

Ringsubstituierte [1]Titanocenophane

Nikolaos Klouras und Hartmut Köpf*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

(Eingegangen 27. Oktober 1980. Angenommen 3. November 1980)

Ring-Substituted [1]Titanocenophanes

The ring-substituted bis(cyclopentadienyl)silanes $Me_2Si(C_5H_5)$ (MeC_5H_4) (**1a**) and $Me_2Si(MeC_5H_4)_2$ (**2a**) could be prepared by the reactions of Me_2SiCl_2 with C_5H_5Na and MeC_5H_4Na or only with MeC_5H_4Na , respectively. Metallation of **1a** or **2a** with *n*-BuLi and following reaction with $TiCl_4$ led to the first ring-substituted [1]titanocenophanes, $Me_2Si(C_5H_4)(MeC_5H_3)TiCl_2$ (**1b**) or $Me_2Si(MeC_5H_3)_2TiCl_2$ (**2b**), respectively. On reaction with NaI, **1b** yielded $Me_2Si(C_5H_4)(MeC_5H_3)TiI_2$ (**1c**). Structural assignments of the compounds could be made on the basis of their 1H NMR spectra.

(Keywords: 1,1'-Dimethylsilylene-2,2'-dimethyltitanocene dichloride; 1,1'-Dimethylsilylene-2-methyltitanocene dichloride; Ring-substituted cyclopentadienyl complexes; [1]Titanocenophanes)

Einleitung

Kürzlich haben wir über die Darstellung Kohlenstoff-, Silicium- und Germanium-verbrückter [1]Metallophenane der allgemeinen Formel



($R = R' = Me, Et$ oder $R = Me, R' = H$; $E = C, Si, Ge$; $M = Ti, Zr, Hf$; $X = F, Cl, Br, I$) berichtet¹⁻³. Andererseits sind auch eine Reihe unverbrückter, am Cyclopentadienyl-Ring substituierter Metallophen-Komplexe



und



bekannt⁴.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die ersten [1]Titanocenophan-dihalogenide mit einem weiteren Substituenten *R* am Cyclopentadienyl-Ring zu synthetisieren.

Während sich Ferrocenophane ebenso wie Ferrocen selbst mit elektrophilen Reagenzien direkt am Ring substituieren lassen⁵, muß zur Synthese von ringsubstituierten Titanocen-Komplexen von bereits substituierten Cyclopentadienen ausgegangen werden, die nach Metallierung in den Metallkomplex übergeführt werden, z. B.:



Einen analogen Weg haben wir in der vorliegenden Arbeit zur Darstellung ringsubstituierter [1]Titanocenophan-dihalogenide beschrieben.

Experimenteller Teil

Alle Operationen bis auf die Aufarbeitung der Endprodukte wurden unter strengem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen wurden ausgeheizt und mit nachgereinigtem Argon gespült. Die Entfernung von Sauerstoffspuren im Argon erfolgte durch einen ca. 140 °C heißen BTS-Katalysator, vorhandene Feuchtigkeit wurde durch Calciumchlorid, Silicagel und Phosphorperoxid beseitigt. Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop (Reichert Thermovar) bestimmt. ¹H-NMR-Spektren wurden bei 60 MHz an gesättigten Lösungen in CDCl₃ gegen CHCl₃ als inneren Standard gemessen (Varian EM-360); angegebene Werte sind auf den Standard SiMe₄ [τ = 10] umgerechnet. Zur massenspektroskopischen Bestimmung (Varian MAT 311A) der Molmassen wurde der intensivste Peak des Isotopenmusters des Moleküls herangezogen. Elementaranalysen wurden in den Analytischen Laboratorien, 5270 Gummersbach 1 Elbach (Prof. Dipl.-Ing. Dr. H. Malissa und G. Reuter), durchgeführt.

1. Methylcyclopentadienylnatrium

Zu 1,2 g (50 mmol) Natriumhydrid (+20% Paraffinöl) in 80 ml *THF* werden bei 20 °C unter Rühren 4,2 g (52,4 mmol) durch Cracken des Dimeren frisch hergestelltes Methylcyclopentadien zugetropft. Unter Schaumbildung, Gasentwicklung und Selbsterwärmung kommt die Reaktion innerhalb weniger min in Gang. Die Reaktionsmischung wird noch 1 h bei 20 °C gerührt, bis alles NaH verbraucht ist; es entsteht eine klare rosafarbene Lösung, die anschließend zur Darstellung von **1a** verwendet wird.

2. Dimethyl(cyclopentadienyl)chlorsilan

Zu 9,3 g Cyclopentadienylnatrium (106 mmol) in 130 ml Petrolether (*PE*) und 20 ml *THF* werden bei 20 °C 25,6 ml (212 mmol) Dimethyldichlorsilan in einem Guß zugegeben. Unter leichter Selbsterwärmung entsteht eine zitronen-

gelbe Suspension, die 2 h gerührt wird. Der Niederschlag wird nach Absetzenlassen in einer D2-Fritte abgetrennt. Einengen auf ca. 30 ml und Destillieren des Rohprodukts bei 46–51°C/15 Torr liefert 7,2 g Produkt (42,8% Ausbeute) als farblose, klare Flüssigkeit.

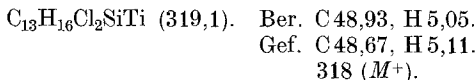
3. *Dimethyl(cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl)silan (1 a)*

Eine Lösung von 5,2 g (32,8 mmol) Dimethyl(cyclopentadienyl)chlorsilan in 50 ml *PE* wird bei 20°C unter Rühren zu einer frisch hergestellten Lösung von 50 mmol Methylcyclopentadienylnatrium in 80 ml *THF* innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktion setzt sofort ein, und die Mischung kommt durch Selbsterwärmung zu schwachem Sieden, während die Farbe der Suspension sich nach Dunkelgelb verändert. Nach 1 h Rühren werden zum Absetzen des gebildeten NaCl 200 ml *PE* zugegeben. In einer D2-Fritte trennt man den weißen Niederschlag ab und wäscht ihn zweimal mit je 50 ml *PE*. Die vereinigten, hellbraunen Filtrate werden i. V. auf ca. 30 ml eingengt. Man destilliert das etwas ölige Konzentrat über eine Mikrodestille und erhält bei 66–68°C/5 Torr 2,3 g (34,7% Ausbeute) **1 a** als hellgelbe, klare Flüssigkeit.

4. *Si,Si-Dimethyl-1,1'-silandiyl(cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl)-titan(IV)dichlorid (1 b)*

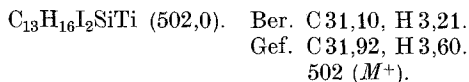
Zu einer 20 mmol *n*-Butyllithium in 25 ml *PE* enthaltenden Lösung werden bei 0°C unter Rühren 2 g **1 a** in 25 ml *PE* zugetropft. Es entsteht sofort unter Gasentwicklung ein in *PE* schwerlösliches, weißflockiges, voluminöses Produkt, das nach der Zugabe von **1 a** noch 20 min bei 20°C gerührt wird.

Zu der erhaltenen Suspension werden bei 0°C 80 ml *THF* zugegeben, wobei eine klare, farblose Lösung entsteht. Zu dieser Lösung tropft man bei 0°C 1,1 ml (9,9 mmol) TiCl₄ in 20 ml *PE*, wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches nach Schwarz verändert. Nach 2 h Rühren bei 40–50°C erhält man eine rote Suspension. Abziehen der Lösungsmittel i. V. bis zur Trockene, Extraktion bei 20°C mit 600 ml Toluol und mehrfaches Filtrieren an der Luft ergibt eine hellrote Lösung, die bis zur Sättigung eingengt wird. Nach 5 min Rückflußkochen wird diese Toluollösung heiß durch ein Faltenfilter gegossen. Stehenlassen des Filtrats bei 0°C bis zur ausreichenden Produktabscheidung und scharfes Abnutschen ergibt 0,3 g (9,5% Ausbeute) **1 b** als dunkelrotes Kristallpulver. Die Substanz schmilzt reversibel ohne Zersetzung bei 199–201°C.



5. *Si,Si-Dimethyl-1,1'-silandiyl(cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl)-titan(IV)diiodid (1 c)*

0,11 g (0,35 mmol) **1 b** in 5 ml CDCl₃ werden mit 0,12 g (0,80 mmol) Natriumjodid versetzt, 15 h bei 20°C gerührt und die dunkelviolette Lösung mit 5 ml Toluol und 10 ml *PE* verdünnt, wobei NaCl und überschüssiges NaI ausfallen. Nach Filtrieren und Abziehen der Lösungsmittel i. V. bis zur Trockene wird der feste Rückstand in wenig *PE* aufgenommen und scharf abgenutscht. 0,15 g (85,7% Ausbeute) **1 c** werden in Form schwarzer, glänzender Kristalle isoliert, die scharf und reversibel bei 187–190°C schmelzen.

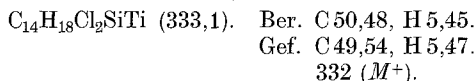


6. *Dimethylbis(methylcyclopentadienyl)silan (2a)*

Aus 5,2 g (216,7 mmol) Natriumhydrid und 17,5 g (218,5 mmol) Methylcyclopentadien wird in 350 ml *THF* wie unter 1. Methylcyclopentadienylnatrium bereitet. Dazu tropft man innerhalb von 45 min eine Lösung von 10 ml (82,8 mmol) Dimethyldichlorsilan in 30 ml *PE*, wobei es zu einer exothermen Reaktion kommt. Es wird bis zum Abkühlen gerührt. Danach wird die Reaktionssuspension mit 500 ml *PE* verdünnt und der Niederschlag abgefrittet. Das gelbbraune Filtrat wird eingengt und die zurückbleibende ölige braune Flüssigkeit bei 82–84°C/10 Torr destilliert. Man erhält 3,1 g (17,3% Ausbeute) **2a** als klare, zitronengelbe, eigenartig riechende Flüssigkeit.

7. *Si,Si-Dimethyl-1,1'-silandiylbis(methylcyclopentadienyl)titan(IV)dichlorid (2b)*

2,9 g (13,4 mmol) **2a** werden mit der entsprechenden Menge *n*-Butyllithium wie unter 4. lithiiert, wobei sich unter den gleichen Erscheinungen ein weißer Niederschlag bildet. Durch Zugabe von 100 ml *THF* entsteht eine klare Lösung, die bei 0°C mit 1,5 ml (13,4 mmol) TiCl_4 in 30 ml *PE* versetzt wird. Die Reaktion verläuft wie unter 4.; die Aufarbeitung des Rohprodukts wird ebenso durchgeführt. Es werden 0,25 g (5,6% Ausbeute) **2b** als rotbraune, flockige Nadeln isoliert, die einen reversiblen Schmelzbereich von 196–210°C zeigen.



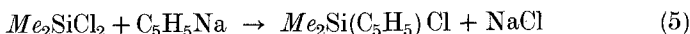
Ergebnisse und Diskussion

Methylcyclopentadienylnatrium läßt sich in glatter Umsetzung gemäß



herstellen, wobei jedoch die Art des Lösungsmittels eine Rolle spielt. So wird in *THF* die Reaktion durch Zutropfen von ca. 1 ml MeC_5H_5 eingeleitet und verläuft heftig, während sie in *PE* gar nicht oder nur zögernd in Gang kommt. Bewährt hat sich ein *PE-THF*-Gemisch 3 : 2 (*v/v*), in dem die Reaktion nach beendeter MeC_5H_5 -Zugabe anspringt und zügig verläuft. $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Na}$ wurde nicht isoliert, sondern direkt weiter umgesetzt.

Dimethyl(cyclopentadienyl)chlorsilan^{6,7} bildet sich in *PE-THF* mit überschüssigem Me_2SiCl_2 bei Raumtemperatur gemäß

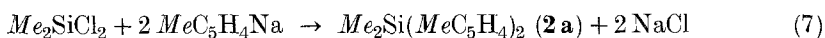


und läßt sich durch Vakuumdestillation des Rohprodukts in 43% Ausbeute als farblose, klare Flüssigkeit gewinnen.

Dimethyl(cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl)silan (**1a**) bildet sich in 35% Ausbeute als hellgelbe, klare Flüssigkeit in exothermer Reaktion gemäß

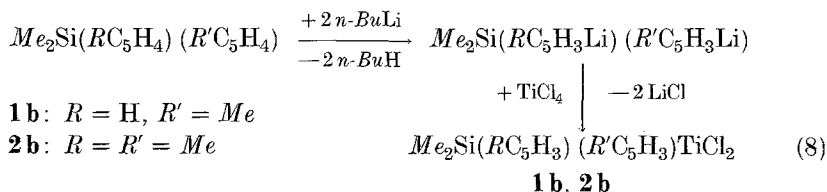


Dimethylbis(methylcyclopentadienyl)silan (**2a**) kann nach



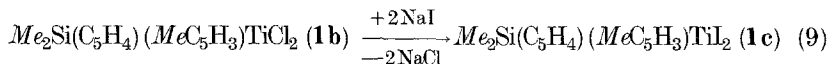
in 17% Ausbeute gewonnen werden. Es stellt eine hochsiedende, klare, zitronengelbe und eigenartig riechende Flüssigkeit dar.

Si,Si-Dimethyl-1,1'-silandiyl(cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl)titan(IV)dichlorid (**1b**) entsteht gemäß Rk. (8)



in 10% Ausbeute als dunkelrotes, luftstabiles Kristallpulver.

Si,Si-Dimethyl-1,1'-silandiyl(cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl)titan(IV)dijodid (**1c**) läßt sich in $CDCl_3$ (zur besseren 1H -NMR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs) durch Austauschreaktion aus **1b** mit überschüssigem NaI gemäß



in guter Ausbeute (86%) in Form schwarzer, luftstabiler, glänzender Kristalle erhalten.

Si,Si-Dimethyl-1,1'-silandiylbis(methylcyclopentadienyl)titan(IV)-dichlorid (**2b**) fällt nach Rk. (8) rotbraun kristallin in etwa 6% Ausbeute an. Die flockige, luftstabile Verbindung zeigt einen Schmelzbereich von 196—210°C, während **1b** und **1c** scharf bei 199—201°C bzw. 187—190°C schmelzen. Im Gegensatz dazu besitzen die unsubstituierten [1]Titanocenophandihalogenide im allgemeinen keine reversiblen Schmelzpunkte, sondern zersetzen sich im gleichen Temperaturbereich.

Einzelheiten der Umsetzungen finden sich im experimentellen Teil. Die 1H -NMR-Spektren der Methyl-cyclopentadienyl-silane sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale einiger Methyl-cyclopentadienylsilane

Verbindung	Lösungsmittel	Cyclopentadienyl-Protonen (τ)	Ring-Methyl-Protonen (τ)	Si-Methyl-Protonen (τ)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	CCl_4	3,17 t, 3,53 m, 6,65 k, 7,10 m (10 H)	—	9,47 s, 9,68 s, 10,01 s (6 H)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}$	CDCl_3	2,89 t, 3,25 k, 6,32 k, 6,82 m (5 H)	—	9,42 s, 9,72 s (6 H)
$\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_5$	CDCl_3	3,25 t, 3,51 k, 6,73 k, 7,08 m (5 H)	—	9,95 s, 10,12 s (9 H)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{MeC}_5\text{H}_4)$	CCl_4	3,39 t, 3,73 k, 4,06 k, 6,97 k, 7,28 m (9 H)	8,15 as (3 H)	10,01 as, 10,37 as (6 H)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2$	CCl_4	3,45 t, 3,72 k, 3,96 k, 6,94 k, 7,42 m (8 H)	8,03 as (6 H)	10,05 as, 10,31 as (6 H)

Dabei bedeuten: t = Scheintriplett, k = Koaleszenzsignal, s = Singulett, as = aufgespaltenes Singulett, m = Multipllett.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der methylsubstituierten [1]Titanocenophane **1b**, **1c** und **2b**

Bei ringsubstituierten Metallocenen ist zu erwarten, daß durch die Einführung eines Substituenten in den C_5H_5 -Ring die chemische bzw. magnetische Gleichwertigkeit der verbleibenden vier Cyclopentadienyl-Protonen im Sinne eines AA'BB'-Kopplungssystems aufgehoben wird.

Ringsubstituierte Metallocene^{3, 8} des Typs $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{MX}_2$ zeigen dementsprechend für die C_5H_4 -Protonen ein symmetrisches Multipllett bzw. zwei tripletartige Multipletts, wobei die Verschiebungsdifferenz zwischen den A- und B-Ringprotonen kleiner ist als bei den Metallocenophanen $\text{R}_2\text{E}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{MX}_2$ (s. u.), so daß man von AA'BB'-Signalmustern sprechen kann.

Zu der Verschiebungsdifferenz leistet möglicherweise der Einfluß der Substitution den kleineren Beitrag, während die Abwinkelung der Cyclopentadienyl-Ringe in Analogie zu den Verhältnissen bei substituierten Ferrocenen^{8, 9} stärker verantwortlich ist.

Aus der — im Vergleich zu Metallocenophanen — kleinen Verschiebungsdifferenz der Ringprotonen kann man schließen, daß der Einfluß der Ringsubstitution auf die Schrägstellung der Ringe relativ gering ist. Bei den durch ein einziges Brückenatom E verklammerten

[1]Metallocenophanen ist die Schrägstellung der Ringliganden ausgeprägter, so daß bei diesen Verbindungen, wie z. B. $Me_2Si(C_5H_4)_2TiCl_2$ (Abb. 1), für die acht paarweise magnetisch gleichwertigen Cyclopentadienyl-Protonen zwei triplettartige Multipletts vom AA'XX'-Kopplungstyp mit größerer Verschiebungsdifferenz auftreten^{1-3, 8}.

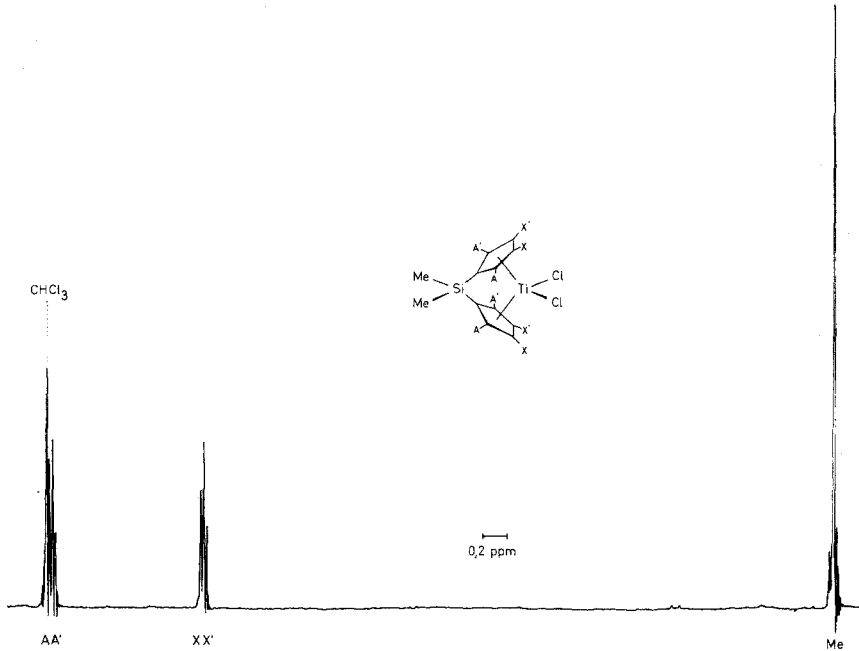


Abb. 1. 1H -NMR-Spektrum von $Me_2Si(C_5H_4)_2TiCl_2$ und Strukturmodell der Verbindung

Für die Substanz **1b** sind zwei Strukturen denkbar [Abb. 3 (a) und (b)], je nach Stellung der Methylgruppe im Ring. Im Falle (a) (3-Stellung) erwartet man für die Protonen des substituierten Ringes ein ABX-Signalmuster, während im Falle (b) (2-Stellung) ein AXY-System auftreten sollte. Für beide Strukturen ist für die Teilspektren dieser Protonen ein Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1 zu erwarten.

Der unsubstituierte Ring sollte dagegen im Falle (a) und im Falle (b) ein ABXY-Signalmuster zeigen.

Nach diesen Überlegungen kann man durch Spektrenvergleich die Cyclopentadienyl-Signale zuordnen und das Strukturproblem für die Substanz **1b** lösen. Auf Grund der Lage und des multiplettartigen



Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{MeC}_5\text{H}_3)\text{TiCl}_2$ (**1 b**),
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{MeC}_5\text{H}_3)\text{TiI}_2$ (**1 c**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MeC}_5\text{H}_3)_2\text{TiCl}_2$ (**2 b**)

Aussehens der Signale a und c (Abb. 2, **1b**) kann man sie den AB- und XY-Protonen des nichtsubstituierten Ringes zuordnen (ABXY-System). Vergleicht man die Spektren von **1b** und **2b**, so erkennt man, daß die Resonanzen b, d und f den drei Protonen A, X bzw. Y des

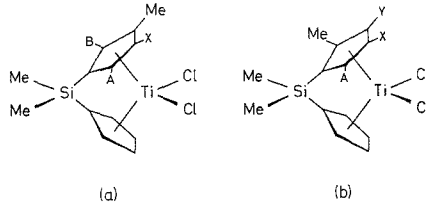


Abb. 3. Mögliche Strukturen für $Me_2Si(C_5H_4)(MeC_5H_3)TiCl_2$ (**1b**)

Tabelle 2. 1H -NMR-Spektren von [1]Metalloenophanen (in $CDCl_3$ + ca. 1% $CHCl_3$ als Bezugssignal)

Verbindung	Cyclopentadienyl-Protonen (τ)	Ring-Methyl-Protonen (τ)	Si-Methyl-Protonen (τ)
1b	2,81 m (2 H), 3,06 t (1 H), 4,06 m (2 H), 4,22 t (1 H), 4,56 t (1 H)	7,60 s (3 H)	9,24 s, 9,30 s (6 H)
1c	2,03 m (2 H), 2,30 t (1 H), 4,01 m (2 H), 4,10 m (1 H), 4,23 t (2 H)	7,11 s (3 H)	9,33 s, 9,53 s (6 H)
2b	3,28 t (2 H), 4,01 t (2 H), 4,58 t (2 H)	7,55 s (6 H)	9,24 s, 9,34 s (6 H)
$Me_2Si(C_5H_4)_2TiCl_2$	2,75 t (4 H), 4,13 t (4 H)		9,18 s (6 H)

substituierten Ringes zuzuordnen sind. Die Zuordnung der zur Me_2Si -Brücke α -ständigen Ringprotonen zum Tieffeld-Signal (vgl. AA'-Teilspektrum in Abb. 1) in [1]Titanocenophanen fußt dabei auf den Ergebnissen an $Me_2Si(C_5H_4)_2TiS_5^1$. Für diese Interpretation sprechen nicht nur das Aussehen und die Lage der einzelnen Signale, sondern auch das gefundene Intensitätsverhältnis $a : b : c : d : f = 2 : 1 : 2 : 1 : 1$.

Da für die Protonen des substituierten Ringes ein AXY-Signalmuster auftritt, läßt sich für **1b** auf das Vorliegen der Struktur (b) in Abb. 3 schließen. Zur Bestätigung dieser Interpretation wurde $Me_2Si(C_5H_4)(MeC_5H_3)TiCl_2$ (**1c**) hergestellt und sein 1H -NMR-Spek-

trum aufgenommen. Wie schon berichtet^{2,8}, hängt bei [1]Metallo-
cenophan-dihalogeniden [z. B. $Me_2Si(C_5H_4)_2TiX_2$, $X = F, Cl, Br, I$] die
Verschiebungsdifferenz $\Delta\tau$ zwischen AA' - und XX' -Ringprotonen vom
Substituenten X ab, in der Weise, daß das AA' -Teilspektrum (s. Abb. 1)
sich zu tieferem Feld verschiebt, wenn man von F zu I übergeht. Das
 XX' -Signal zeigt dagegen in allen Fällen ($X = F, Cl, Br, I$) ungefähr
den gleichen τ -Wert. In völliger Analogie zu diesen Beobachtungen

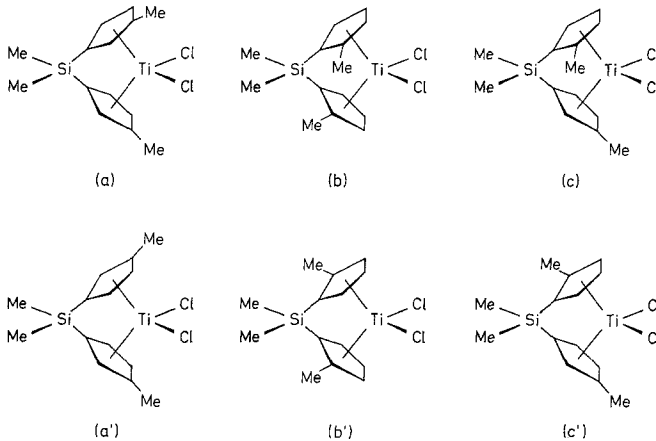


Abb. 4. Mögliche Strukturen für $Me_2Si(MeC_5H_3)_2TiCl_2$ (**2b**)

verschiebt sich beim Jodid **1c** das AB-System des nichtsubstituierten
Ringes und das A-Signal des substituierten Ringes zum tieferen Feld,
während das XY-Multipllett bzw. die X- und Y-Einzelsignale der
beiden Ringe ihre Lage wenig ändern.

Für das $Me_2Si(MeC_5H_3)_2TiCl_2$ (**2b**) kommen zunächst sechs
konstitutionell verschiedene Strukturen in Frage (Abb. 4). Die Struk-
turen (c, c') kann man von vornherein ausschließen, da in diesem Fall
zwei Methyl-Signale für die Ring-Methyl-Gruppen auftreten sollten.

Aus ähnlichen Überlegungen wie bei der Verbindung **1b** erwartet
man für die Strukturen (a, a') ABX-Systeme, für die Strukturen (b, b')
dagegen AXY-Signalmuster, wie es tatsächlich im 1H -NMR-Spektrum
von **2b** (Abb. 2) auftritt. Aus der Aufspaltung des Signals der Me_2Si -
Gruppe in zwei gleich intensive Singulets (vgl. Abb. 1 und 2) kann auf
das Vorliegen von (b) entsprechend C_s -Symmetrie geschlossen werden.

Tabelle 2 bringt die Werte der 1H -NMR-Spektren der Verbindungen
1b, **1c**, **2b** und zum Vergleich von $Me_2Si(C_5H_4)_2TiCl_2$.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und der Technischen Universität Berlin für die Förderung der Arbeit im Rahmen eines Forschungsprojektschwerpunkts.

Literatur

- ¹ Köpf, H., Kahl, W., J. Organometal. Chem. **64**, C37 (1974).
- ² Köpf, H., Klouras, N., Chemiedozenten-Tagung Regensburg, Referateband, B 60 (1976).
- ³ Köpf-Maier, P., Kahl, W., Klouras, N., Hermann, G., Köpf, H., Eur. J. Med. Chem., im Druck.
- ⁴ Vgl. U. Thewalt in Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 40, Teil 2. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1980.
- ⁵ Barr, T. H., Bolton, E. S., Lentzner, H. L., Watts, W. E., Tetrahedron **25**, 5245 (1969).
- ⁶ Frisch, K., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6050 (1953).
- ⁷ Shaaf, R., Kan, R., Lenk, C., Deck, E., J. Org. Chem. **25**, 1968 (1960).
- ⁸ Klouras, N., Dissertation, Techn. Univ. Berlin (1977).
- ⁹ Watts, W. E., Organometal. Chem. Rev. **2**, 231 (1967).
- ¹⁰ Lentzner, H. L., Watts, W. E., Tetrahedron **27**, 4343 (1971).