N-Trimethylgermyl-triorganophosphinimine

N-Trimethylgermyl Triorganophosphine Imines

WERNER WOLFSBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **32b**, 152–156 [1977]; eingegangen am 25. November 1976)

N-Germlyl Phosphine Imines, Staudinger Reaction, NMR

A series of N-trimethylgermyl triorganophosphine imines have been prepared by three different routes, (1) from tertiary phosphines and trimethylgermyl azide, (2) from triorganophosphine imines and trimethylgermyl chloride and (3) by methylation of N-trichlorogermlyl phosphine imines. With one exception all phosphine imines react with trimethylaluminium to yield 1/1-adducts. The new compounds were characterized by elemental analyses, molecular weight determinations, IR and ^1H and ^{31}P NMR spectra.

Obwohl die klassische Staudinger-Reaktion^{1, 2} zur Darstellung von Phosphinimininen aus Aziden durch die erfolgreiche Synthese der Triorganoelement-(IV b)azide³, $\text{R}_3\text{M}-\text{N}_3$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), eine erhebliche Erweiterung⁴ in ihrer Anwendungsbreite erfuhr (Gl. (1)), und auch die von BIRKOFER *et al.*⁵ leicht zugänglich gemachten Phosphinimine, R_3PNH , einen einfachen Weg zu N-substituierten Derivaten eröffneten^{6–10} (Gl. (2)), sind bis heute erst sechs Beispiele von perorganylsubstituierten N-Germlyl-phosphinimininen (**1**^{6, 11}, **2**^{6, 11}, **3**¹², **4**^{6, 7} und **12**¹³) bekannt und charakterisiert. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für solche Verbindungen, die aber nur in einem einzigen Fall, nämlich zur Herstellung von **12**, erprobt wurde¹³, scheint der Weg über Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{P}-\text{N}(\text{Li})-\text{GeR}_3'$ zu sein (Gl. (3)). Darüber hinaus werden in der Literatur noch eine größere Zahl von Phosphinimininen beschrieben, die am Germanium- oder am Phosphoratom funktionelle Gruppen tragen^{11, 13–15}.

1 $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$

2 $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$

3 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. WOLFSBERGER, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg.

4 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$,

7 $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}' = \text{CH}_3$.

Im Rahmen unserer ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen¹⁶ an N-substituierten Phosphinimininen benötigten wir nun eine möglichst lückenlose homologe Reihe von N-Trimethylgermylderivaten, über deren Darstellung und einige ihrer Eigenschaften hier berichtet werden soll.

Darstellung

Zur Darstellung der gewünschten Verbindungen wurden drei Synthesewege eingeschlagen. Als einfachste Methode erwies sich die Staudinger-Reaktion (Gl. (1)), die sehr rasch und in guten Ausbeuten zum Ziel führt. Da Azide in ihrer Handhabung einige Vorsicht erfordern, wird bei der Herstellung von großen Mengen eines Phosphinimins aber der Umweg über R_3PNH vorzuziehen sein (Gl. (2)), auch wenn mit diesem Verfahren ein größerer Zeitaufwand und etwas geringere Ausbeuten in Kauf zu nehmen sind. Ein anderer Zugang bietet sich in der

Entsilylierung von N-Silyl-phosphinimininen mittels GeCl_4 und der anschließenden Methylierung im Sinne der Gl. (4) an.

Als Mehrstufenprozeß bedingt auch dieser zu guten Ausbeuten führende Weg einen nicht unerheblichen Zeitaufwand.

Im einzelnen wurden nach einer oder mehreren der oben skizzierten Methoden folgende N-Trimethylgermyl-triorganophosphinimine,

dargestellt.

Chemische und physikalische Eigenschaften

Phosphinimine sind als Verbindungen mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom befähigt, mit Lewissäuren Addukte zu bilden^{17–20}. Diese Eigenschaft ist bei **5–12** so ausgeprägt, daß sie aus Aluminiumtrimethylätherat den komplex gebundenen Äther spontan verdrängen unter Entstehung der 1/1-Verbindungen **5a–12a** (Gl. (5)).

Tab. I. Einige ausgewählte IR-Banden der Verbindungen **5–13** und **5a–12a**.

Nr.	$\delta\text{CH}_3(\text{Ge})$	$\nu\text{P}=\text{N}$	Nr.	$\delta\text{CH}_3(\text{Ge})$	$\delta\text{CH}_3(\text{Al})$	$\nu\text{P}=\text{N}$
5	1233	1206	5a	1256	1181	1060
				1246		1032
6	1244	1288	6a	1253		1040
	1230	1270		1241	1178	1014
7	1233	1204	7a	1245	1186	1046
				1239	1173	
8	1246	1270	8a	?	1182	1028
	1234				1176	
9	1236	1208	9a	1253		1043
				1240	1177	
10	1234	1212	10a	1258	1178	1057
				1244		
11	1235	1254	11a	1255	1178	1044
				1242		
12	1233	1257	12a	1256	1184	1030
				1243		1014
13	1235	1304				

^a Die Intensität aller aufgeführten Banden ist stark bis sehr stark.

Tab. II. Chemische Verschiebungen δP , $\delta\text{CH}_3(\text{Ge})$ und $\delta\text{CH}_3(\text{Al})$ der Verbindungen **5–13** und **5a–12a**.

Nr.	δP	$\delta\text{CH}_3(\text{Ge})$	Nr.	δP	$\delta\text{CH}_3(\text{Ge})$	$\delta\text{CH}_3(\text{Al})$
5	—13,2	—0,15	5a	—45,2	—0,46	+0,93
6	—26,3	—0,18	6a	—59,0	—0,52	+0,92
7	—13,8	—0,16	7a	—46,1	—0,47	+0,97
8	—9,0	—0,16	8a	—44,6	—0,50	+0,94
9	—2,3	—0,09	9a	—30,2	—0,19	+1,16
10	+0,2	—0,17	10a	—30,8	—0,31	+0,93
11	—17,3	—0,19	11a	—48,4	—0,50	+0,93
12	—27,7	—0,16	12a	—59,8	—0,58	+0,87
13	—32,0	—0,20				

^a ^1H -NMR-Spektren in CH_2Cl_2 mit TMS als innerem Standard; ^{31}P -NMR-Spektren in C_6D_6 mit 85-proz. H_3PO_4 als äußerem Standard; die Werte δ der chemischen Verschiebung sind in ppm angegeben; negative Vorzeichen bedeuten niedere Feldstärken, bezogen auf den Standard.

Lediglich bei der Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{N}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ **13** mit $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ findet keine Reaktion statt. Für deren Ausbleiben dürfte jedoch nicht die ungenügende Basizität von **13** als vielmehr die sterische Abschirmung des Stickstoffatoms durch die drei phosphorständigen *tert*-Butylgruppen verantwortlich sein, zumal auch mit ätherfreiem $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ kein Addukt nachzuweisen ist (!).

Die Verbindungen **5–13** und **5a–12a** sind farblose, hydrolyse- und sauerstoffempfindliche (**5a–12a**) Substanzen, die aber in einer Inertgasatmosphäre sehr gut haltbar sind. Sie besitzen mit zwei Ausnahmen einen definierten Schmelzpunkt und lassen sich alle im Vakuum ohne Zersetzung destillieren (Tab. VI). In aprotischen Solventien sind sie gut löslich und liegen in Benzol nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen monomer vor (Tab. VI).

Tab. III. Chemische Verschiebungen $\delta\text{CH}_3(\text{P})$, $\delta\text{CH}_3(\text{CP})$ und Kopplungskonstanten $J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$ und $J(^1\text{HCC}^{31}\text{P})$ der Verbindungen **10–13** und **10a–12a**^a.

Nr.	$\delta\text{CH}_3(\text{P})$	$\delta\text{CH}_3(\text{CP})$	$J(^1\text{HC}^{31}\text{P})$	$J(^1\text{HCC}^{31}\text{P})$
10	—1,58		12,45	
10a	—1,87		12,7	
11	—1,27	—1,08	11,25	14,5
11a	—1,62	—1,17	11,6	15,6
12	—1,16	—1,14	10,2	13,3
12a	—1,84	—1,15	11,4	14,2
13		—1,27		12,3

^a Kopplungskonstanten J in Hz.

Die IR- und NMR-Spektren sind in Einklang mit der geforderten Zusammensetzung und Struktur der

Verbindungen (Tabn. I, II und III). Kennzeichnend für **5–13** ist die sehr intensive $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung, die bei der Adduktbildung mit $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ zu **5a–12a** eine langwellige Verschiebung um 150 bis 250 cm^{-1} erfährt, wobei gleichzeitig die charakteristischen Schwingungen der $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ -Einheit auftreten. Die Beanspruchung des freien Elektronenpaares und damit die Veränderung der Elektronenverteilung in **5–12** durch $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ äußert sich in den NMR-Spektren in einer Tieffeldverschiebung sämtlicher Signale und in einer geringfügigen Zunahme der Kopplungskonstanten. Bemerkenswert ist, daß die bei den N-Silyl-phosphinimininen¹⁶ stets auftretende Fernkopplung $J(^1\text{HCMN}^{31}\text{P})$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) bei den N-Germyl-phosphinimininen nur bei **13** (0,65 Hz) aufzufinden ist.

Experimentelles

a) *Allgemeines*: Siehe l. c.²¹.

b) *Ausgangsmaterialien*

$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ ²², $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$ ²³, LiCH_3 ²⁴, GeCl_4 ²⁵, R_3P ^{26–28}, R_3PNH ^{29,5} und $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeCl}_3$ ¹⁴ wurden nach Literaturangaben hergestellt. $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurde durch Umsetzung von käuflichem $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ mit Äther erhalten.

c) *Darstellung der Verbindungen 5–13 nach der Staudinger-Reaktion*

In einem 50-ml-Zweihalskolben mit Rührstab, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde das jeweilige Phosphin zusammen mit 1 g $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$ langsam hochgeheizt, bis eine zügige Stickstoffentwicklung eintrat. Nun wurde das restliche $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$ innerhalb von 30 Min. zugeotropft, wobei die Reaktionstemperaturen zwischen 85 °C

Tab. IV. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Verbindungen **1, 2** und **5–13**.

Komponente 1			Komponente 2			Ausbeute			
Formel	g	mMol	Formel	g	mMol	Nr.	g	mMol	%
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$	8,07	50,4	$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	8,50	53,2	5	13,4	45,9	91
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$	8,07	50,4	$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	8,50	53,2	6	12,9	44,2	88
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$	9,75	48,2	$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	7,92	49,6	7	15,2	45,5	94
$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$	9,75	48,2	$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	7,92	49,6	8	14,1	42,2	88
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	9,00	39,8	$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	6,59	41,3	9	12,3	31,0	78
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P}$	4,22	30,5	$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	5,85	36,8	10	7,14	26,5	87
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}](\text{CH}_3)_2\text{P}$	3,47	29,4	$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	5,43	34,0	11	6,07	24,3	83
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{CH}_3\text{P}$	6,78	42,3	$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	7,20	45,1	12	10,7	36,6	87
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}$	4,37	21,6	$(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$	3,99	25,0	13	6,65	19,9	92
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PNH}$	1,17	6,68	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	1,03	6,79	5	1,35	4,62	69
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PNH}$	1,08	6,16	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	0,95	6,20	6	1,23	4,21	68
$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PNH}$	1,41	6,49	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	1,00	6,53	8	1,42	4,25	66
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{PNH}$	1,55	10,1	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	1,55	10,1	10	1,86	6,89	68
$(\text{CH}_3)_3\text{PGeCl}_3$	2,54	9,44	LiCH_3	623 ^a	28,3	1	1,62	7,80	83
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PGeCl}_3$	2,18	6,98	LiCH_3	460 ^a	20,9	2	1,41	5,64	81

^a Angabe in mg.

((*n*-C₄H₉)₃P) und 140 °C [(CH₃)₃C]₃P) lagen. Anschließend wurde das Gemisch noch 2 Stdn. auf 140–160 °C gehalten. Die Reinigung der Produkte 5–8 und 10–12 erfolgte durch Destillation über eine 20-cm-Vigreuxkolonne, die von 9 und 13 durch Feststoffdestillation. Ansätze, Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind in der Tab. IV zusammengefaßt.

d) Darstellung der Verbindungen 5, 6, 8 und 10 aus R₃PNH und (CH₃)₃GeCl

In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rührstab, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde das R₃PNH in 80 ml Äther vorgelegt und unter Eiskühlung langsam mit der äquivalenten Menge ätherischer LiCH₃-Lösung versetzt (CH₄-Entwicklung). Zur Vervollständigung der Reaktion wurde dann

Tab. V. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von 5a–12a.

R ₃ P=N-Ge(CH ₃) ₃			(CH ₃) ₃ Al · O(C ₂ H ₅) ₂		Ausbeute			
Nr.	g	mMol	g	mMol	Nr.	g	mMol	%
5	1,83	6,27	0,97	6,63	5a	1,99	5,47	87
6	1,68	5,75	1,04	7,11	6a	2,02	5,55	96
7	1,62	4,85	0,76	5,20	7a	1,74	4,28	88
8	1,90	5,69	1,05	7,18	8a	2,19	5,39	95
9	1,25	3,17	0,59	4,04	9a	1,34	2,88	91
10	2,73	10,1	1,54	10,5	10a	3,03	8,86	88
11	0,87	3,48	0,55	3,76	11a	0,99	3,08	88
12	1,76	6,03	0,95	6,50	12a	1,87	5,13	85

Tab. VI. Schmelzpunkte, Siedepunkte und Molekulargewichtsbestimmungen sowie C-, H-, N- und Al-Analysen der Verbindungen 5–13 und 5a–12a.

Nr.	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C/mm]	Mol.-gew. ber./gef.	C [%]	H [%]	N [%]	Al [%]
5	— 3(— 2)	62–63/0,1	292,0	49,37	10,36	4,80	
			294	48,94	10,50	4,78	
6	— 11(— 10)	57–58/0,1	292,0	49,37	10,36	4,80	
			280	49,73	10,08	4,84	
7	— 12(— 10)	95–96/0,1	334,0	53,94	10,86	4,19	
			342	54,05	10,87	4,12	
8		74–75/0,1	334,0	53,94	10,86	4,19	
			339	53,83	11,08	4,19	
9	87–88	169–170/0,01	394,0	64,02	6,14	3,56	
			386	64,38	5,98	3,59	
10		69–70/0,08	269,7	48,96	7,47	5,19	
			236	48,91	7,14	4,71	
11	— 5(— 4)	36–37/0,1	249,9	43,26	9,68	5,61	
			257	43,54	9,42	5,46	
12	— 2(— 1)	49–50/0,08	292,0	49,37	10,36	4,80	
			308	49,36	10,04	4,80	
13	73–74	100–105/0,1	334,0	53,94	10,86	4,19	
			345	54,24	11,17	4,28	
5a	69–70	146–147/0,01	364,0	49,49	10,80	3,85	7,41
			356	48,88	10,54	3,93	7,33
6a	196–198 (Z.)	135–140/0,01	364,0	49,49	10,80	3,85	7,41
			377	48,51	10,84	3,91	7,45
7a	62–63	151–153/0,01	406,1	53,23	11,17	3,45	6,64
			418	52,72	11,02	3,47	6,53
8a	90–91	136–138/0,01	406,1	53,23	11,17	3,45	6,64
			411	52,82	11,01	3,47	6,76
9a	144–146	172–175/0,01	466,1	61,85	7,14	3,01	5,79
			474	61,43	7,02	3,11	5,77
10a	79–80	132–134/0,01	341,9	49,18	8,55	4,10	7,89
			329	48,72	8,67	4,23	7,56
11a	141–143	100–105/0,01 ^a	322,0	44,77	10,33	4,35	8,38
			327	44,34	10,12	4,27	8,41
12a	155–157 (Z.)	125–130/0,01 ^a	364,0	49,49	10,80	3,85	7,41
			353	49,03	10,54	3,66	7,22

^a Sublimiert.

2 Stdn. bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend wurde wieder unter Eiskühlung das in 50 ml Äther gelöste $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ innerhalb von 45 Min. zutropft. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene LiCl abgefrittet, der Äther abgezogen und die verbleibenden Rückstände destillativ aufgearbeitet. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. IV.

e) Darstellung der Verbindungen 1 und 2 aus $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeCl}_3$ und LiCH_3

$\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeCl}_3$ wurde in 50 ml Äther suspendiert und unter Eiskühlung und Rühren die benötigte Menge ätherischer LiCH_3 -Lösung langsam zutropft. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurden 1 und 2 wie bei d) beschrieben isoliert. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von 1 und 2 waren identisch mit den früher¹¹ beschriebenen, aus R_3P und $(\text{CH}_3)_3\text{GeN}_3$ gewonnenen Produkten. Weitere Informationen sind der Tab. IV zu entnehmen.

f) Umsetzung von 5–13 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

In einem 25-ml-Rundkolben wurde eine genau abgewogene Menge an 5–13 vorgelegt und mit einem geringen Überschuß an $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ versetzt. Der Rundkolben wurde dann sofort an eine kleine Destillationsapparatur angeschlossen und der sich mehr oder minder spontan entwickelnde Äther kontinuierlich abdestilliert. Nach etwa 1 Std. wurde der Überschuß an $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ i. V. abgezogen, wobei die Produkte 5a–12a bereits in sehr reiner Form auskristallisierten. Eine eventuell noch notwendige Reinigung ließ sich durch Destillation, Feststoffdestillation oder Sublimation erreichen. Bei der Umsetzung von 13 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ wurde keine Reaktion beobachtet. Die Aufarbeitung lieferte quantitativ die Ausgangskomponenten. Ansätze und Ausbeuten sind aus der Tab. V ersichtlich.

Herrn Prof. Dr. H. SCHMIDBAUR danke ich für die freundliche Durchsicht des Manuskripts, dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT, für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

- 1 H. STAUDINGER u. J. MEYER, *Helv. Chim. Acta* **2**, 635 [1919].
- 2 H. STAUDINGER u. E. HAUSER, *Helv. Chim. Acta* **4**, 861 [1921].
- 3 J. S. THAYER u. R. WEST, *Adv. Organometal. Chem.* **5**, 169 [1967].
- 4 G. SINGH u. H. ZIMMER, *Organometal. Chem. Rev.* **2**, 279 [1967].
- 5 L. BIRKOFER u. S. M. KIM, *Chem. Ber.* **97**, 2100 [1964].
- 6 H. SCHMIDBAUR u. G. JONAS, *Chem. Ber.* **100**, 1120 [1967].
- 7 W. T. RAVE u. H. R. HAYS, *J. Org. Chem.* **31**, 2894 [1966].
- 8 K. SCHWIRTEN, Dissertation, Univ. Würzburg 1972.
- 9 W. WOLFSBERGER, *J. Organometal. Chem.* **88**, 133 [1975].
- 10 W. WOLFSBERGER, *Z. Naturforsch.* **30b**, 907 [1975].
- 11 H. SCHMIDBAUR u. W. WOLFSBERGER, *Chem. Ber.* **101**, 1664 [1968].
- 12 W. T. REICHLE, *Inorg. Chem.* **3**, 402 [1964].
- 13 O. J. SCHERER u. G. SCHIEDER, *Chem. Ber.* **101**, 4184 [1968].
- 14 W. WOLFSBERGER u. H. H. PICKEL, *J. Organometal. Chem.* **54**, C 8 [1973].
- 15 F. S. KOZLOV, S. N. GAIDAMAKA u. L. I. BOBKOVA, *Zh. Obshch. Khim.* **44**, 1075 [1974].
- 16 W. BUCHNER u. W. WOLFSBERGER, *Z. Naturforsch.* **29b**, 328 [1974], sowie unveröffentlicht.
- 17 H. SCHMIDBAUR u. W. WOLFSBERGER, *Chem. Ber.* **100**, 1000, 1016 [1967].
- 18 H. SCHMIDBAUR, H. KRÖNER u. W. WOLFSBERGER, *Chem. Ber.* **100**, 1023 [1967].
- 19 H. SCHMIDBAUR u. G. JONAS, *Chem. Ber.* **101**, 1271 [1968].
- 20 W. WOLFSBERGER u. H. SCHMIDBAUR, *J. Organometal. Chem.* **17**, 41 [1969].
- 21 W. WOLFSBERGER, *Z. Naturforsch.* **30b**, 900 [1975].
- 22 I. SCHUMANN-RUIDISCH, V. LIEB u. B. JUTZMEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **335**, 64 [1967].
- 23 I. RUIDISCH u. M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.* **1**, 493 [1964]; J. S. THAYER u. R. WEST, *Inorg. Chem.* **3**, 889 [1964].
- 24 M. SCHMIDT u. I. RUIDISCH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **311**, 331 [1961].
- 25 G. BRAUER, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Aufl., S. 634, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.
- 26 W. WOLFSBERGER u. H. SCHMIDBAUR, *Syn. Inorg. Metal.-org. Chem.* **4**, 149 [1974].
- 27 J. MEISENHEIMER, J. CASPAR, M. HÖRING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT u. W. SAMUEL, *Liebigs Ann. Chem.* **449**, 213 [1926].
- 28 H. HOFFMANN u. P. SCHELLENBECK, *Chem. Ber.* **100**, 692 [1967].
- 29 W. WOLFSBERGER, unveröffentlicht.