopentene XVa, XVb (Verhältnis 2.5/1):



Die Bildung von XVa, XVb ist nach folgendem Reaktionsverlauf zu verstehen: Zunächst tritt unter LiH-Abspaltung eine Butylsubstitution am Siliciumatom ein. Das entstandene Lithiumhydrid addiert sich dann an das Dien-System in 1,4-Position unter Bildung der tiefrotviolett-farbigen Lithiumverbindungen, deren Hydrolyse die *cis*-Additionsverbindungen XVa, XVb ergibt.

Durch das Auftreten von zwei Isomeren sowie durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von XV wird eine 2,3-Addition ausgeschlossen und die stereospezifische *cis*-Addition von "Wasserstoff" bewiesen: (1) Im ^1H -NMR-Spektrum wird keine H,H-Kopplung beobachtet; (2) aufgrund des ^{13}C -NMR-Spektrums sind die gesättigten Ring-C-Atome äquivalent; die chemische Verschiebung $\delta(\text{C}(2, 5))$ stimmt mit der aus Substituenten-Inkrementen berechneten [22] (44 ppm) annähernd überein (46 ppm).

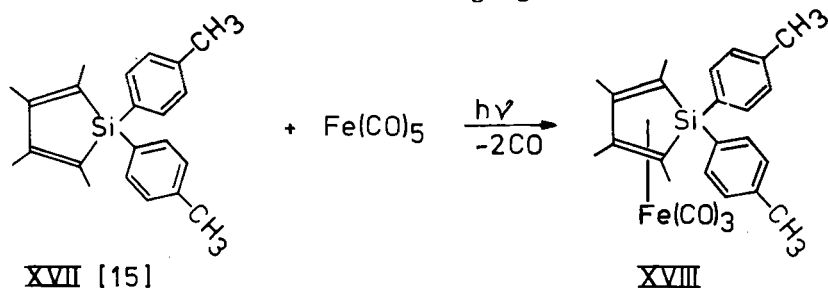
Neben Lithiumhydrid können auch Lithiumalkyle unter 1,4-Addition mit Silacyclopentadienen reagieren. So führt die Umsetzung von XI mit *n*-Butyllithium bei -78°C in Tetrahydrofuran zu tiefrotvioletten Lithiumverbindungen, deren Hydrolyse bei -78°C zu den isomeren, farblosen 1,2-Dibutyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-sila-3-cyclopenten XVIa, XVIb (Verhältnis 3/2) führt:



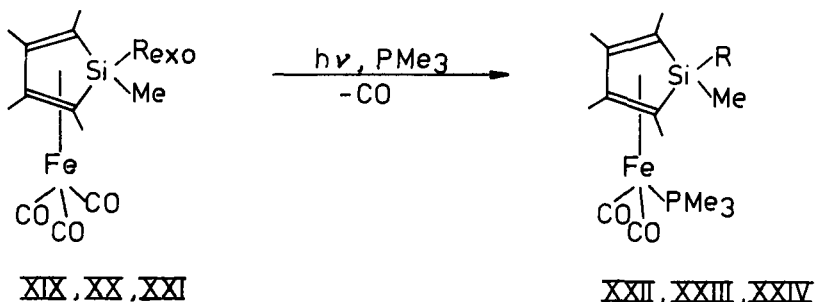
Auch hier kann man mit Hilfe ^{13}C -NMR-spektroskopischer Daten die Bildung der entsprechenden 2,3-Additionsprodukte ausschliessen. Durch die Darstellung der Silacyclopentadiene X bzw. XI bei der Reaktion von IV bzw. IX mit Butyllithium sowie durch die Isolierung der nach 1,4-Addition von Lithiumhydrid und anschließender Hydrolyse entstehenden Verbindungen XVa, XVb ist der Reaktionsablauf, wie ihn Curtis [5] bereits vermutet hatte, bewiesen. Entscheidend hierfür war, dass sowohl die Umsetzungen mit Butyllithium als auch die Hydrolysereaktionen bei -78°C durchgeführt wurden; dies ist durch die thermische Instabilität der intermediären Lithiumverbindungen unumgänglich.

Darstellung und Reaktionen von Silacyclopentadien-eisen-Komplexen

In der Literatur sind bereits einige Eisen-, Ruthenium- und Cobalt-Komplexe von tetraphenyl-ringsubstituierten Silacyclopentadienen beschrieben [11–15]. Diese wurden durch thermische Reaktionen aus entsprechenden Carbonyl-Komplexen dargestellt. Uns gelang es nun, durch Bestrahlung von Silacyclopentadienen mit Eisenpentacarbonyl eine Reihe von bereits bekannten und einige neue Eisentricarbonyl-Komplexe darzustellen [23]. Hier beschreiben wir noch die Synthese des 1,1-Bis(*p*-tolyl)1-silacyclopentadien-Komplexes XVIII. Der Vorteil des photochemischen Verfahrens liegt in den hohen Ausbeuten sowie in den sehr schonenden Reaktionsbedingungen.



Um die Elektronendichte am Eisenatom und auch im Diensystem zu erhöhen, haben wir in einigen Silacyclopentadien-eisentricarbonyl-Komplexen (XIX, XX, XXI) einen CO-Liganden gegen die Trimethylphosphangruppe auf photochemischem Wege ausgetauscht:



R		
Me	XIX [11]	XXII
Cl	XX [14]	XXIII
F	XXI [14]	XXIV

Die gelb bis gelborangen Dicarbonyl-trimethylphosphan-Komplexe XXII, XXIII und XXIV sind thermisch sehr stabil. Ihre Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien ist im Vergleich zu den entsprechenden Tricarbonyl-Komplexen herabgesetzt. In den IR-Spektren treten im Bereich der CO-Valenzschwingungen zwei Paare von Banden für geometrische Isomere auf, wobei das bei niedrigeren Wellenzahlen liegende Paar nur von geringer Intensität ist. Diese Isomerieerscheinung ist auf den Bau der Komplexe zurückzuführen. Die beste Beschreibung für die Struktur von (Dien)FeL₃-Komplexen ist eine quadratisch pyramidale Anordnung der Liganden um das Metallatom, wobei die Dieneinheit zwei Basisfunktionen besetzt [16–19].

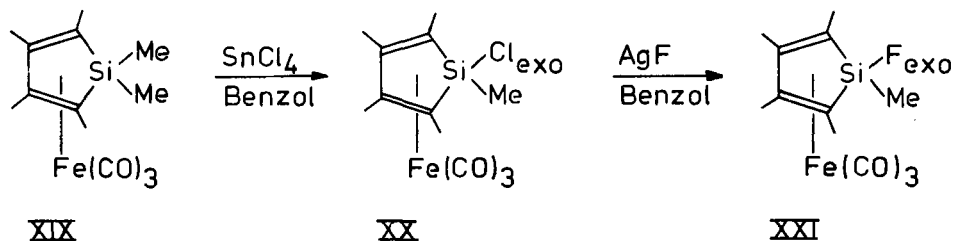
Dadurch, dass das Trimethylphosphan zwei unterschiedliche Positionen einnehmen kann, treten zwei Isomere auf:



Die Energiebarriere für den intramolekularen Austauschprozess dürfte wie bei (Dien)Fe(CO)₃-Komplexen [17–20] sehr gering sein, so dass ein NMR-spektroskopischer Nachweis der Isomeren nicht möglich ist.

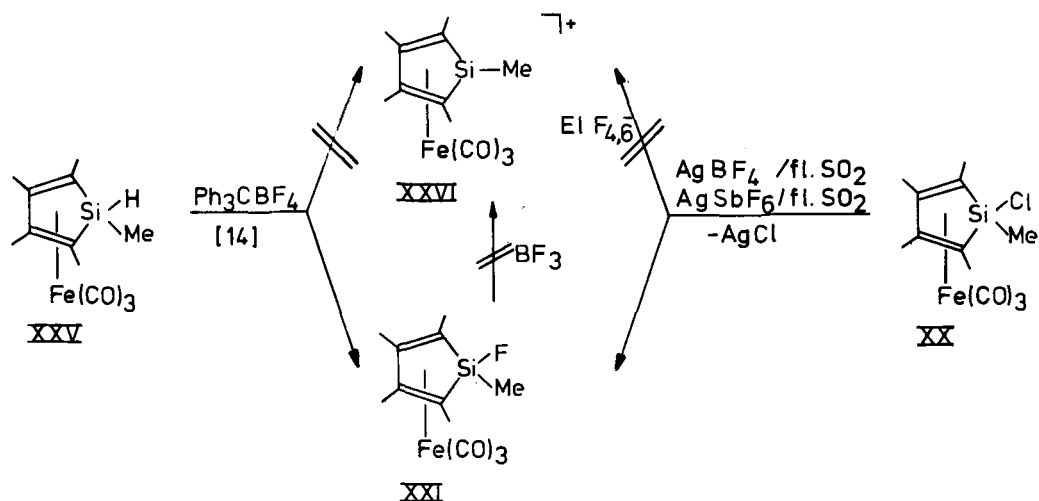
Über Substitutionsreaktionen am Siliciumatom in Silacyclopentadien-eisen-Komplexen wurde erstmals von Sakurai [14] berichtet. Es gelang die Abspaltung einer *exo*-ständigen Methylgruppe in Verbindung XIX mit Quecksilber(II)-

acetat in Perchlorsäure sowie die Spaltung einer *exo*-ständigen Phenylgruppe im 1,1,2,3,4,5-Hexaphenyl-1-sila-cyclopentadien-eisentricarbonyl mit Jodchlorid. Wir konnten nun zeigen, dass die Silicium-Methyl-Gruppierung in XIX bereits so reaktiv ist, dass sie schon mit Tetrachlorstannan sehr leicht gespalten werden kann. Hierbei entsteht die Chlorverbindung XX [14], die mit Silberfluorid problemlos in die Fluorverbindung XXI [14] überführt werden kann. Die Spaltung der Si-C(Phenyl)-Bindung in Verbindung XVIII mit Tetrachlorstannan gelingt dagegen auch nach mehrtätigem Kochen am Rückfluss nicht.

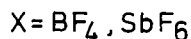
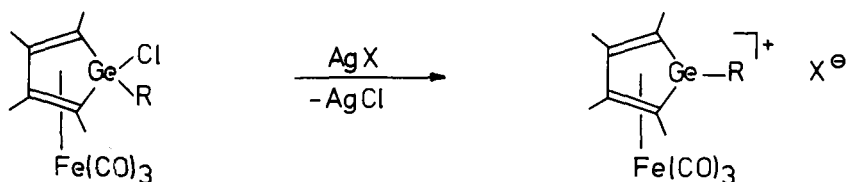


Komplexe des Typs XX bzw. XXI mit funktionellen, *exo*-ständigen Liganden am Silicium sind insofern von besonderem Interesse, also sie geeignete Ausgangssubstanzen zur Synthese von Komplexen mit Silacyclopentadienyl-Anionen sein sollten. In Analogie zur Hydridabstraktion aus Cyclopentadien-eisentricarbonyl-Komplexen sollte auch in Verbindungen des Typs XX bzw. XXI die Abtrennung eines anionischen Liganden möglich sein.

Sakurai [14] konnte bereits zeigen, dass es nicht gelingt, das Silan XXV mit Trityltetrafluoroborat in die ionische Species XXVI zu überführen. Vielmehr entsteht bei dieser Reaktion die Fluorverbindung XXI. Unsere Untersuchungen bestätigen diesen Befund. Wir konnten des weiteren zeigen, dass es auch auf anderem Wege nicht gelingt, eine ionische Spezies zu stabilisieren: Umsetzung der Chlorverbindung XX mit Silbertetrafluoroborat oder -hexafluoroantimonat führt quantitativ zur Fluorverbindung XXI, welche auch durch überschüssiges Bortrifluorid nicht in die ionische Spezies überführt werden kann.



Für den zu Verbindung XXVI analogen Germacyclopentadienyl-Komplex konnten wir kürzlich zeigen, dass er als solches nicht existent ist, sondern vielmehr als Germacyclopentadien-eisentricarbonyl-Komplex aufgefasst werden muss, dessen positive Ladung hauptsächlich am Germaniumatom lokalisiert ist [21]:



Gleiche Bindungsverhältnisse sind auch für den kationischen 1R,1-Silacyclopentadien-eisentricarbonyl-Komplex zu erwarten. Die ausgesprochen hohe Bildungstendenz von Silicium-Fluor-Bindungen macht verständlich, dass derartige kationischen Komplexe in Gegenwart von BF_4^- - oder SbF_6^- -Anionen nicht existent sind.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T60 (60 MHz); ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WH 90; ^{19}F -NMR-Spektren: Varian XL 100; IR-Spektren: Perkin-Elmer 283; Massenspektren: Varian-MAT CH 7; Differentialthermoanalysen: Modell 990 Du Pont; C, H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Mol-Massen wurden massenspektrometrisch bestimmt.

1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien (I)

In eine Vorlage von 250 ml Diethylether tropft man gleichzeitig eine Suspension von 100 mmol 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenylbutadien und eine Mischung von 17.0 g (11.5 ml, 100 mmol) Tetrachlorsilan in jeweils 250 ml Diethylether zu. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel vollständig ab und extrahiert den gelben Rückstand mit Benzol. Das nach Abziehen des Benzols verbleibende I wird aus n-Hexan/Benzol umkristallisiert. Eine analytische Probe wird durch Sublimation bei 180°C (10^{-2} Torr) gereinigt. Verb. I: gelb, Schmp. 197°C , Ausbeute: 24.8 g (68%). Gef.: C, 73.58; H, 4.51, Mol.-Gew. 454 (massenspektrometrisch). $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Si}$ ber.: C, 73.84; H, 4.43%; Mol.-Gew. 455.46. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{Si}-\text{Cl})$ 571.5, 539.5. $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS): $\delta(\text{aromat.-H})$ 6.7–7.2 ppm (m).

1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien (II)

In eine Vorlage von 250 ml Diethylether tropft man gleichzeitig eine Suspension von 100 mmol 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenylbutadien und eine Mischung von 13.6 g (10.1 ml; 100 mmol) Trichlorsilan in jeweils 250 ml Diethylether zu. Nach 14tätigem Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt mit Benzol auf und frittet die Lithiumsalze ab. Der

nach Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan/Benzol umkristallisiert. Verb. II: gelb, Schmp. 212° C, Ausbeute 14.8 g (44%). Gef.: C, 79.41, H, 5.27; Mol.Gew. 420 (massenspektrometr.). $C_{28}H_{21}ClSi$ ber.: C, 79.88; H, 5.03%, Mol.Gew. 421.02. IR (in KBr, cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2148.0; $\nu(Si-Cl)$ 541.2. 1H -NMR (in CS_2 , TMS): $\delta(Si-H)$ 5.69 ppm (s, 1 H); $\delta(\text{aromat.-H})$ 6.6–7.1 ppm (m, 20 H).

1-Mesityl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien (III)

Zu einer Lösung von 4.21 g (10.0 mmol) II in 100 ml THF werden bei 0° C 12.0 mmol Mesitylmagnesiumbromid in 50 ml THF langsam zugetroft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel fast vollständig ab, gibt 200 ml Benzol zu und zersetzt den überschüssigen Grignard mit Eiswasser und 1 N HCl. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Die eingeeengte Benzollösung wird mit Benzol/Petrolether über eine kurze Al_2O_3 (neutral, Akt. I)-Säule abfiltriert. Der nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan/Benzol umkristallisiert. Verb. III: gelbgrün, Schmp. 179° C; Ausbeute 3.60 g (71%). gef.: C, 87.50; H, 6.56; Mol.Gew. 504 (massenspektrometr.). $C_{37}H_{32}Si$ ber.: C, 88.05; H, 6.39%, Mol.Gew. 504.75. IR (in KBr, cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2165.8. 1H -NMR (CS_2 , TMS): $\delta(\text{Mes, 4-Me})$ 2.23 ppm (s, 3 H); $\delta(\text{Mes, 2,6-Me})$ 2.51 ppm (s, 6 H); $\delta(Si-H)$ 5.64 ppm (s, 1 H); $\delta(\text{aromat.-H})$ 6.6–7.1 ppm (m, 22 H).

1-p-Dimethylaminophenyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien (IV)

Zu einer Lösung von 4.21 g (10.0 mmol) II in 100 ml THF werden bei 0° C 12.0 mmol *p*-Dimethylaminophenylmagnesiumbromid in 50 ml THF langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel fast vollständig ab, gibt 200 ml Benzol zu und zersetzt den überschüssigen Grignard mit Eiswasser. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wird aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert. Verb. IV: gelbgrünlich, Schmp. 217° C; Ausbeute 3.90 g (77%). Gef.: C, 84.93; H, 6.31; N, 2.65; Mol.Gew. 505 (massenspektrometr.). $C_{36}H_{31}NSi$ ber.: C, 85.50, H, 6.18; N, 2.77%, Mol.Gew. 505.74. IR (in KBr, cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2111.3. 1H -NMR (in CS_2 , TMS): $\delta(NMe_2)$ 2.97 ppm (s, 6 h); $\delta(Si-H)$ 5.38 ppm (s, 1 H); $\delta(p-Me_2N-C_6H_4)$ AB-Signal (δ_A 6.60 ppm, δ_B 7.41 ppm, J 8.7 Hz; 4 H); $\delta(\text{aromat.-H})$ 6.6–7.1 ppm (m, 20 H).

1-Pentafluorphenyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien (V)

Zu einer Lösung von 4.21 g (10.0 mmol) II in 100 ml THF werden bei 0° C 12.0 mmol Pentafluorphenylmagnesiumbromid in 50 ml Diethylether langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur zieht man die Lösungsmittel fast vollständig ab, gibt 200 ml Benzol zu und zersetzt den überschüssigen Grignard mit Eiswasser und 1 N HCl. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Die eingeeengte Benzollösung wird mit Benzol/Petrolether 1/3 über eine kurze Al_2O_3 (neutral, Akt. I)-Säule abfiltriert. Der nach Abziehen der Lösungsmittel verbleibende Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Verb. V: gelbgrün,

Schmp. 181°C; Ausbeute 4.10 g (74%). Gef.: C, 73.58; H, 4.02; Mol.Gew. 552 (massenspektrometr.). $C_{34}H_{21}F_5Si$ ber.: C, 73.90; H, 3.83%; Mol.Gew. 552.62. IR (in KBr, cm^{-1}): $\nu(Si-H)$ 2168.3. 1H -NMR (CS_2 , TMS): $\delta(Si-H)$ 5.69 ppm (tt, 1 H; $J(o-F)$ 4.9 Hz, $J(m-F)$ 0.7 Hz); $\delta(\text{aromat.-H})$ 6.7–7.1 ppm (m, 20 H). ^{19}F -NMR (C_6D_6 ; $CFCl_3$ ext., 1H -entkoppelt): $\delta(o-F)$ –126.45 ppm (mc, 2 F); $\delta(m-F)$ –159.42 ppm (mc, 2 F); $\delta(p-F)$ –147.42 ppm (tt, 1 F; $J(o-F)$ 4.5 Hz, $J(m-F)$ 20.5 Hz)).

1-Trimethylsilyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadien (VII)

Eine Lösung von 1.99 g (4.00 mmol) 1-Chlor-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadien (VI) und 2.00 ml (1.72 g; 15.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 80 ml THF wird bei –78°C mit 61 mg (8.8 mg-Atom) Lithium-Blättchen über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Lithiums lässt man auf Raumtemperatur auftauen, zieht von der gelben Lösung das Lösungsmittel ab, nimmt mit CCl_4 auf und frittet die Lithiumsalze ab. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Verb. VII: gelbgrünlich, Schmp. 185°C, Ausbeute 0.80 g (37%). Gef.: C, 82.66; H, 6.45; Mol.Gew. 534 (massenspektrometr.). $C_{37}H_{34}Si_2$ ber.: C, 83.09; H, 6.41%, Mol.Gew. 534.86. 1H -NMR (CCl_4 , CH_2Cl_2 int. (δ 5.28 ppm): $\delta(SiMe_3)$ 0.09 ppm (s, 9 H); $\delta(C-Ph)$ 6.6–7.1 ppm (m, 20 H); $\delta(Si-Ph)$ 7.2–7.6 ppm (m, 5 H).

1,1'-Bis(1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadienyl) (VIII)

Eine Lösung von 497 mg (1.00 mmol) VI in 30 ml THF wird bei –78°C mit 15.0 mg (2.20 mg-Atome) Lithium-Blättchen drei Stunden gerührt. Die anfangs gelbe Farbe verändert sich mit der Zeit über dunkelgrün, blaugrün, blau und blaugrau nach anthrazitfarben. Anschliessend entfernt man das überschüssige Lithium, gibt 2.00 ml (1.72 g; 15.8 mmol) Trimethylchlorsilan zu und lässt auf Raumtemperatur auftauen. Die anthrazitfarbene Lösung verfärbt sich innerhalb von 1.5 Stunden über dunkel- und hellrot nach gelb. Das THF wird abgezogen, der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und das Lithiumchlorid abgefrittet. Nach Entfernen des Lösungsmittels ergibt eine Umkristallisation aus n-Hexan das schwach gelbgrünliche VIII. Verb. VIII: Schmp. 223°C; Ausb. 0.40 g (87%). Gef.: C, 88.01; H, 5.29; Mol.Gew. 922 (massenspektrometr.). $C_{68}H_{50}Si_2$, ber.: C, 88.46; H, 5.46%; Mol.Gew. 923.33.

1-Butyl-1-p-dimethylaminophenyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien (X)

Zu einer Lösung von 1.26 g (2.50 mmol) IV und 2.00 ml (1.72 g, 15.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 50 ml THF werden bei –78°C 7.50 mmol n-Butyllithium in 15 ml n-Hexan langsam zugetropft, wobei sich die anfangs gelbe Lösung tiefrot färbt. Nach etwa sechsstündigem Rühren bei –78°C wird die Lösung wieder gelb. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen, zieht das THF ab, nimmt mit Benzol auf und filtriert die Lithiumsalze ab. Der nach Entfernen des Benzols verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert. Verb. X: schwach gelbgrünlich, Schmp. 126°C, Ausb. 1.25 g (89%). Gef.: C, 86.61; H, 6.95; Mol.Gew. 561 (massenspektrometr.). $C_{40}H_{39}NSi$, ber.: C, 85.51; H, 7.00%; Mol.Gew. 561.85. 1H -NMR (in CS_2 , CH_2Cl_2 int., δ 5.28 ppm): $\delta(n-Bu)$ 0.7–1.7 ppm (m, 9 H); $\delta(NMe_2)$ 2.98 (s, 6 H); $\delta(p-Me_2NC_6H_4)$ AB-

Spektrum (δ_A 6.63 ppm, δ_B 7.38 ppm, J 8.5 Hz; 4 H); δ (aromat. H) 6.6–7.1 ppm (m, 20 H).

1-Butyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadien (XI)

Zu einer Lösung von 2.31 g (5.00 mmol) IX und 2.00 ml (1.72 g, 15.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 70 ml THF werden bei -78°C 5.00 mmol n-Butyllithium in 15 ml Hexan langsam zugetropft. Die anfangs gelbe Lösung verfärbt sich dunkelrot. Nach etwa achtstündigem Rühren bei -78°C wird die Lösung wieder gelb. Weitere Aufarbeitung wie bei Verb. X. Verb. XI: gelbgrünlich, Schmp. 156°C ; Ausb. 2.40 g (93%). Gef.: C, 87.85; H, 6.73; Mol.Gew. 518 (massenspektrometr.). $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{Si}$, ber.: C, 87.98; H, 6.61%; Mol.Gew. 518.78. $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 ; CH_2Cl_2 int.): δ (n-Bu) 0.7–1.7 (m, 9 H); δ (C–Ph) 6.7–7.2 ppm (m, 20 H); δ (Si–Ph) 7.2–7.8 ppm (m, 5 H).

1-t-Butyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-silacyclopentadien (XII)

Zu einer Lösung von 1.39 g (3.00 mmol) IX und 2.00 ml (1.72 g; 15.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 50 ml THF werden bei -78°C 3.00 mmol t-Butyllithium in 10 ml n-Hexan langsam zugetropft, wobei sich die anfangs gelbe Lösung dunkelrot färbt. Nach mehrstündigem Rühren bei -78°C wird die Lösung wieder gelb. Weitere Aufarbeitung wie bei Verb. X. Verb. XII: schwach gelbgrünlich, Schmp. 160°C ; Ausb. 1.00 g (64%). Gef.: C, 87.98; H, 6.78; Mol. Gew. 518 (massenspektrometr.). $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{Si}$, ber.: C, 87.98; H, 6.61%, Mol. Gew. 518.78. $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 ; TMS int.): δ (t-Bu) 1.04 ppm (s, 9 H); δ (C–Ph) 6.6–7.0 ppm (m, 20 H); δ (Si–Ph) 7.2–7.9 ppm (m, 5 H).

1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien (XIII)

Aus Verb. V. Zu einer Lösung von 1.38 g (2.50 mmol) V und 2.00 ml (1.72 g; 15.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 50 ml THF werden bei -78°C 2.50 mmol n-Butyllithium in 10 ml n-Hexan langsam zugetropft. Die an der Eintropfstelle sich bildende Rotfärbung verschwindet sofort wieder. Nach sechsstündigem Rühren bei -78°C lässt man auf Raumtemperatur auftauen, zieht die Lösungsmittel ab, nimmt mit Benzol auf und filtriert die Lithiumsalze ab. Die eingeeengte Benzollösung wird mit Benzol/Petrolether 1/3 über eine Al_2O_3 (neutral, Akt. I)-Säule gegeben. Nach Abziehen der Lösungsmittel und Umkristallisation aus Methanol erhält man Verb. XIII; gelbgrünlich, Schmp. 109°C , Ausb. 0.80 g (72%). Gef.: C, 86.47; H, 7.11; Mol-Gew. 442 (massenspektrometr.). $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Si}$, ber.: C, 86.82; H, 6.83%, Mol-Gew. 442.68. IR (in KBr, cm^{-1}): ν (Si–H) 2108.0. $^1\text{H-NMR}$ (in CS_2 , TMS int.): δ (n-Bu) 0.6–1.6 ppm (m, 9 H); δ (Si–H) 4.94 ppm (t, 1 H; J 2.2 Hz); δ (aromat. H) 6.6–7.2 ppm (m, 20 H).

1,1-Dibutyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien (XIV)

Aus Verb. V. Zu einer Lösung von 1.38 g (2.50 mmol) V und 2.00 ml (1.72 g; 15.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 50 ml THF werden bei -78°C 7.50 mmol n-Butyllithium in 15 ml n-Hexan langsam zugetropft, wobei die sich bildende tiefrote Farbe nach Zugabe eines Äquivalents n-Butyllithium bestehen bleibt. Nach mehrstündigem Rühren bei -78°C wird die Lösung wieder gelb. Aufarbeitung wie bei Verb. XIII, Umkristallisation aus n-Pentan. Verb. XIV:

gelbgrünlich, Schmp. 81°C, Ausb. 1.00 g (80%). Gef.: C, 86.55; H, 7.95; Mol. Gew. 498. C₃₆H₃₈Si, ber.: C, 86.69; H, 7.68%; Mol. Gew. 498.79. ¹H-NMR (in CS₂, CH₂Cl₂ int.): δ(n-Bu) 0.6–1.6 ppm (m, 18 H); δ(aromat. H) 6.6–7.2 ppm (m, 20 H).

1-Butyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-sila-3-cyclopenten (XV)

Zu einer Lösung von 2.31 g (5.00 mmol) IX in 70 ml THF tropft man bei –78°C 5.00 mmol n-Butyllithium in 15 ml n-Hexan langsam zu, wobei sich die anfangs gelbe Lösung tiefrotviolett verfärbt, und lässt bei dieser Temperatur über Nacht rühren. Nach Zugabe einiger ml verdünnter Salzsäure bei –78°C hellt sich die Lösung auf und wird blassgelb. Man lässt das Reaktionsgemisch auftauen, zieht das THF ab und gibt Benzol und Wasser zu. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die eingeeengte Benzollösung wird mit Benzol/Petrolether 1/2 über eine Al₂O₃ (neutral, Akt. I)-Säule abfiltriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel ergibt eine Umkristallisation des Rückstandes aus n-Hexan die beiden farblosen isomeren XVa, XVb im Verhältnis 2.5/1 (¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt). Auf eine Trennung des Isomerengemisches wurde verzichtet. Verb. XV: Schmp. 101°C; Ausb. 1.46 g (56%). Gef.: C, 88.13, H, 7.26, Mol. Gew. 520 (massenspektrometr.). C₃₈H₃₆Si ber.: C, 87.64; H, 6.97%, Mol. Gew. 520.80. ¹H-NMR (CS₂, TMS int.): δ(n-Bu) 0.2–1.8 ppm (m, 9 H); δ(CH) 3.80 (s, 1.4 H) und 3.92 ppm (s, 0.6 H); δ(aromat. H) 6.2–7.4 (m, 25 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ(C(2/5)) 45.6 (d, J 16.9 Hz) und 46.1 (d, J 17.7 Hz); δ(n-Bu) 13.5–14.8; δ(C(3/4) Phenyl) 124.9–146.0 ppm.

1,2-Dibutyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-sila-3-cyclopenten (XVI)

Zu einer Lösung von 1.56 g (3.00 mmol) XI in 75 ml THF tropft man bei –78°C 3.90 mmol n-Butyllithium in 10 ml n-Hexan langsam zu, wobei sich die anfangs gelbe Lösung tiefrotviolett färbt, und lässt noch 8 Stunden bei dieser Temperatur rühren. Nach Zugabe einiger ml verdünnter Salzsäure bei –78°C wird die Lösung blassgelb. Man lässt das Reaktionsgemisch auftauen, zieht das THF ab, nimmt mit Benzol auf und frittet die Lithiumsalze ab. Nach Abziehen des Benzols ergibt eine Umkristallisation des Rückstandes aus Methanol/Ethanol die beiden farblosen isomeren 1,2-Di-n-butyl-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-sila-3-cyclopentene (XVIa, XVIb) im Verhältnis 3/2 (¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt). Auf eine Trennung des Isomerengemisches wurde verzichtet. Verb. XVI: Schmp. 131°C; Ausb. 1.45 g (84%). Gef.: C, 86.97; H, 7.89; Mol. Gew. 576 (massenspektrometr.). C₄₂H₄₄Si ber.: C, 87.44; H, 7.69%; Mol. Gew. 576.91. ¹H-NMR (CS₂, TMS int.): δ(n-Bu) –0.3–2.2 ppm (m, 18 H); δ(CH) 4.23 (s, 0.44) und 4.53 ppm (s, 0.6 H); δ(aromat. H) 6.6–7.8 ppm (m, 25 H). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ(C(5)) 41.7 (d, J 17.7 Hz) und 43.7 ppm (d, J 17.7 Hz), δ(C(2)) 49.6(s) und 49.8(s); δ(n-Bu) 13.5–35.4 ppm, δ(C(3/4), phenyl) 124.6–148.0 ppm.

Tricarbonyl[1,1-bis-p-tolyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien]eisen (XVIII)

2.00 g (3.50 mmol) XVII und 2–3 ml Fe(CO)₅ werden in 150 ml Benzol in einer Tauchlampenapparatur aus Duranglas mit einem Hg-Hochdruckbrenner

(Philips HPk 125 W) 72–100 W bestrahlt. Das $\bar{\text{F}}\text{e}(\text{CO})_5$ wird während der Bestrahlung in kleinen Mengen zugegeben. Der Reaktionsverlauf wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach vollständiger Komplexbildung des Diens wird evt. entstandenes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abfiltriert. Der nach Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan/Cyclohexan umkristallisiert. Verb. XVIII: Schmp. 256°C; Ausb. 2.22 g (89%). Gef.: C, 76.19; H, 5.16. Mol.Gew. 706 (MS). $\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{FeO}_3\text{Si}$, ber. C, 76.48; H, 4.85%; Mol.Gew. 706.70. IR (Cyclohexan, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2042.2, 1986.9, 1970.5. $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , TMS): $\delta(\text{exo-p-Me})$ 2.30 ppm (s, 3 H); $\delta(\text{endo-p-Me})$ 2.33 ppm (s, 3 H); $\delta(\text{aromat. H})$ 6.6–7.3 ppm (m, 28 H).

Dicarbonyl(1,1-dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien)trimethylphosphaneisen (XXII), Dicarbonyl(1-exo-chlor-1-endo-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien)trimethylphosphaneisen (XXIII) und Dicarbonyl(1-exo-fluor-1-endo-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien)trimethylphosphaneisen (XXIV)

1.66 g (3.00 mmol) XIX, 1.72 g (3.00 mmol) XX bzw. 1.68 g (3.00 mmol) XXI und jeweils 251 mg (3.30 mmol) Trimethylphosphan werden in 2.00 ml Benzol mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125 W) bestrahlt. Nach beendeter CO-Entwicklung (ca. 3 h) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus n-Hexan/Cyclohexan umkristallisiert. Verb. XXII: gelborange, Schmp. 249°C; Ausb. 1.72 g (95%). Gef.: C, 69.34; H, 6.09. Mol.Gew. 602 (MS). $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{FeO}_2\text{PSi}$, ber. C, 69.77; H, 5.85%; Mol.Gew. 602.57. IR (Cyclohexan, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1975.2, 1919.1 (1962.5, 1908.3). IR (in KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{P-C})$ 941.0. $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , CH_2Cl_2): $\delta(\text{exo-Me})$ 0.29 ppm (s, 3 H); $\delta(\text{endo-Me})$ 0.81 ppm (s, 3 H); $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.33 ppm (d, J 8.1 Hz; 9 H); $\delta(\text{aromat.-H})$ 6.7–7.4 ppm (m, 20 H). $^{31}\text{P-NMR}$ (in C_6D_6 , H_3PO_4 ext.; ^1H -entkoppelt): $\delta(\text{PMe}_3)$ 9.72 (s). Verb. XXIII: gelb, Schmp. 212°C; Ausb. 1.36 g (73%). Gef.: C, 65.11; H, 5.35; Mol.Gew. 622 (MS). $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{ClFeO}_2\text{PSi}$ ber.: C, 65.55; H, 5.18%; Mol.Gew. 622.99. IR (Cyclohexan, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1983.0, 1928.8 (1970.9, 1919.0). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{Si-Cl})$ 457.1; $\nu(\text{P-C})$ 944.0. $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , CH_2Cl_2): $\delta(\text{endo-Me})$ 1.14 (d, $J(^{31}\text{P})$ 0.6 Hz; 3 H); $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.34 (d, J 8.6 Hz; 9 H); $\delta(\text{aromat.-H})$ 6.8–7.4 (m, 20 H). $^{31}\text{P-NMR}$ (in C_6D_6 , H_3PO_4 ext.; ^1H -entkoppelt): $\delta(\text{PMe}_3)$ 11.11 (s). Verb. XXIV: gelb, Schmp. 157°C; Ausb. 1.40 g (77%). Gef.: C, 67.48; H, 5.56; Mol.Gew. 606 (MS). $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{FFeO}_2\text{PSi}$ ber.: C, 67.33; H, 5.56%; Mol.Gew. 606.54. IR (Cyclohexan, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1981.9, 1926.5 (1969.9, 1917.0). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{P-C})$ 948.4. $^1\text{H-NMR}$ (CS_2 , CH_2Cl_2): $\delta(\text{endo-Me})$ 0.81 ppm (d, $J(^{19}\text{F})$ 6.4 Hz, $J(^{31}\text{P})$ 0.8 Hz, 3 H); $\delta(\text{PMe}_3)$ 1.30 ppm (d, J 8.5 Hz; 9 H); $\delta(\text{aromat.-H})$ 6.8–7.3 ppm (m, 20 H). $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl_3 ext.): $\delta(\text{exo-F})$ -93.32 ppm (dq, $J(^{31}\text{P})$ 10.4 Hz, $J(\text{Me})$ 6.4 Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , H_3PO_4 ext.; ^1H -entkoppelt): $\delta(\text{PMe}_3)$ 11.83 ppm (d, $J(^{19}\text{F})$ 10.4 Hz).

Umsetzung von XIX mit Tetrachlorstannan

5.55 g (10.0 mmol) XIX und 2.34 ml (5.21 g; 20.0 mmol) SnCl_4 werden mit 75 ml Benzol drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Der nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan/Cyclohexan umkristallisiert. Verb. XX [14]: gelb, Schmp. 194°C; Ausb. 5.45 g (95%). Gef.: C,

66.87; H, 4.20; Mol.Gew. 574 (MS). $C_{32}H_{23}ClFeO_3Si$, ber.: C, 66.85; H, 4.03%; Mol.Gew. 574.92.

Umsetzung von XX mit Silber(I)fluorid

1.15 g (2.00 mmol) XX und 279 mg (2.20 mmol) AgF werden in 40 ml Benzol bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständiger Umsetzung (ca. 6 h, 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt) filtriert man ab, zieht das Benzol ab und kristallisiert den Rückstand aus n-Hexan/Cyclohexan um. Verb. XXI [14]: gelb, Schmp. $198^\circ C$; Ausb. 0.90 g (81%). Gef.: C, 68.52; H, 4.27; Mol.Gew. 558 (MS). $C_{32}H_{23}FFeO_3Si$ ber.: C, 68.82; H, 4.15%; Mol.Gew. 558.47. IR (Cyclohexan, cm^{-1}): $\nu(CO)$ 2045.8, 1986.5. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(Si-F)$ 832.2. 1H -NMR (CS_2 , CH_2Cl_2): δ (aromat.-H) 6.7–7.2 ppm (m, 20 H). ^{19}F -NMR ($CDCl_3$, $CFCl_3$ ext., 1H -entkoppelt): δ (*exo*-F) -95.13 (s) ppm.

Umsetzung von XX mit Silbertetrafluoroborat bzw. -hexafluoroantimonat

In 50 ml sorgfältig getrocknetes SO_2 gibt man 20 ml (1.03 mmol) $AgBF_4$ bzw. 340 mg (0.99 mmol) $AgSbF_6$ und 592 mg (1.03 mmol) XX, wobei sofort Silberchlorid ausfällt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur (Druckgefäß) wird das entstandene $AgCl$ abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels zeigt ein 1H -NMR-Spektrum des Rückstandes, dass quantitativ Verb. XXI gebildet worden ist.

Dank

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

Literatur

- 1 E.H. Braye, W. Hübel und I. Chaplier, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 4406.
- 2 H. Gilman, S.G. Cottis und W.H. Atwell, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 1596.
- 3 K. Rühlmann, Z. Chem., 5 (1965) 354.
- 4 K. Rühlmann, V. Hagen und K. Schiller, Z. Chem., 7 (1967) 353.
- 5 M.D. Curtis, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 4241.
- 6 V. Hagen und K. Rühlmann, Z. Chem., 8 (1968) 114.
- 7 F.C. Leavitt und F. Johnson, US Pat. 3412119; Chem. Abstr., 70 (1969) 106658f.
- 8 V. Hagen und K. Rühlmann, Z. Chem., 9 (1969) 309.
- 9 M.D. Curtis, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 6011.
- 10 B. Resibois, C. Hode, B. Picart und J.C. Brunet, Ann. Chim., 3 (1969) 203.
- 11 J.C. Brunet, B. Resibois und J. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 3424.
- 12 B. Resibois und J.-C. Brunet, Ann. Chim., 5 (1970) 199.
- 13 H. Sakurai und J. Hayashi, J. Organometal. Chem., 63 (1973) C10.
- 14 H. Sakurai, J. Hayashi und T. Kobayashi, J. Organometal. Chem., 110 (1976) 303.
- 15 E.W. Abel, P. Blackmore und R.J. Whitley, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 23 (1976) 2484.
- 16 K.W. Muir, R. Walker, E.W. Abel, P. Blackmore und R.J. Whitley, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1975) 698.
- 17 L. Kruczynski und J. Takats, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 932; Inorg. Chem., 15 (1976) 3140.
- 18 M.A. Busch und R.J. Clark, Inorg. Chem., 14 (1975) 226.
- 19 J.W. Faller, Advan. Organometal. Chem., 16 (1977) 231.
- 20 T.A. Albright, P. Hoffmann und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 7546.
- 21 P. Jutzl, A. Karl und P. Hofmann, Angew. Chem., 92 (1980) 496.
- 22 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 361.
- 23 P. Jutzl und A. Karl, J. Organometal. Chem., 128 (1977) 57.