

Synthese von Tetraorganodistibanen und oxidative Spaltung zu Bis(diorganoantimon)oxiden und -sulfiden

Synthesis of Tetraorganodistibanes and Oxidative Cleavage to Bis(diorganoantimony) Oxides and Sulfides

Hans Joachim Breunig* und Hussain Jawad

Fachbereich 3 der Universität Bremen, Postfach 330440, D-2800 Bremen 33

Z. Naturforsch. **37b**, 1104–1108 (1982); eingegangen am 26. Februar 1982

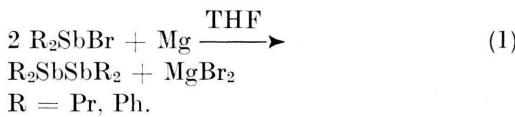
Tetrapropyldistibane, Tetraphenyldistibane, Bis(dimethylantimony)sulfide, Bis(diethylantimony)sulfide, Bis(dipropylantimony)sulfide

The tetraorganodistibanes Pr_4Sb_2 and Ph_4Sb_2 were prepared by dehalogenation of the corresponding diorganoantimony bromides with magnesium in tetrahydrofuran. Mass spectra show that the distibanes Me_4Sb_2 , Et_4Sb_2 and $i\text{-Pr}_4\text{Sb}_2$ react with air to yield the compounds of the formula $\text{R}_4\text{Sb}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $i\text{-Pr}$), which are assumed to be bis(diorganoantimony)oxides. The species $(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{O}$ is also formed by hydrolysis of Me_2SbBr . IR and ^1H NMR data of this oxide confirm the proposed structure. The distibanes R_4Sb_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $i\text{-Pr}$, Ph) react quantitatively with sulfur to yield the corresponding bis(diorganoantimony)sulfides $(\text{R}_2\text{Sb})_2\text{S}$, as derived from ms, ^1H NMR and IR data. Ms data of the distibanes R_4Sb_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $i\text{-Pr}$, Bu , Ph) are reported and discussed.

Nach Untersuchungen zur Synthese [1, 2] und Komplexchemie [3] von Tetraorganodistibanen interessierten wir uns für die Darstellung weiterer Vertreter und für Reaktionen dieser Grundkörper mit Sauerstoff und Schwefel.

Synthese von Tetrapropyl- und Tetraphenyl-distiban

Eine besonders einfache Synthese von Tetraalkyldistibanen ist die Enthalogenierung von Dialkylantimonbromiden oder -chloriden mit Mg-Spänen in THF. So sind die Vertreter R_4Sb_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et [1], $i\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$ [2]) zugänglich. Zur Abrundung dieser Befunde waren wir auch an Umsetzungen von Pr_2SbBr sowie Ph_2SbBr mit Mg/THF interessiert. In beiden Fällen entstehen nach Gl. (1) die Distibane.



Im Fall von Pr_4Sb_2 ist diese Synthese dem von Meinema [4] beschriebenen Verfahren ebenbürtig, denn das Distiban entsteht in über 80% Ausbeute, und auch die Darstellung von Pr_2SbBr [5] kann mit

hoher Ausbeute (88%, Lit. [5]: 70%) durchgeführt werden. Die Ausbeute an Ph_4Sb_2 überschreitet die des klassischen [6] Verfahrens nicht.

Reaktionen von Tetraalkyldistibanen an Luft

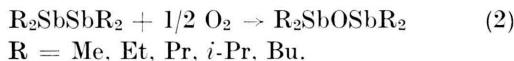
Tetraalkyldistibane sind sauerstoffempfindliche, an Luft teilweise selbstentzündliche Verbindungen. Über kontrolliert verlaufende Reaktionen mit Sauerstoff ist nur wenig bekannt. Die ältere Literatur nennt als Oxidationsprodukte von Me_4Sb_2 und Et_4Sb_2 die entsprechenden Stibinsäuren [7]. Tetraphenyldistiban soll mit Luft zum Peroxid $\text{Ph}_2\text{SbOOsPh}_2$ [8] reagieren.

Um Aufschluß über den Verlauf der Luftoxidation der Distibane R_4Sb_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $i\text{-Pr}$) zu erhalten, nahmen wir Massenspektren auf von Proben, die kurze Zeit der Luft ausgesetzt waren. An Stelle der Signale für die Ausgangsverbindungen erschienen in diesem Fall die Molekül- und Fragment-Ionen der Monoxide $\text{R}_4\text{Sb}_2\text{O}$ (Tab. II). Die Aufnahme von mehr als einem O-Atom konnte auch bei längerer Reaktionszeit massenspektroskopisch nicht beobachtet werden. Auch die IR-Spektren von Tetraalkyldistibanen R_4Sb_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $i\text{-Pr}$, Bu) zeigen nach kurzfristigem Luftzutritt charakteristische Veränderungen. Zusätzlich zu den Absorptionen der R_2Sb -Gerüste erscheinen neue starke und breite Banden bei 700 cm^{-1} , die wir durch Vergleich mit dem IR-Spektrum von

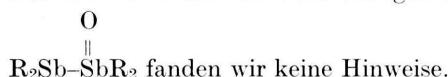
* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. J. Breunig, 0340-5087/82/0900-1104/\$ 01.00/0

$(t\text{-Bu}_2\text{Sb})_2\text{O}$ [9] ($\nu \text{ Sb}_2\text{O}$ bei 710 cm^{-1}) der Sb–O–Sb–Valenzschwingung der Bis(dialkylantimon)oxide zuordnen.

Da auch die Fragmentierungen der massenspektroskopisch beobachteten Spezies eher mit den sauerstoffverbrückten Strukturen $\text{R}_2\text{Sb–O–SbR}_2$ vereinbar sind, formulieren wir in Gl. (2) den ersten Schritt der Oxidation von Tetraalkyldistibananen unter Bildung von Bis(dialkylantimon)oxiden.



Für das Auftreten von Verbindungen der Struktur



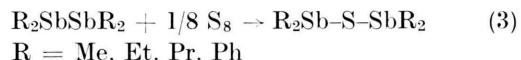
Am Beispiel von Me_4Sb_2 wurde auch die Luftoxidation im präparativen Maßstab untersucht. Dabei konnte jedoch weder beim langsamen Luftzutritt in Substanz noch in Lösung (C_6H_6) ein Monoxid der Zusammensetzung $\text{Me}_4\text{Sb}_2\text{O}$ gefaßt werden. Es entstand vielmehr ein farbloser, schwach luftempfindlicher Feststoff, der in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Ein Massenspektrum konnte erst unter Pyrolysebedingungen erhalten werden. Es zeigt Signale für Me_3Sb und $\text{Me}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Der CH-Gehalt entspricht zwar in etwa der früher [7] angenommenen Bildung von Dimethylstibinsäure, die Darstellungsweise (strenger H_2O -Ausschluß) und das Fehlen einer OH-Bande im IR-Spektrum sprechen jedoch gegen diese Formulierung.

Bis(dimethylantimon)oxid kann in Substanz durch die bereits beschriebene [10] Hydrolyse von Me_2SbBr erhalten werden. Das Massenspektrum dieses Produkts gleicht dem des Oxidationsprodukts von Me_4Sb_2 . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet sich in Übereinstimmung mit der Struktur $\text{Me}_2\text{Sb–O–SbMe}_2$ nur ein Singulett bei $\delta = 1.03 \text{ ppm}$. Diese chemische Verschiebung entspricht der von anderen Verbindungen des Typs Me_2SbX (X = elektronegativer Atom) [11].

Bis(diorganoantimon)sulfide

Um das reaktive Verhalten von Tetraorganodistibananen gegenüber dem schwächer oxidierenden Chalkogen Schwefel kennenzulernen, setzten wir die in Gl. (3) genannten Tetraorganodistibane bei

Raumtemperatur in Benzol mit stöchiometrischen Mengen an S_8 um. Dabei wurde ein S-Atom pro Distibankern aufgenommen, und es entstanden fast quantitativ die Titelverbindungen.



Die neuartigen Bis(dialkylantimon)sulfide fallen als farblose oder hellgelb gefärbte Flüssigkeiten von äußerst unangenehmem Geruch an. Sie sind alle gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich. Ihre Luftempfindlichkeit und ihre Thermolabilität nehmen mit steigender Kettenlänge der Alkylsubstituenten zu. Während sich die Methyl- und Ethylverbindungen bei verminderter Druck unzersetzt destillieren lassen, zerfällt das Prophyllderivat schon bei Raumtemperatur zu Trialkylstibin und Antimon(III)-sulfid. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei der Butylverbindung vor, denn als Produkte der Reaktion von Bu_2SbBr mit Na_2S wurden Bu_3Sb und Sb_2S_3 erhalten [9]. Im Fall der Umsetzung von Me_2SbBr mit Na_2S im Wasser/Ether Gemisch beobachten wir jedoch die erwartete Bildung von $(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{S}$.

Die Strukturbestimmung der Bis(diorganoantimon)sulfide ist wie bei den analogen Oxiden mit Hilfe spektroskopischer Daten möglich. Von den beiden aufgrund der Analysen und der MS-Daten prinzipiell möglichen Formulierungen $\text{R}_2\text{Sb–S–SbR}_2$

(I) und $\text{R}_2\text{Sb–}\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{SbR}}}_2$ (II) ist letztere kaum mit der Lage der starken IR-Absorptionen bei $340\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ zu vereinbaren, die wir durch Vergleich mit der Lage der entsprechenden Bande bei $(t\text{-Bu}_2\text{Sb})_2\text{S}$ [8] ($\nu \text{ Sb}_2\text{S} = 340 \text{ cm}^{-1}$) der Sb_2S -Valenzschwingung zuordnen. Distibansulfide (II) sollten bei ähnlichen Frequenzen wie die bekannten Trialkylstibinsulfide (vgl. Me_3SbS , $\nu \text{ SbS} = 431 \text{ cm}^{-1}$ [12]) absorbieren. Die Struktur (I) ist bei der Methylverbindung auch am $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abzulesen. Wie bei $(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{O}$ erscheint nur ein Singulett mit einer für dreifach koordinierte Antimonverbindungen des Typs Me_2SbX (X = elektronegativer Substituent) typischen [11] Verschiebung. Für ein stabiles Isomeres (II) wären zwei Signale zu erwarten.

Im Fall von $(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{S}$ wurde auch das Verhalten gegenüber weiterem Schwefel geprüft, ohne daß in Benzol bei Raumtemperatur oder in Substanz bis 80°C eine Reaktion zu beobachten war.

Tab. I. MS-Daten von Tetraorganodistibananen^a.

	Me ₄ Sb ₂ m/e (%)	Et ₄ Sb ₂ m/e (%)	i-Pr ₄ Sb ₂ m/e (%)	Bu ₄ Sb ₂ m/e (%)	Ph ₄ Sb ₂ m/e (%)
R ₄ Sb ₂	304 (100)	360 (100)	416 (25)	472 (100)	552 (100)
R ₃ HSb ₂				416 (10)	
R ₃ Sb ₂	289 (32)	331 (24)	373 (5)		
R ₂ HSb ₂		303 (80)	331 (15)	359 (40)	
RH ₂ Sb ₂		275 (45)	289 (20)	303 (30)	
R ₃ Sb	166 (35)		250 (20)	292 (12)	352 (8)
R ₂ Sb	151 (86)	179 (5)	207 (5)	235 (15)	275 (60)
RHSb		151 (18)		179 (40)	
RSb	136 (7)	150 (10)	164 (30)		198 (35)
R/R ₂			43 (100)	57 (95)	154 (40)
^b	20 eV, 40°	30 eV 30°	35 eV 30°	20 eV 30°	20 eV 140°

Metastabile Signale:

Me₄Sb₂ m⁺ = 274 (302 → 287 + 15), m⁺ = 137 (166 → 151 + 15), m⁺ = 76 (302 → 151 + 151)
 Ph₄Sb₂ m⁺ = 137 (550 → 275 + 275), m⁺ = 86 (277 → 154 + 123)

^a Elektronenstoßionisation, Tab. enthält nur das intensivste Signal einer Schar; ^b Elektronenenergie in eV, Ofentemperatur in °C.

Tab. II. MS-Daten von Bis(dialkylantimon)oxiden und -sulfiden^a.

	Me ₄ Sb ₂ O m/e (%)	Et ₄ Sb ₂ O m/e (%)	i-Pr ₄ Sb ₂ O m/e (%)	Me ₄ Sb ₂ S m/e (%)	Et ₄ Sb ₂ S m/e (%)	Pr ₄ Sb ₂ S m/e (%)
R ₄ Sb ₂ E	320 (55)	376 (80)	432 (60)	336 (60)	392 (60)	448 (40)
R ₃ HSb ₂ E		348 (10)	390 (5)			
R ₃ Sb ₂ E	305 (100)	357 (70)	389 (30)	321 (100)	363 (100)	405 (60)
R ₂ HSb ₂ E		319 (90)	347 (80)		335 (37)	363 (90)
R ₂ Sb ₂ E	290 (70)			306 (40)		
RH ₂ Sb ₂ E		291 (100)	305 (100)		307 (20)	321 (100)
RSb ₂ E	275 (32)			291 (30)	305 (20)	
HSb ₂ E		261 (50)			277 (10)	
Sb ₂ E	260 (15)					
^b	40 eV 20°	40 eV 30°	35 eV 30°	35 eV 90°	30 eV 40°	30 eV 40°

^a Elektronenstoßionisation, Tab. enthält nur das intensivste Signal einer Schar; ^b Elektronenenergie in eV, Ofentemperatur in °C.

Massenspektroskopische Untersuchungen

Die EI-Massenspektren von Tetraorganodistibananen (Tab. I), Bis(dialkylantimon)oxiden und -sulfiden (Tab. II) geben Aufschluß über das in bezug auf die relativen Bindungsstärken interessante Fragmentierungsverhalten dieser Moleküle. Vergleichbare Daten sind bisher nur von Et₄Sb₂ [13], (Ph₂Sb)₂O [14], (*t*-Bu₂Sb)₂O und (*t*-Bu₂Sb)₂S [9] bekannt.

Auffällig ist bei allen Distibane-Spektren die hohe Intensität der Molekül-Ionen. Bei den Fragmentierungen werden bevorzugt die Sb–Sb- und die Sb–C-Bindungen gespalten, während die C–C- und C–H-

Bindungen außer im Fall von Olefin-Eliminierungen intakt bleiben. Dies überrascht nicht, da es einer qualitativen Abschätzung der relativen Bindungsstärken entspricht.

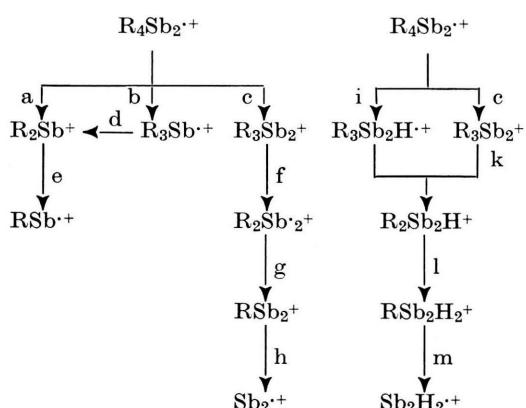
Die Zerfallswege der Distibane zeigt das Schema 1. Bei Fragmentierungen unter Öffnung der Sb–Sb-Bindung wird neben der Halbierung der Moleküle (Weg a) auch eine Umlagerung zu R₃Sb⁺ beobachtet (Sequenz b, d). Letztere ist im Spektrum von (Me₃Si)₄Sb₂ durch metastabile Signale gesichert [15].

Fragmentierungen unter Erhalt der Sb–Sb-Bindungen treten nur bei den Alkylverbindungen auf. Dabei ist zwischen der Abspaltung von Alkylradi-

kalen, die als vollständige Sequenz nur bei Me_4Sb_2 erscheint, und der Eliminierung von Olefinen, die in der Regel vom stabilen Fragment-Ion R_3Sb_2^+ ausgeht und bei allen Distibananen, die über ein β -ständiges H-Atom verfügen, auftritt, zu unterscheiden.

Im Spektrum von Ph_4Sb_2 treten keine Fragment-Ionen auf, welche die Sb_2 -Einheit enthalten. Die $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Bindung wird in diesem Molekül also deutlich leichter gelöst als die $\text{Sb}-\text{C}$ -Bindungen.

Die Massenspektren der Bis(dialkylantimon)oxide und -sulfide (Tab. II) zeigen bezüglich der Fragmentierungen unter Spaltung von $\text{Sb}-\text{C}$ -Bindungen ähnliche Charakteristika wie sie schon bei den Distibananen diskutiert wurden. Entsprechend der Erwartung, daß $\text{Sb}-\text{O}$ - und $\text{Sb}-\text{S}$ -Bindungen deutlich stabiler als $\text{Sb}-\text{C}$ -Bindungen sind, werden Fragmentierungen unter Öffnung des zentralen Bindungsgerüsts nicht beobachtet. Der Vergleich mit den Verhältnissen bei den Distibananen zeigt, daß dies gegen das Vorliegen von isomeren Spezies mit $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Bindungen spricht.



R = Me (a–h), R = Et, *i*Pr, Bu (a–e, i–m),
R = Ph (a, b, e).

Schema 1. Zerfallswege von Tetraorganodistibananen im MS.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Ar-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen: MS, CH 7A Varian MAT; $^1\text{H-NMR}$, EM 360 Varian; IR, PE 577 Perkin Elmer. Die Darstellung von Me_4Sb_2 [1], Et_4Sb_2 [1], $\text{i-Pr}_4\text{Sb}_2$, Bu_4Sb_2 [2], Pr_2SbBr [5] und Ph_2SbBr [16] erfolgte wie beschrieben. Vor der Aufnahme von Massenspektren der Oxide $(\text{R}_2\text{Sb})_2\text{O}$ (Tab. II) wurden Proben der entsprechenden Distibane im Probentiegel einige Sekunden der Luft ausgesetzt.

Tetrapropyldistiban

22,9 g (0,08 mol) Pr_2SbBr wurden unter Rühren langsam zu 3 g (0,12 mol) Mg-Spänen in 100 ml THF gegeben. Nach 2 h Rühren wurde das THF i. Vak. entfernt und aus dem braunen Rückstand 13,6 g (82%) Pr_4Sb_2 vom Sdp._{0,01} 112 °C destilliert. (Lit. [4]: Sdp._{0,01} = 92–100 °C.) IR (Film): 2920 st, 2850 st, 1445 st, 1412 m, 1370 st, 1328 st, 1270 st, 1150 st, 1060 st, 1020 s, 985 m, 790 st, 715 st, 580 m, 492 m, 385 s, 285 m (cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ = 0,7–1,14 M; 1,4–1,9 M (ppm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Sb}_2$ (415,5)

Ber. C 34,66 H 6,74,
Gef. C 34,88 H 7,06.

Tetraphenyldistiban

4,1 g (11,5 mmol) Ph_2SbBr in 70 ml THF wurden langsam zu 0,3 g (12,4 mmol) Mg-Spänen in 10 ml THF zugetropft und die Mischung 12 h gerührt. Nach Entfernen des THF i. Vak. wurde mit 50 ml Ether und 50 ml Wasser aufgenommen. Nach Abtrennen und Trocknen der gelben Etherphase wurde diese auf 20 ml eingeengt und auf 5 °C abgekühlt. Dabei fallen 0,6 g (19%) gelber Kristalle von Ph_4Sb_2 vom Schmp. 120 °C an (Lit. [6] 121 °C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7,2–7,7 M (ppm).

Luftoxidation von Tetramethylidistiban

0,46 g (1,52 mmol) Me_4Sb_2 wurden in einem geöffneten Rundkolben so lange der Luft ausgesetzt, bis keine Reaktion mehr zu beobachten war. Dabei entstand ein weißer Nebel und es bildeten sich 0,50 g eines weißen Feststoffs.

IR (KBr, Nujol): 2990 s, 2910 s, 1400 s, 1260 s, 1200 s, 800 m, 750 m, 700 st, 560 m, 505 st (νSbC_2), 375 m, 335 m (cm^{-1}). MS (25 eV, Ofentemp. 140 °C): m/e (rel. Int. (%)), 322(0,3), 320(0,7), 318(0,4) $\text{Me}_4\text{Sb}_2\text{O}$; 307(0,4), 305(1), 303(0,6) $\text{Me}_3\text{Sb}_2\text{O}$; 292(0,2), 290(0,5), 288(0,3) $\text{Me}_2\text{Sb}_2\text{O}$; 168(50), 166(64) Me_3Sb ; 153(66), 151(100) Me_2Sb ; 138(14), 136(9) MeSb .

$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{Sb}$ (184,75)

Ber. C 13,00 H 3,81,
Gef. C 12,73 H 3,07.

Bis(dimethylantimon)sulfid

Zu 1,88 g (6,2 mmol) Me_4Sb_2 in 5 ml C_6H_6 wurden bei 25 °C 0,20 g (0,78 mmol S_8) zugegeben und 2 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Destillation des Rückstandes ergab 2,0 g (96%) $(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{S}$ vom Sdp._{0,001} 80 °C als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 2985 st, 2895 st, 1390 st, 1195 st, 815 st, 760 st, 502 st νSbC_2 , 340 st νSSb_2 (cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6) δ = 0,98 ppm S.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Sb}_2\text{S}$ (335,75)

Ber. C 14,3 H 3,57,
Gef. C 14,4 H 3,45.

Bis(diethylantimon)sulfid

3,27 g (9,1 mmol) Et_3Sb_2 in 6 ml C_6H_6 wurden 2 h bei 25 °C mit 0,29 g (1,13 mmol) S_8 gerührt. Nach Entfernen des C_6H_6 i. Vak. wurden 3,34 g (94%) $(\text{Et}_2\text{Sb})_2\text{S}$ als hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0,001} 97 °C erhalten.

IR (Film): 2920 st, 2860 st, 1450 st, 1415 st, 1370 st, 1225 s, 1175 st, 1018 st, 955 m, 670 st, 492 st νSbC_2 , 350 st νSSb_2 (cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0,99\text{--}1,58$ ppm M.



Ber. C 24,52 H 5,1,
Gef. C 25,56 H 5,31.

Bis(dipropylantimon)sulfid

1,81 g (4,4 mmol) Pr_3Sb_2 in 4 ml C_6H_6 wurden bei 10 °C 15 min mit 0,14 g (0,55 mmol) S_8 gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 1,9 g (97%) $(\text{Pr}_2\text{Sb})_2\text{S}$ als hellgelbe Flüssigkeit zurück, die bei 0,001 Torr nicht unzersetzt destilliert werden konnte.

IR (Film): 2952 st, 2860 st, 1450 st, 1410 st, 1374 st, 1332 st, 1275 st, 1165 st, 1065 st, 993 st,

796 st, 730 st, 680 st, 586 st, 505 st νSbC_2 , 433 st, 350 st νSSb_2 , 290 m (cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0,68\text{--}1,13$ ppm M, 1,41–1,90 ppm M.

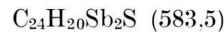


Ber. C 32,18 H 6,26,
Gef. C 34,4 H 6,6.

Bis(diphenylantimon)sulfid

2,0 g (3,6 mmol) Ph_3Sb_2 in 4 ml C_6H_6 wurden bei 25 °C 1 h mit 0,12 g (0,47 mmol) S_8 gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus CH_3OH umkristallisiert. Dabei wurden 2,0 g (95%) $(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{S}$ als farblose Kristalle vom Schmp. 68 °C (Lit. [17]: 69 °C) isoliert.

IR (KBr): 3040 s, 1480 s, 1425 m, 1328 s, 1300 s, 1180 s, 1150 s, 1065 m, 1015 s, 992 m, 735 st, 730 st, 724 st, 690 st, 450 m, 340 st νSSb_2 (cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,1\text{--}7,3$ M, 7,4–7,7 M.



Ber. C 49,36 H 3,43,
Gef. C 50,21 H 3,60.

- [1] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T. P. Knobloch, Chem.-Ztg. **101**, 399 (1977).
- [2] H. J. Breunig und W. Kanig, J. Organomet. Chem. **186**, C 5 (1980).
- [3] H. J. Breunig und W. Fichtner, Z. Anorg. Allg. Chem. **477**, 119 (1981) und dort zitierte Literatur.
- [4] H. A. Meinema, H. F. Martens und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. **51**, 223 (1973).
- [5] E. A. Beselova, V. L. Foss und I. F. Lutsenko, Zh. Obschh. Khim. **38**, 267 (1968); J. Gen. Chem. (USSR) **38**, 270 (1968).
- [6] W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. **1962**, 1490.
- [7] F. A. Paneth und H. Loleit, J. Chem. Soc. **1935**, 366.
- [8] F. F. Blicke, U. O. Oakdale und F. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1025 (1931).
- [9] H. J. Breunig und H. Kischkel, Z. Naturforsch. **36b**, 1105 (1981).
- [10] G. T. Morgan und G. R. Davies, Proc. Roy. Soc. Ser. A **110**, 523 (1926).
- [11] H. J. Breunig und W. Kanig, Phosphorus and Sulfur **12**, 149 (1982).
- [12] E. Maslowsky, Vibrational Spectra of Organometallic Compounds, Wiley, New York 1977.
- [13] G. M. Bogolyubov, N. N. Griskin und A. A. Petrov, Zh. Obschh. Khim. **39**, 2244 (1969); J. Gen. Chem. (USSR) **39**, 2190 (1969).
- [14] W. Levason, C. A. McAuliffe und S. G. Murray, J. Organomet. Chem. **88**, 171 (1975).
- [15] H. J. Breunig und V. Breunig-Lyriti, Z. Naturforsch. **34b**, 926 (1979).
- [16] H. J. Breunig und T. Severengiz, Chem.-Ztg. **104**, 202 (1980).
- [17] A. Michaelis und A. Günther, Chem. Ber. **44**, 2316 (1911).