

ÜBER STERISCH GEHINDERTE FREIE RADIKALE

XI *. DIE ERSTE REVERSIBLE THERMISCHE DISSOZIATION VON DISILANEN $R_3Si-SiR_3$ ZU SILYLRAKADIKALEN R_3Si^{\cdot} UND VON DIGERMANEN $R_3Ge-GeR_3$ ZU GERMYLRADIKALEN R_3Ge^{\cdot} **

WILHELM P. NEUMANN*, KLAUS-DIETER SCHULTZ *** und ROBERT VIELER ****

*Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund, D46 Dortmund 50, Postfach 500500
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 1. August 1983)

Summary

The Si–Si bond in hexamesityldisilane dissociates reversibly even between -60 and $-32^{\circ}C$ (ΔH_{diss} 19.0 ± 2 kcal mol $^{-1}$) and the Ge–Ge bond in hexamesityldigermane reversibly between -12 and $+53^{\circ}C$ (ΔH_{diss} 20.7 ± 2 kcal mol $^{-1}$). The generated radicals Mes_3Si^{\cdot} or Mes_3Ge^{\cdot} react irreversibly, e.g. by substituting aromatics or abstracting H. Further hexaaryldigermanes (aryl = 2,6-Me $_2$ -phenyl, 2,3,4,6-Me $_4$ -phenyl, 2,3,4,5,6-Me $_5$ -phenyl, and 2,4,6-Et $_3$ -phenyl) also dissociate reversibly. All hexaorganodisilanes and digermanes mentioned, as well as several others, and numerous precursors have been prepared for the first time, some after passing through considerable difficulties.

Zusammenfassung

Die Si–Si-Bindung im Hexamesityl-disilan dissoziiert reversibel bereits bei -60 bis $-32^{\circ}C$ (ΔH_{Diss} 19.0 ± 2 kcal mol $^{-1}$), die Ge–Ge-Bindung im Hexamesityl-digerman reversibel bei -12 bis $+53^{\circ}C$ (ΔH_{Diss} 20.7 ± 2 kcal mol $^{-1}$). Oberhalb reagieren die entstehenden Radikale Mes_3Si^{\cdot} bzw. Mes_3Ge^{\cdot} irreversibel, z.B. unter Substitution an Aromaten und H-Abstraktion. Auch andere Hexaaryl-digermane, (Aryl = 2,6-Me $_2$ -phenyl, 2,3,4,6-Me $_4$ -phenyl, 2,3,4,5,6-Me $_5$ -phenyl, 2,4,6-Et $_3$ -phenyl) dissoziieren reversibel. Alle genannten und weitere Hexaorgano-disilane und -diger-

* Für X. Mitteilung s. Lit. 1.

** Herrn Professor Raymond Calas, Bordeaux, zum 70. Geburtstag gewidmet in Anerkennung seiner 30-jährigen wesentlichen Arbeiten im metallorganischen Gebiet.

*** Teil der Diplomarbeit und der Dissertation, s. Lit. 2.

**** Teil der Diplomarbeit, s. Lit. 3.

mane sowie zahlreiche Vorstufen wurden erstmals dargestellt, z.T. nach erheblichen Schwierigkeiten.

Einleitung

Schon 1852 befasste sich Cahours in seinen "Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radikale" mit der Existenz von "Triethylzinn", und bald erhob sich die Frage der spontanen und reversiblen, thermischen Dissoziation der Sn-Sn-Bindung [4] (Gl. 1d). Jedoch blieb die Diskussion offen [5], bis wir eine Dissoziation schon bei Raumtemperatur zeigen konnten, als wir sperrige aromatische Reste einsetzen [6]. Für die C-C-Bindung postulierte Ziegler 1923, dass sie allein durch sterische Einflüsse reversibel dissoziieren könne, (Gl. 1a), und belegte dies [7]. Überzeugend und umfassend entwickelte Rüchardt dieses Konzept für Kohlenwasserstoffe [8], während Calas et al. [9] und wir ähnliche Verhältnisse bei (metallorganisch substituierten) 1,2-Dihydroxy- und 1,2-Diaminoethanen aufzeigen konnten [10].

Damit war die Frage, ob auch die restlichen Elemente der IV. Hauptgruppe, besonders die recht stabile Si-Si-Bindung, (Gl. 1b), sowie die Ge-Ge-Bindung, (Gl. 1c), rein thermisch und reversibel dissoziieren könnten, möglichst schon bei tiefen Temperaturen, drängend geworden. Bei Beginn unserer Untersuchungen war hierüber nichts bekannt ausser negativ verlaufenden Versuchen. So hatten Schlenk et al. schon 1911 [11] vergeblich versucht, das dem Tritylradikal analoge $\text{Ph}_3\text{Si}\cdot$ durch Erhitzen von $\text{Ph}_3\text{Si-SiPh}_3$ zu erhalten, ebenso Gilman et al. 1951 [12].



Wir wählten am Si und Ge Reste, die nur C und H enthalten, um eine mögliche Stabilisierung der entstehenden Radikale durch Donator-Acceptorwechselwirkungen mit Heteroatomen [13] auszuschliessen.

Die zunehmende Länge der kovalenten Bindung E-E in der IV. Hauptgruppe machte hierbei eine differenzierte Betrachtung der sterischen Einflüsse einschliesslich Front- und Back-Strain der organischen Substituenten nötig. Auch war die nach unten abnehmende, gerade in neuester Zeit erkannte Fähigkeit zur Ausbildung von echten Doppelbindungen, z.B. Si=C [14], und damit zur potentiellen Mesomeriestabilisierung der entstehenden metallzentrierten Radikale zu berücksichtigen.

Die metallzentrierten Radikale $\text{R}_3\text{Si}\cdot$ und $\text{R}_3\text{Ge}\cdot$, für die so ein neuer Zugang geschaffen würde, erregen Interesse sowohl in theoretischer wie mechanistischer Sicht [15].

Die organische Chemie der Elemente Si und Ge wurde öfters als nahezu identisch beschrieben. Doch häufen sich Beobachtungen nicht nur quantitativer, sondern auch qualitativer Unterschiede, z.B. beim Verhalten der carbenanalogen Silylene R_2Si

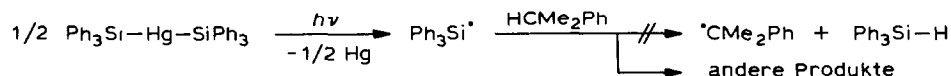
und der Germylene R_2Ge [16]. Somit war auch für die Radikale R_3Si^{\cdot} und R_3Ge^{\cdot} zu prüfen, welche bekannten und neuen, gleichen oder verschiedenen irreversiblen Reaktionen zu ihrer Entfernung aus den Gleichgewichten (1b + 1c) führen könnten und somit zu vermeiden waren. Wie unten ausgeführt, erwiesen sich solche irreversiblen Reaktionen als Hauptproblem der vorliegenden Studie, und nahezu alle bekannten Methoden zur Herstellung von Disilanen und Digermanen bzw. Silyl- und Germylradikalen erwiesen sich deshalb als hier unbrauchbar.

Wir berichten nachfolgend über den ersten Nachweis der Gleichgewichte 1b und 1c [17] und möchten hiermit auch einen Beitrag zu Synthese und Kenntnis siliziumorganischer Verbindungen, an denen in hervorragender Weise das Werk von Raymond Calas und seiner Schule [9,18] Anteil hat, leisten.

Zur Reaktivität von Silyl- und Germylradikalen R_3Si^{\cdot} und R_3Ge^{\cdot}

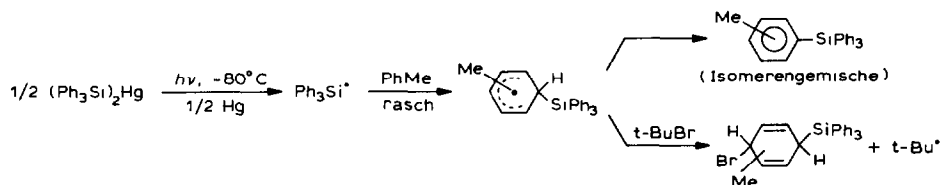
Wegen der hohen Reaktivität dieser Radikale ist zu befürchten, dass neben der Dimerisierung (Gl. 1b + 1c), irreversible Umsetzungen ablaufen und somit deren Beobachtung unmöglich machen.

So abstrahieren Silylradikale Wasserstoff, mit steigender Temperatur (bis $190^{\circ}C$) schneller [19,20]: $R_3Si^{\cdot} + R'-H \rightarrow R_3SiH + R'^{\cdot}$, was bei benzylichem H etwa thermoneutral ist: $\Delta H_{Diss}(Si-H)$ 80–91, $\Delta H_{Diss}(\text{Benzyl-H})$ 85 kcal mol $^{-1}$. In anderen Fällen dürfte diese Reaktion endotherm sein. So fanden auch wir in zahlreichen Reaktionsgemischen Si–H-Banden bei 2095–2135 cm $^{-1}$. Sie nahmen ab nach Absenken der Reaktionstemperatur, was auf eine beträchtliche Aktivierungsenergie der H-Abstraktion hinweist und gleichzeitig die Möglichkeit eröffnet, diese unerwünschte Reaktion bei tiefen Temperaturen ganz zu vermeiden. Dies bewiesen wir, indem wir Silylradikale bei Raumtemperatur erzeugten. Selbst mit Cumol, auch mit Toluol, trat keine Si–H-Bande im IR mehr auf:



Ferner können Alkylradikale entstehen, die so mit noch vorhandenen Silylradikalen rekombinieren: $R'^{\cdot} + R_3Si^{\cdot} \rightarrow R_3Si-R'$. Dies geschieht auch intramolekular – dann besonders rasch – z.B. bei Aryl–Si-Verbindungen mit *o*-Alkyl-Substituenten am Ring; es entsteht ein Si-haltiger Vierring [21].

Silylradikale substituieren H an Arylgruppen. Dies verläuft so rasch, dass Ph_3Si^{\cdot} mittels ESR lange nicht gefunden werden konnte, oder dass statt R_3Si^{\cdot} bereits ein Addukt-Radikal erschien [19,20]. Auch wir fanden, dass dies in zahlreichen Fällen schon bei tiefen Temperaturen rasch geschieht und konnten die intermediären Cyclohexadienylradikale selbst bei $-80^{\circ}C$ mittels ESR nachweisen [22], z.B. bei Toluol, erhielten jedoch kein Signal von Ph_3Si^{\cdot} :

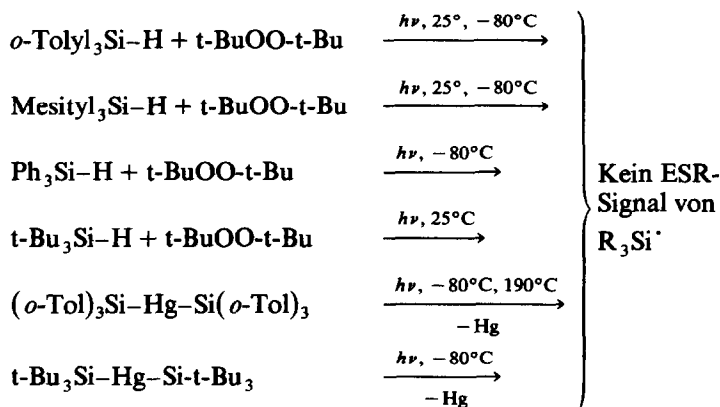


Abstraktion von Benzyl-H tritt nicht auf, wie bei der tiefen Temperatur nunmehr zu erwarten. Zugabe von t-BuBr liess diese Signale verschwinden, statt ihrer erschien das von $\text{Me}_3\text{C}^\cdot$:

Interessanterweise konnten wir höher substituierte Aromaten wie 1,3,5- Me_3 - (Mesitylen) und 1,3,5-t- Bu_3 Benzol unter gleichen Bedingungen, -20 bis 120°C , nicht silylieren und fanden in den Reaktionsmischungen auch keine ESR-Signale von Cyclohexadienylradikalen. Anscheinend ist der Eintritt des Silylradikals in die Ebene des Benzolkerns, etwa beim Übergang eines π -Komplexes in die σ -Verbindung, behindert. Damit eröffnet sich aber eine Möglichkeit, diese hier unerwünschte Reaktion von Silylradikalen ebenfalls zu unterbinden.

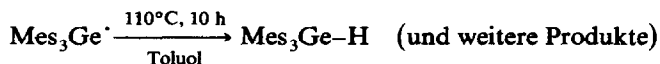
Auch die Vorstufe des Silylradikals kann unerwünschte Seitenreaktionen eingehen, so z.B. von einer Benzyl-Si-Li-Verbindung zu Si-H und Benzyl-Li [21].

Jedenfalls konnten wir beispielhaft bei folgenden Umsetzungen mittels ESR keine R_3Si -Radikale beobachten, obwohl solche entstanden sein dürften:



Bei den sterisch nicht oder wenig gehinderten Silylradikalen spielt hierfür sicher auch die rasche Dimerisierung von $\text{R}_3\text{Si}^\cdot$ zum Hexaorgano-disilan eine Rolle.

Für Germylradikale $\text{R}_3\text{Ge}^\cdot$ ist hinsichtlich ihrer zu befürchtenden irreversiblen Reaktionen, die eine reversible Dissoziation von Hexaorgano-digermanen (Gl. 1c) überdecken könnten, wenig bekannt. Die H-Abstraktion, $\text{R}_3\text{Ge}^\cdot + \text{R}'\text{-H} \rightarrow \text{R}_3\text{Ge-H} + \text{R}'^\cdot$ ($\Delta H_{\text{Diss}}(\text{Ge-H})$ 82, $\Delta H_{\text{Diss}}(\text{Benzyl-H})$ 85 kcal mol $^{-1}$) beobachteten wir häufig durch Ge-H-Banden bei ca. 2035 cm $^{-1}$, z.B.:



Über eine radikalische Germylierung von Aromaten war bisher nichts bekannt. Infolge der geringeren Dissoziationsenergie der C-Ge- gegenüber der C-Si-Bindung verläuft eine solche wohl nicht derartig rasch wie die Silylierung, ist aber zunächst nicht auszuschliessen, könnte also auch hier stören. Laufende Untersuchungen sollen den Sachverhalt klären.

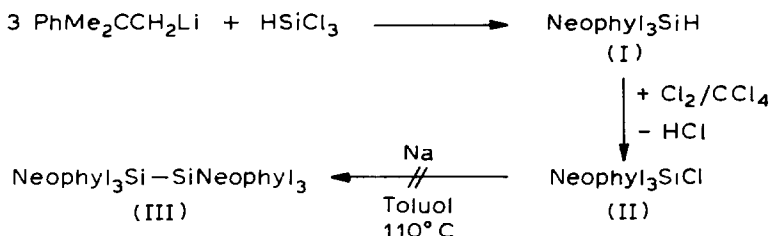
Zur thermischen Dissoziation von Hexaorgano-disilanen

Auch wir können ältere Befunde mit $\text{R} = \text{Ph}$ [11,12], (Gl. 1b), bestätigen: Beim Erhitzen von Hexaphenyl-disilan bis 200°C war kein ESR-Signal festzustellen. Ähnlich ergebnislos verliefen ESR-Prüfungen mit $\text{R} = o\text{-Tolyl}$ (das Hexa-*o*-tolyl-di-

silan wurde nach längerem Erhitzen auf 190°C unverändert zurückgewonnen), Cyclohexyl, Isopropyl, Trimethylsilyl. Selbst wenn in einzelnen Fällen sehr geringe Radikalmengen entstanden sein sollten, so entzogen sie sich jedenfalls durch rasche irreversible Folgereaktionen der Beobachtung.

Stärkere Raumerfüllung verspricht der Neophylrest. Jedoch scheiterten unsere Versuche zur Gewinnung von Hexaneophyl-disilan (III), sicherlich wiederum wegen rascher Seitenreaktionen des Trineophyl-Radikals, nachdem das Trineophyl-silan (I) und das Chlorid (II) gut erhalten werden konnten [23] (Schema 1).

SCHEMA 1

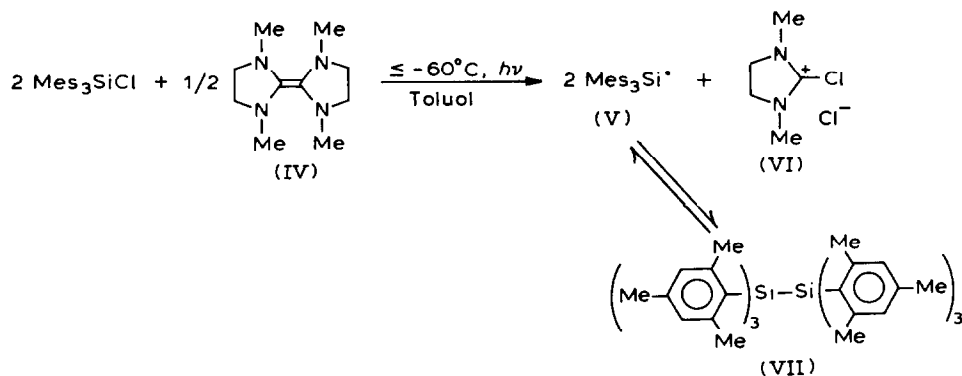


Wir mussten zu noch stärker raumfüllenden Resten übergehen, um die Dissoziation schon bei tiefer Temperatur zu erzwingen, bei der die befürchtete H-Abstraktion durch $\text{R}_3\text{Si}^\cdot$ infolge der nötigen Aktivierungsenergie langsam oder nicht mehr abläuft, die (mit geringer oder keiner Aktivierungsenergie ablaufende) Dimerisation von $\text{R}_3\text{Si}^\cdot$ jedoch leicht. Die Silylierung von Aromaten sollte durch sterische Hinderung vermieden werden, siehe oben. Hierzu wählten wir den schon in Gl. 1d [6] bewährten Mesitylrest (2,4,6-Trimethylphenyl), zumal die Beobachtung von $\text{Mes}_3\text{Si}^\cdot$ mittels ESR [24] nach unseren oben geschilderten Erfahrungen eine längere Lebensdauer vermuten liess.

Jedoch war das erforderliche Hexamesityl-disilan bisher nicht bekannt. Seiner Gewinnung stellten sich ausserordentliche Schwierigkeiten entgegen, und zahlreiche Wege führten nur zu komplizierten Gemischen, in denen wir das gewünschte Disilan nicht finden konnten [2]. Hierzu zählt z.B. der Versuch, Mes_3SiCl mit Li oder Na umzusetzen, ferner Mes_3SiH mit $\text{t-Bu}_2\text{Hg}$.

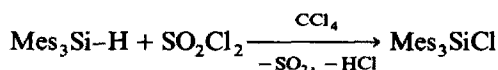
Schliesslich führte die im Prinzip von Lappert [24] angegebene Methode der Einwirkung eines elektronenreichen Olefins auf das Organometall-halogenid zum Ziel, als wir konsequent bei -60°C oder unterhalb arbeiteten (Schema 2).

SCHEMA 2

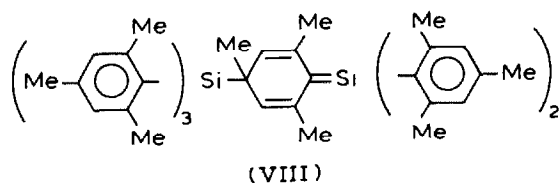


Die nach dem Belichten tiefrote Suspension des Salzes VI schied nach Zugabe von kaltem Methanol unter Lösen des Salzes das Disilan VII kristallin hellrosa ab. Es ist, vom Lösungsmittel völlig befreit, analysenrein, bei 0°C einige Zeit stabil und zersetzt sich ab 130°C unter intensiver Gelbfärbung. Ausbeute: 52%.

Das benötigte Chlorid erhielten wir durch Photochlorierung des Hydrids [24], einfacher aber und mit 74% Ausbeute wie folgt:



Für das Rekombinationsprodukt der Trimesitylsilylradikale V war, nach den Erfahrungen mit dem Tritylradikal [25], neben dem Disilan VII das chinoide Produkt VIII zu diskutieren, insbesondere, seit Existenz und (bei raumfüllender Substitution) Stabilität der Si=C-Doppelbindung gesichert sind [14]:



Struktur VIII müsste im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Methyl- und Phenyl- auch Vinylprotonen zeigen. Solche sind nicht vorhanden. Ausserdem müssten im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum 2 verschiedene Si-Atome registriert werden. Jedoch ist nur eine einzige Art von Si-Atomen zu erkennen [26]. Auch ist die Raman-Bande bei 180 cm^{-1} vernünftigerweise nur $\nu(\text{Si-Si})$ (sym.) und die FIR-Bande bei 195 cm^{-1} nur $\nu(\text{Si-Si})$ (asym.) zuzuordnen. Somit halten wir Struktur VIII für ausgeschlossen und die Struktur des Disilans VII für zutreffend.

Lösten wir eine Probe davon, unter Vorkühlung aller Materialien, bei -60°C in Toluol im ESR-Röhrchen unter Argon und schmolzen dieses ab, so war schon bei dieser Temperatur das hochaufgelöste und sehr linienreiche (> 100) ESR-Signal von $\text{Mes}_3\text{Si}^\cdot$ (V) zu registrieren, siehe Tabelle 1. Mit der Temperatur steigt seine Intensität an, bis -32°C reversibel. Oberhalb setzt irreversible Abnahme ein, bei -20°C ist sie rascher, bei 20°C nach < 5 min beendet.

Ein identisches Signal erhielten wir, wenn wir ein mit Mes_3SiCl und IV in Toluol beschicktes Röhrchen im ESR-Gerät bei -70°C bestrahlten und dann bei -60 bis -32°C beobachteten.

Aus der Temperaturabhängigkeit des ESR-Signals von V konnte die Dissoziationsenergie dieser Si-Si-Bindung bestimmt werden [27]: $\Delta H_{\text{Diss}} 19.0 \pm 2\text{ kcal mol}^{-1}$. Sie ist wesentlich geringer als in ungespannten Disilanen, z.B. 88 kcal mol^{-1} im Hexaphenyldisilan [28].

Wie die Kopplungen des ungepaarten Elektrons mit aromatischen und CH_3 -Protonen zeigen, liegt eine messbare, aber sehr geringe Mesomeriestabilisierung im $\text{Mes}_3\text{Si}^\cdot$ vor. Die äusserst leichte Dissoziation des Hexamesityl-disilans, (Gl. 1b), ist also ganz überwiegend auf die Spannung im Dimeren zurückzuführen.

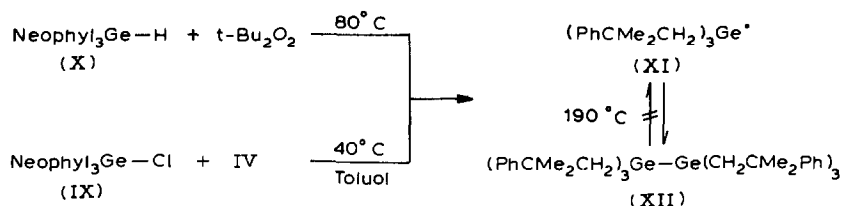
Zur thermischen Dissoziation von Hexaorgano-digermanen

Bisher lagen keine Beobachtungen hierzu vor. $\text{Ph}_3\text{Ge-GePh}_3$ kann, wegen der mit 2.44 \AA etwas längeren Ge-Ge-Bindung im Vergleich zur Si-Si-Bindung, nach den

Erfahrungen mit $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GePh}_3$ als wenig oder nicht gespannt gelten.

Nach den vorhergehenden Ausführungen ist verständlich, dass auch beim Erhitzen von reinem Hexaneophyl-digerman (XII) bis 190°C Neophyl $_3\text{Ge}^{\cdot}$ (XI) mittels ESR nicht beobachtet wurde, (Gl. 2). Dieses Radikal XI entsteht jedoch leicht sowohl aus dem Hydrid X wie dem Chlorid IX und zeigt das zu erwartende typische ESR-Septett [27]. Es verschwindet beim Abschalten der Lampe sofort, sei es durch Dimerisierung oder andere Reaktionen, und erscheint auch bei 190°C nicht wieder (Schema 3).

SCHEMA 3



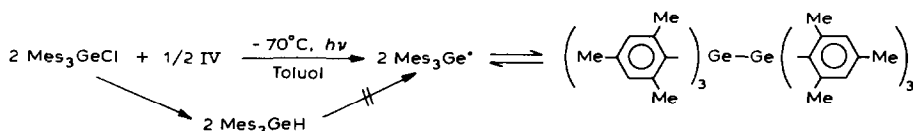
Immerhin lässt die leichte Beobachtbarkeit auf eine verlangsamte Dimerisierung schliessen.

Es gelang, Hexakis-(3,5-di-t-butyl-phenyl) digerman zu synthetisieren. Aber auch dieses dissoziiert bis 85°C nicht messbar in Radikale:

Auch hier ist es nötig, durch stärkere Spannung die Dissoziation des Digermans, (Gl. 1c), bei möglichst tiefen Temperaturen zu erzwingen, und wieder bietet sich der Mesitylrest als Substituent an. Zwar ist das ESR-Spektrum von $\text{Mes}_3\text{Ge}^{\cdot}$ (XV) bekannt [24,15d], aber Hexamesityl-digerman (XVI) bisher nicht. Seine Darstellung bot beträchtliche Schwierigkeiten, sicher wegen der oben beschriebenen irreversiblen Reaktionen von $\text{Mes}_3\text{Ge}^{\cdot}$, aber auch wegen der starken Raumerfüllung am Ge-Atom.

So konnten wir XVI nicht erhalten aus Mes_3GeCl (XIII) mittels Li, Na, K, K/Na-Legierung, Na-Amalgam, Mg, CrSO_4 in verschiedenen Lösungsmitteln, aus Mes_3GeH (XIV) mittels $(\text{t-BuO})_2\text{N}_2$, Azoisobuttersäure-nitril (das Hydrid blieb unverändert, obwohl H z.B. aus aliphatischen, sterisch nicht gehinderten Molekülen R_3GeH abstrahiert wird [29]), $\text{t-Bu}_2\text{O}_2/h\nu$, $\text{t-Bu}_2\text{O}_2/160^\circ\text{C}$ und $\text{t-Bu}_2\text{Hg}$ (über die Bisgermyl-quecksilber-Verbindung) [23], sowie aus GeI_2 mittels MesMgCl /Ethylenchlorid und aus Mes_3GeOME und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ (über die Bisgermyl-quecksilber-Verbindung).

Bei Bestrahlung von Mes_3GeH mit $\text{t-Bu}_2\text{O}_2$ [15d,24] erhielten auch wir das ESR-Signal von $\text{Mes}_3\text{Ge}^{\cdot}$ (XV), in mehr als hundertfacher Intensität jedoch beim Belichten von Mes_3GeCl mit IV. So erschien letzterer Weg präparativ aussichtsreicher und führte schliesslich bei -70°C zum Erfolg:



Aus der schwachgelben Lösung wurde XVI mittels MeOH in Form farbloser Nadeln rein erhalten, wie Analyse und Spektroskopie erwiesen. Zersp. 142°C , dabei

entstehen u.a. Ge-H-Gruppen. Die Lösung ist unter Luftausschluss tiefgelb und zeigt das ESR-Signal von $\text{Mes}_3\text{Ge}^{\cdot}$ (XV), mit der Temperatur zunehmend, im Bereich 12 bis 53°C reversibel. Hier liegt klar die gesuchte reversible Dissoziation (Gl. 1c) vor. Aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität des ESR-Signals konnte ΔH_{Diss} (Ge-Ge) zu $20.7 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet werden, ein gegenüber $\text{Ph}_3\text{Ge-GePh}_3$ (58 kcal mol^{-1}) [30] drastisch abgesenkter Wert.

Oberhalb 53°C setzen irreversible Reaktionen des Radikals, siehe oben, ein, und bei 100°C sind dessen Umwandlungen in Lösung innerhalb weniger Minuten vollständig.

Im Verhältnis zum Trimesitylsilyl- (V) sind die ESR-Kopplungen des Germyl-Radikals (XV) noch geringer, siehe Tabelle 1 [27]. Damit ist dessen Mesomeriestabilisierung noch schwächer als bei jenem, praktisch ausschliesslich auf sterische Spannung zurückzuführen.

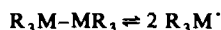
Nach diesem Erfolg war es interessant, den Einfluss von Variationen im Substitutionsmuster am Phenylkern in Hexaaryl-digermanen auf deren Dissoziation zu klären.

Weglassen der 4-ständigen Methylgruppe beeinträchtigt die Leichtigkeit der Dissoziation nicht: Der sterische Druck im Hexakis-(2,6-dimethyl-phenyl)-digerman (XVII) wird ausschliesslich durch die 2,6-ständigen Substituenten ausgeübt, wie zu erwarten, die freiwerdende 4-Position bleibt unbeteiligt. Sie führt nicht etwa zu einer chinoiden Struktur des Dimeren analog wie bei C-Analogen. Das Radikal XVIII zeigt ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum, Tabelle 1.

Erhöhung der Zahl der Methylgruppen im Hexakis-(2,3,4,6-tetramethylphenyl)-

TABELLE 1

BINDUNGSDISSOZIATIONSENERGIEN DER DIGERMANE UND DISILANE UND g -FAKTOREN DER ENTSTEHENDEN RADIKALE



	$\text{R}_3\text{M-MR}_3$		$\Delta H_{\text{Diss}}(\text{M-M})$ (kcal mol ⁻¹)	Temperaturbereich Gleichgewicht (°C)	g -Faktor $\text{R}_3\text{M}^{\cdot}$
	R	M			
VII	Mesityl	Si	19.0 ± 2	-60 bis -32	2.0030 2.0027 [24]
	3,5-di- <i>t</i> -Butyl-phenyl	Ge	-	-	2.0054 2.0056 [15c]
XVI	Mesityl	Ge	20.7 ± 2	-12 bis +53	2.0080 2.0084 [24] 2.0066 [15d]
XVII	2,6-Dimethyl-phenyl	Ge	18.0 ± 2	-10 bis +46	2.0073 2.0080 [31]
XIX	2,3,4,6-Tetramethylphenyl	Ge	20.7 ± 2	-15 bis +45	2.0063
XXI	Pentamethyl-phenyl	Ge	20.6 ± 2	-10 bis +36	2.0064
XIII	2,4,6-Triethyl-phenyl ^a	Ge	7.4 ± 3	-60 bis +10	2.0072
XII	Neophyl	Ge	-	-	2.0102 2.0096 [23]

^a Konnte nicht in präparativem Massstab isoliert werden.

digerman (XIX) führt noch nicht messbar zum erwarteten Stützeffekt [6], d.h. zu stärkerer sterischer Hinderung und damit leichterer Dissoziation zu XX, siehe Tabelle 1.

Ähnliche Verhältnisse fanden wir im Hexakis-2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)-digerman (XXI). Interessanterweise zeigt das zugehörige Germylradikal (XXII) nur noch ein breites Singulett, Tabelle 1, und ist hellgelb, was gesondert zu diskutieren sein wird [27].

Äusserst leicht und im Bereich -80 bis $+10^{\circ}\text{C}$ reversibel dissoziiert Hexakis-(2,4,6-triethyl-phenyl)-digerman (XXIII). Auch hier ist das zugehörige Radikal (XXIV) hellgelb und zeigt ein breites ESR-Singulett, Tabelle 1.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem Schweissargon durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel und Ausgangschemikalien geschah nach üblichen Labormethoden [32]. Die Bestrahlungsversuche wurden mit dem Hochdruckbrenner Hanau TQ 150 durchgeführt. Zur instrumentellen Analytik standen folgende Geräte zur Verfügung:

^1H -NMR: Varian EM 360 A (chemische Verschiebung gegen TMS intern); ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR: Bruker WM 250 (250 MHz); UV: PYE Unicam SP 1800 B bzw. Varian Cary 17 D (Tiefemperatur); IR: Perkin-Elmer 457 bzw. 577; Raman: Coderg T 800, Laser: Spectra Physics Ar^+ 5145 Å; MS: Varian CH5; Elementaranalyse: Heraeus Micro CHN Monar.

Im ESR-Röhrchen wurde je eine Probe Mes_6Si_2 und Mes_6Ge_2 20 h auf 100°C erhitzt, wonach kein ESR-Signal mehr registriert werden konnte. Nach Aufarbeitung der Proben trat sowohl die Si-H- als auch die Ge-H-Bande im IR-Spektrum auf. IR (KBr-Platten) (cm^{-1}), $\nu(\text{Si-H})$ 2135, $\nu(\text{Ge-H})$ 2020.

Trineophylsilan (I)

Zu 0.2 mol einer Neophyl-Li-Lösung [2], 1 M in n-Hexan, wurden 5.4 g (40 mmol) HSiCl_3 in 50 ml Et_2O getropft, wobei sich das Gemisch zum Sieden erhitzte. Dann wurde 20 h bei 65°C gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung hinterblieben 16.3 g (95%) eines hochviskosen, braunen Öls, Sdp. $> 230^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr. Kristallisation gelang nicht.

^1H -NMR (CCl_4) (δ , ppm), 0.5 (d, 4.8 H, Si- CH_2), 1.1 (s, 22.8 H, C- CH_3), 3.65 (sept, $< 1\text{H}$, Si-H), 7.1 (m, 15 H, Aromaten); IR (KBr) (cm^{-1}), $\nu(\text{Si-H})$ 2130; MS (70 eV) ($\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{Si}$), $m/e = 428$ (1, M^+), 295 (21, $M^+ - \text{Neophyl-H}$), 294 (19, $M^+ - \text{Neophyl-H}$), 162 (19, $M^+ - 2\text{Neophyl-H}$), 133 (22 Neophyl).

Trineophylchlorsilan (II)

Durch eine Lösung von 13.6 g (38 mmol) I in 50 ml CCl_4 wurde getrocknetes Chlorgas geleitet und der Fortgang der Reaktion mittels ^1H -NMR verfolgt. Das Verschwinden des Dubletts bei δ 0.5 ppm (keine Kopplung der Methylenprotonen) zeigt die erfolgte Chlorierung an. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wurden 15.5 g (95%) $\text{Neophyl}_3\text{SiCl}$ erhalten. IR (KBr) kein $\nu(\text{Si-H})$; ^1H -NMR (CCl_4) (δ , ppm), 0.65 (s, 4.4 H, Si- CH_2), 1.2 (s, 21.9, C- CH_3), 7.1 (m, 15 H, Aromaten); Gef.: C, 76.4; H, 8.3. $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{SiCl}$ ber.: C, 77.9; H, 8.45%.

Versuch zur Darstellung von Hexaneophyldisilan (III)

Zu einer feindispersen Suspension von 1.6 g (0.07 mol) Natrium in 25 ml Toluol wurden 15 g (35 mmol Neophyl₃SiCl) (II) in 10 ml Toluol zugegeben und 20 h bei 110°C gekocht. Nach Hydrolyse war durch ¹H-NMR-Spektroskopie kein Umsatz festzustellen.

Trimesitylchlorsilan (analog Mislow et al. [21])

3.9 g (10 mmol) Mes₃SiH [33] und 13.5 g (0.1 mol) SO₂Cl₂ setzten sich in siedendem CCl₄ innerhalb von 70 min um (¹H-NMR). Nach destillativer Entfernung der flüchtigen Bestandteile blieben nach Umkristallisation aus Petrolether (35/70°C) 3.1 g (74%) Trimesitylchlorsilan. Schmp. 165–168°C, Lit. [33] 155°C. IR (KBr) (cm⁻¹), kein ν (Si–H) 2135, ν (Si–Cl) 590, ¹H-NMR (CCl₄) (δ , ppm), 2.16 (s, 18 H, *o*-CH₃), 2.25 (s, 9 H, *p*-CH₃), 6.71 (s, 6 H, Ar–H); Gef.: C, 77.08; H, 7.86. C₂₇H₃₃SiCl ber.: C, 77.01; H, 7.86%.

Hexamesityldisilan (VII)

In einer 100 ml Tauchschichtapparatur wurden 2 g (4.7 mmol) Mes₃SiCl und 1.9 g (10 mmol) IV in 80 ml Toluol 16 h bei –60°C bestrahlt. Durch Zugabe von 200 ml MeOH (–60°C) zu der roten Suspension ging VI in Lösung und VII fiel aus. Nach Abfiltrieren und Waschen mit MeOH (–60°C) wurden 0.95 g Hexamesityldisilan (52%), Zers. > 130°C, erhalten. ¹H-NMR (Toluol-*d*₈) (δ , ppm), (Zersetzungsprodukt), 2.23 (s, 6 H, *o*-CH₃), 2.32 (s, 3 H, *p*-CH₃), 6.65 (s, 2 H, Ar–H), ²⁹Si-NMR (THF-*d*₈/–70°C) (δ gegen TMS, ppm), 4.9, 95%, –9.4, –38.5, –42.3 wenig intensiv, unbekannt Herkunft; UV (Toluol/–60°C), (c 1.5 × 10⁻³ mol l⁻¹, d 1 cm), λ (1)_{max} 480, λ (2)_{max} 350 nm; IR (KBr) (cm⁻¹), kein ν (Si–H) 2135, kein ν (Si–Cl) 590, FIR (Polyethylen, RT) (cm⁻¹), ν (Si–Si)(asym.) 195, Raman (RT) (cm⁻¹), ν (Si–Si)(sym.) 180, Gef.: C, 83.94; H, 9.35. C₅₄H₆₆Si₂ ber.: C, 84.09; H, 8.62%.

Trineophylchlorgerman (X)

0.46 mol Neophyl-MgCl in 200 ml THF wurden mit 12.9 g (0.06 mol) GeCl₄ in 50 ml Benzol umgesetzt und 12 h am Rückfluss gekocht. Nach Hydrolyse und Abdestillation des Lösungsmittels und *t*-Butylbenzol als Nebenprodukt, kristallisierten 25 g (82%) Neophyl₃GeCl, Schmp. 107°C, aus. ¹H-NMR (CS₂) (δ , ppm), 0.92 (s, 6 H, CH₂), 1.17 (s, 18 H, CH₃), 6.83–7.33 (m, 15 H, Aromaten); MS (70 eV, 280°C), m/e = 508 (2, M⁺–Cl), 339 (17, Neophyl₂Ge), 204 (11, NeophylGe), 133 (30, Neophyl), 91 (100, Benzyl); Gef.: C, 70.89; H, 7.59. C₃₀H₃₉GeCl ber.: C, 70.90; H, 7.69%.

Trineophylgerman (IX)

7.1 g (0.014 mol) Trineophylchlorgerman in 50 ml Et₂O wurde langsam zu 0.84 g (0.021 mol) LiAlH₄ in 150 ml Et₂O gegeben und die Mischung 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung und Umkristallisation aus *n*-Hexan hinterblieben 6.4 g (96.6%) Trineophylgerman, Schmp. 58°C. IR (KBr) (cm⁻¹), ν (Ge–H) 1980; ¹H-NMR (CS₂) (δ , ppm) 0.71 (d, 6 H, CH₂), 1.21 (s, 18 H, CH₃), 3.40–3.70 (sept, 1 H, Ge–H), 7.0–7.20 (m, 15 H, Aromaten); MS (70 eV, 270°C), m/e = 473 (2, M⁺), 339 (92, Neophyl₂Ge), 206 (16, NeophylGe), 133 (5, Neophyl), 91 (100, Benzyl); Gef.: C, 75.19; H, 8.40. C₃₀H₄₀Ge ber.: C, 75.90; H, 8.47%.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Hexaorganodigermane

In einer 100 ml Quartztauchschachapparatur wurde die Lösung von 3,5 bis 10 mmol des Triorganohalogengerms und 10 mmol (1,9 g) IV in 100 ml Toluol bei tiefer Temperatur ca. 20 h mit dem Hochdruckbrenner bestrahlt. Durch Zugabe von 150 ml auf Reaktionstemperatur vorgekühltem Methanol ging das entstandene Salz VI in Lösung und das Digerman fiel aus. Dieses wurde über eine Argon-Fritte abgetrennt, mit kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur/ 10^{-2} Torr getrocknet.

Hexaneophyldigerman (XII)

Ansatz: 5,1 g (10 mmol) Trineophylchlorgerman, Belichtung bei Raumtemperatur, 22 h, Ausbeute: 0,6 g (13%), Schmp. 158–162°C; IR (KBr) (cm^{-1}), kein $\nu(\text{Ge-H})$ 1980, kein $\nu(\text{Ge-O})$ 875–926, kein $\nu(\text{Ge-Cl})$ 362–379; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ , ppm), 1,13 (s, 8 H, CH_2 , CH_3), 7,20 (s, 5 H, Ar-H); MS (70 eV, 355°C), $m/e = 473$ (100, $M^+/2$), 340 (5, $M^+/2 - \text{Neophyl}$), 207 (6, $M^+/2 - 2\text{Neophyl}$), 151 (25, Ph-Ge^+), 91 (33, Ph-CH_2^+); Gef.: C, 75,51; H 8,94. $\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{Ge}_2$ ber.: C, 76,30; H 8,32%.

Hexakis-(3,5-di-*t*-butylphenyl)digerman

Ansatz: 2,5 g (3,46 mmol) Tris-(3,5-di-*t*-butylphenyl)bromgerman [15c], Belichtung 20 h bei -60°C , Ausbeute: 1,3 g (58%) Hexakis-(3,5-di-*t*-butylphenyl)digerman, Schmp. 295°C (Zersetzung). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (δ , ppm), 1,02 (s, 18 H, Ar-*t*-Bu), 7,14 (s, 3 H, Ar-H); IR (KBr) (cm^{-1}), kein $\nu(\text{Ge-H})$ 2030, kein $\nu(\text{Ge-O})$ 875–926, kein $\nu(\text{Ge-Br})$ 380; MS (70 eV, 210°C), $m/e = 1281$ (35, M^+), 641 (100, $M^+/2$), 189 (58, *t*-Bu₂Ph⁺); Gef.: C, 73,65; H, 9,80. $\text{C}_{84}\text{H}_{126}\text{Ge}_2$ ber.: C, 78,75; H, 9,91%.

Hexamesityldigerman (XVI)

Ansatz: 4,6 g (10 mmol) Mes_3GeCl [15d], Belichtung 24 h bei -70°C , Ausbeute: 1,7 g (40%) $\text{Mes}_3\text{GeGeMes}_3$, Zersetzung: 142°C . $^1\text{H-NMR}$ (Toluol-*d*₈) (δ , ppm), 2,28 (s, 6 H, *o*-CH₃), 2,42 (s, 3 H, *p*-CH₃), 6,67 (s, 2 H, Ar-H); IR (KBr) (cm^{-1}), kein $\nu(\text{Ge-H})$ 2035, kein $\nu(\text{Ge-O})$ 875–926, kein $\nu(\text{Ge-Cl})$ 362–379; UV Toluol (c 2×10^{-3} mol l⁻¹, d 1 cm), $\lambda(1)_{\text{max}}$ 440, $\lambda(2)_{\text{max}} < 380$ nm; MS (70 eV, 210°C), $m/e = 430$ (5, $M^+/2$), 311 (62, $M^+/2 - \text{Mes}$), 192 (91, $M^+/2 - 2\text{Mes}$), 91 (100, Ph-CH_2^+); Gef.: C, 74,41; H, 7,74. $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{Ge}_2$ ber.: C, 75,44; H, 7,68%.

Hexakis-(2,6-dimethylphenyl)digerman

Ansatz: 4,3 g (10 mmol) Tris-(2,6-dimethylphenyl)chlorgerman, Darstellung analog XIII. Belichtung 25 h bei -60°C , Ausbeute: 1,8 g (46%) Hexakis-(2,6-dimethylphenyl)digerman, Zersetzung $> 100^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (Toluol-*d*₈) (δ , ppm), 2,32 (s, 6 H, Ar-CH₃), 6,82 (s, 3 H, Ar-H); IR (KBr) (cm^{-1}), kein $\nu(\text{Ge-H})$ 2050, kein $\nu(\text{Ge-O})$ 875–926, kein $\nu(\text{Ge-Cl})$ 362–379; UV (Toluol) (c 1×10^{-3} mol l⁻¹, d 1 cm), $\lambda(1)_{\text{max}}$ 440, $\lambda(2)_{\text{max}}$ 350 nm; MS (70 eV, 40°C), $m/e = 388$ (1, $M^+/2$), 298 (2, $M^+/2 - \text{Ph-C}$), 283 (3, $M^+/2 - \text{Xylyl}$), 178 (2, $M^+/2 - 2\text{Xylyl}$), 92 (97, Ph-CH_3^+), 91 (100, Ph-CH_2^+); Gef.: C, 74,41; H, 7,12. $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{Ge}_2$ ber.: C, 74,28; H, 7,01%.

Hexakis-(2,3,4,6-tetramethylphenyl)digerman (XIX)

Ansatz: 2,0 g (3,9 mmol) Tris-(2,3,4,6-tetramethylphenyl)chlorgerman, Darstel-

lung analog XIII, Belichtung 23 h bei -55°C , Ausbeute: 1.1 g (59%) XIX, Zersetzung $> 188^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8) (δ , ppm), 1.84 (s, 6 H, *o*- CH_3), 2.10 (s, 6 H, *m*- und *p*- CH_3), 6.44 (s, 1 H, Ar-H); IR (KBr) (cm^{-1}), kein $\nu(\text{Ge-H})$ 2030, kein $\nu(\text{Ge-O})$ 875–926, kein $\nu(\text{Ge-Cl})$ 362–379; UV (Toluol) ($c \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, d 1 mm), λ_{max} 300 nm; MS (70 eV, 100°C), $m/e = 473$ (54, $M^+/2 + 1\text{H}$), 340 (60, $M^+/2 - \text{Me}_2\text{Ph}$), 204 (95, $M^+/2 - 2\text{Me}_2\text{Ph}$), 134 (100, $\text{Me}_2\text{Ph} + 1\text{H}^+$); Gef.: C, 72.30; H, 8.70. $\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{Ge}_2$ ber.: C, 76.35; H 8.26%.

Hexakis-(pentamethylphenyl)digerman (XXI)

Ansatz: 2.0 g (3.6 mmol) Tris-(pentamethylphenyl)chlorgerman, Darstellung analog XIII, Belichtung 21 h bei -60°C , Ausbeute: 0.9 g (50%), Zersetzung $> 152^{\circ}\text{C}$, an XXI. $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8) (δ , ppm), 2.36 (s, Ar- CH_3); IR (KBr) (cm^{-1}), kein $\nu(\text{Ge-H})$ 2030, kein $\nu(\text{Ge-O})$ 875–926, kein $\nu(\text{Ge-Cl})$ 362–379; UV (Toluol) ($c \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, d 1 cm), λ_{max} 340 nm; MS (70 eV, 350°C), $m/e = 515$ (5, $M^+/2$), 372 (14, $M^+/2 - \text{C}_{10}\text{H}_{12}$), 367 (25, $M^+/2 - \text{C}_{11}\text{H}_{15}$), 220 (20, $M^+/2 - \text{C}_{22}\text{H}_{30}$), 148 (91, GeC_6H_2^+), 133 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}^+$); Gef.: C, 77.43; H, 8.64. $\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{Ge}_2$ ber.: C, 77.07; H, 8.82%.

Dank

Für die Unterstützung dieses Forschungsvorhabens sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) dankbar.

Literatur

- 1 A.F. El-Faragy und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 15.
- 2 K.-D. Schultz, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1978, Dissertation, Universität Dortmund 1982.
- 3 R. Vieler, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1983.
- 4 (a) A. Cahours und A. Riche, *Compt. Rend.*, 35 (1852) 91; (b) A. Cahours, *Liebigs Ann. Chem.*, 114 (1860) 227.
- 5 (a) A. Ladenburg, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 3 (1870) 353; (b) W.P. Neumann, E. Petersen und R. Sommer, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 622, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 599.
- 6 (a) H.-U. Buschhaus und W.P. Neumann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 74, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 59; (b) H.-U. Buschhaus, W.P. Neumann und Th. Apoussidis, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 1190; (c) A.F. El-Faragy, M. Lehnig und W.P. Neumann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2783.
- 7 K. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.*, 34 (1923) 659, *Angew. Chem.*, 61 (1949) 168.
- 8 H.D. Beckhaus und Ch. Rüchardt, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 417, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 429, und dort zitierte Literatur.
- 9 R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Piscioti und J. Dunoguès, *C.R.H. Acad. Sci. Sér. C*, 267 (1968) 322.
- 10 (a) W.P. Neumann, *Colloq. Int. C.N.R.S.*, 278 (1978) 321; (b) M. Ziebarth und W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, (1978) 1765.
- 11 W. Schlenk, J. Renning und G. Racky, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 44 (1911) 1178.
- 12 H. Gilman und G.E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5077.
- 13 J.D. Cotton, C.S. Cundy, D.H. Harris, A. Hudson, M.F. Lappert und P.W. Lednor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 651.
- 14 A.G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst und R.K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 191.
- 15 (a) P.J. Krusic und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3938; (b) S.W. Bennett, C. Eaborn, A. Hudson, H.A. Hussain und R.A. Jackson, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) P36; (c) H. Sakurai, H. Umino und H. Sugiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6837; (d) H. Sakurai, K. Mochida und M. Kira, *J. Organomet. Chem.*, 124 (1977) 235.

- 16 W.P. Neumann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 30 (1982) 190.
- 17 W.P. Neumann und K.-D. Schultz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 43.
- 18 R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 11, und dort zitierte Literatur.
- 19 S.W. Bennett, C. Eaborn, R.A. Jackson, R. Pearce, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 59.
- 20 H. Sakurai und A. Hosomi, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1709.
- 21 E.W. Turnblom, R.J. Boettcher und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1766.
- 22 Inzwischen wurden solche auch an anderen Beispielen klar identifiziert: M. Kira und H. Sakurai, *Chem. Lett.*, (1981) 927.
- 23 E. Wallis, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1980.
- 24 M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, P.I. Riley, P. Rivière und M. Rivière-Baudet, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 5.
- 25 H. Lankamp, W.T. Nauta und C. McLean, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 249.
- 26 Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Marsmann, Paderborn, für diese Messung und Diskussion.
- 27 Einzelheiten der ESR- und UV-Spektroskopie werden in der nachfolgenden Arbeit dieser Reihe berichtet. Siehe hierzu auch [2,3,23].
- 28 R. Walsh, University of Reading, Privatmitteilung Sept. 1980.
- 29 P. Rivière und J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 4039.
- 30 A.S. Kana'an, *J. Chem. Thermodyn.*, 6 (1974) 191.
- 31 M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, P. Rivière und M. Rivière-Baudet, *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) C9.
- 32 D.D. Perrin, W.L.F. Armarego und D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Sec. Ed. 1980.
- 33 R.J. Boettcher, D. Gust und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7157.