Journal of Organometallic Chemistry, 341 (1988) 109–117
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Bildung siliciumorganischer Verbindungen

CVII *. Bildung und Struktur des *trans-trans-trans*-Nonamethyl-hexasilaperhydrophenalens **

G. Fritz*, H. Volk und M. Straub

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Engesserstr. 30.45, 7500 Karlsruhe 1 (B.R.D.)

H.G. von Schnering, K. Peters und E.-M. Peters

Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, 7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. September 1987)

Abstract

trans-trans-trans-2,2,4,6,6,8,10,10,12-Nonamethyl-2,4,6,8,10,12-hexasilaperhydrophenalene *** **6** (m.p. 170 °C) is formed from the substituted cyclic carbosilane **3** at 25 °C (5 h) in the presence of $AlBr_3$ by elimination of $SiMe_4$. At 35 °C (5 h) the formation of the all-*cis*-isomer **6a** is observed in addition to **6**. On the other hand the thermal transformation of **6** into **6a** was not observed below 420 °C. None of the other possible isomers were detected. Compound **6** reacts with MeLi to give **7** via lithiation of the central C atom. The hydrolysis of **7** leads to a mixture of **6** and **6a** in a 2/1 ratio. Compound **6** crystallizes orthorhombically (space group $P2_12_12_1$ (no. 19); $a = 2221.3$, $b = 1651.3$, $c = 667.3$ pm; $Z = 4$; 2169 *hkl*; $R = 0.053$). Owing to the different size of the substituents on both sides of the polycyclic system the molecule is arched and the six-membered rings are flattened. The Si–C bond lengths decrease progressively from the central C atom to the periphery of the molecule (188.5 to 186.2 pm). It is shown that only the curvature of the polycyclic system causes a decrease in the endocyclic bond angles at the Si atoms (to 108.2°) and an increase in those at the C atoms (to 118.0°) as well as the flattening of the six-membered rings.

Zusammenfassung

trans-trans-trans-2,2,4,6,6,8,10,10,12-Nonamethyl-2,4,6,8,10,12-hexasilaperhydrophenalen *** **6** (Smp. 170 °C) bildet sich bei 25 °C (5 h) aus der Verbindung **3** mit $AlBr_3$ unter Abspaltung von $SiMe_4$. Bei 35 °C (5 h) entsteht neben **6** auch das

* CVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

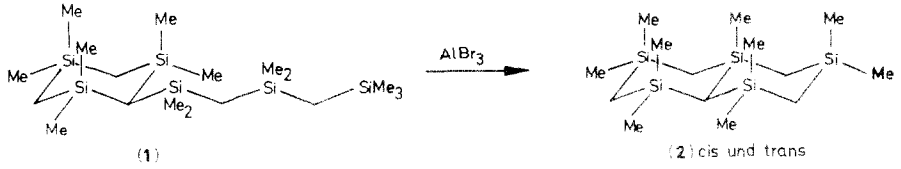
** Herrn Professor Colin Eaborn zum 65. Geburtstag gewidmet.

*** Atomnummern siehe Fig. 1.

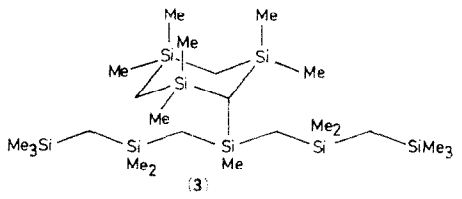
all-*cis*-Isomere **6a**. Andererseits beobachtet man die thermische Umwandlung von **6** in das Isomere **6a** nicht unterhalb von 420 °C. Keines der anderen möglichen Isomeren wurde nachgewiesen. Mit MeLi reagiert **6** unter Lithiierung des zentralen C-Atoms zu **7**. Die Hydrolyse von **7** führt zur Bildung von **6** und **6a** im Verhältnis 2/1. Die Verbindung **6** kristallisiert orthorhombisch (Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19); $a = 2221.3$, $b = 1651.3$, $c = 667.3$ pm; $Z = 4$; 2169 hkl; $R = 0.053$). Das Molekül ist wegen der unterschiedlichen Grösse der Substituenten auf beiden Seiten des polycyclischen Systems gewölbt, und die Sechsringe sind abgeflacht. Die Bindungsabstände Si–C nehmen vom zentralen C-Atom zur Peripherie des Moleküls ab (188.5 bis 186.2 pm). Es wird gezeigt, dass allein durch die Wölbung des polycyclischen Systems die endocyclischen Bindungswinkel an den Si-Atomen auf 108.2° verkleinert und die entsprechenden Winkel an den C-Atomen auf 118.0° vergrössert werden. Auch die Abflachung der Sechsringe ist allein eine Folge der Krümmung.

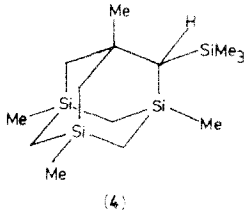
Einleitung

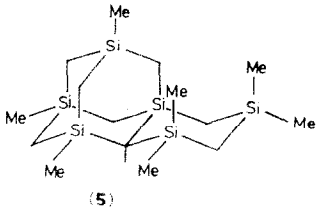
Nach vorausgehenden Untersuchungen [2,3,4] lässt sich an Si-methylierten cyclischen Carbosilanen mit der $SiMe_2CH_2SiMe_2CH_2SiMe_3$-Seitenkette an einem C-Atom des Molekülgerüstes durch Einwirkung von $AlBr_3$ eine zusätzliche Ringbildung unter Abspaltung von $SiMe_4$ erreichen. So bildet **1** mit $AlBr_3$ Verbindung **2**:



Es wurde beobachtet, dass Verbindung **3** mit $AlBr_3$ zu den Verbindungen **4** und **5** unter Abspaltung von $(Me_3Si)_2CH_2$ und $SiMe_4$ reagiert. Nach eingehenderen Un-





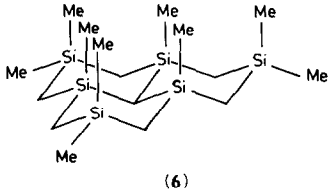


tersuchungen zum Mechanismus derartiger Umsetzungen [3] bildet sich Verbindung **2** aus **1** bei 25 °C nach 2 h etwa zu 90%. Verbindung **2** reagiert aber unter Einwirkung von $AlBr_3$ (gleiche Bedingungen) innerhalb von etwa 30 h weiter zu **4**, **5**, 1,3,5-Trisilacyclohexanen und $(Me_3Si)_2CH_2$. Bei der Umsetzung von **3** mit $AlBr_3$ wurde zunächst die erwartete Ringbildung (analog Verbindung **2**) nicht beobachtet. Nach den Reaktionsbedingungen (42 °C, 3 d) konnte angenommen werden, dass die isolierten Verbindungen **4** und **5** bereits die Folgeprodukte der zunächst erwarteten Verbindung **6** sind. Um dies zu prüfen, wurden die Umsetzungen unter milderen Bedingungen ausgeführt. Sie führen dann zu der erwarteten Verbindung **6**, über die hier berichtet wird.

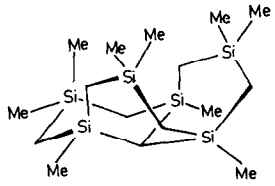
Ergebnisse der Untersuchung

1. Die Synthese und Reaktionen von 6

Wird Verbindung **3** bei 25 °C, 5 h mit $AlBr_3$ umgesetzt, so lässt sich Verbindung **6** isolieren.



(6)



(6a)

6 ist das *trans-trans-trans*-Nonamethyl-hexasila-perhydrophenalen (Tab. 1 Massenspektrum, Tab. 2 NMR-Spektrum). **6** kristallisiert aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte in Form farbloser Kristalle (Smp. 170 °C) und wurde mit einer Ausbeute von 10% isoliert. Bei 45 °C, 82 h wird **6** unter Einwirkung von $AlBr_3$ abgebaut, wobei sich **4** und **5** bilden. Bei 35 °C, 5 h bildet sich aus **3** und $AlBr_3$ ein Gemisch aus der all-*trans*-Verbindung **6** und der all-*cis*-Verbindung **6a** (Smp. 64 °C). **6a** entsteht auch in der Schmelze der reinen all-*trans*-Verbindung **6** um 420 °C. Dazu wurde **6** im abgeschmolzenen Röhrchen stufenweise auf höhere Temperaturen gebracht und die Probe anschliessend in toluolischer Lösung auf eine Veränderung ihres ^{1}H-NMR-Spektrums kontrolliert. Bis 380 °C war weder eine Umwandlung noch eine Zersetzung von **6** zu beobachten; erst bei 420 °C bildet sich ein Gemisch aus **6**/**6a** im Verhältnis 2/1. Auch bei dieser Temperatur findet noch keine Zersetzung statt.

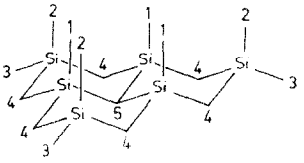
Tabelle 1

Massenspektrum von **6**

Summenformel	Bruchstück	Exakte Masse gemessen	Differenz zur ber. in ppm	Rel. Intensität (%)
$^{28}Si_6C_{16}H_{40}$	M^+	400.1721	−2.5	1.7
$^{28}Si_5{}^{29}SiC_{16}H_{40}$	M^+	401.1735	−0.6	0.92
$^{28}Si_6C_{15}H_{37}$	$M^+ - CH_3$	385.1518	0.7	100
$^{28}Si_5{}^{29}SiC_{15}H_{37}$	$M^+ - CH_3$	386.1512	0.5	45.6
$^{28}Si_4{}^{29}Si_2C_{15}H_{37}$	$M^+ - CH_3$	387.1505	0.2	30.4

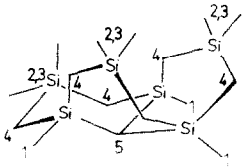
Tabelle 2

^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **6** und **6a** (300 MHz, innerer Standard TMS ($\delta = 0$ ppm); Tieffeldverschiebung positives, Hochfeldverschiebung negatives Vorzeichen, Lösungsmittel $CDCl_3$.)



(**6**)

1	0.189	4A	−0.173	$J_{AB} = 14.0$ Hz
2	0.079	4B	−0.363	
3	0.011	5	−0.938	

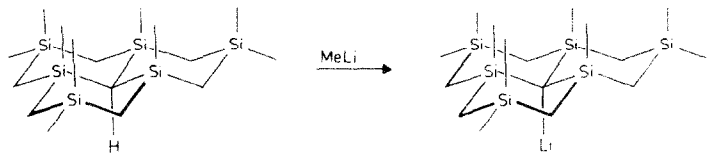


(**6a**)

1	0.112	4A	−0.225	$J_{AB} = 14.0$ Hz
		4B	−0.261	
2	0.068	5	−0.901	
3	0.050			

Daraus folgt, dass das bei der Umsetzung von **3** zu **6** bzw. **6a** beobachtete Auftreten des all-*cis*-Isomeren **6a** nicht auf eine thermische Umwandlung von **6** in **6a** zurückzuführen ist, sondern in der Bildungsreaktion bedingt sein muss. Nach den NMR-Untersuchungen wurden die weiteren Isomere von **6** (*trans-cis-cis* und *cis-trans-trans*) weder bei der Synthese aus **3** noch bei der thermischen Behandlung von **6** beobachtet.

Verbindung **6** lässt sich mit MeLi in THF zu Verbindung **7** lithiieren:



(**6**) (**7**)

Mit Wasser reagiert **7** unter Bildung von **6** und **6a**.

2. Röntgenstrukturanalyse

Von einem farblosen, transparenten Einkristall von **6** ($0.10 \times 0.35 \times 0.10$ mm) wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P3 die Gitterkonstanten und die

Tabelle 3

Ortsparameter $\times 10^4$ und $U_{ij} \times 10^3$ der anisotropen Temperaturfaktoren in Å^2 (Standardabweichungen). Die U_{ij} sind definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \ldots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	1820(2)	826(3)	9981(8)	35(3)	50(3)	67(4)	0(3)	−0(3)	6(3)
Si(2)	1426(1)	−110(1)	9163(3)	45(1)	44(1)	68(1)	−4(1)	2(1)	8(1)
C(3)	640(2)	−55(3)	155(8)	51(3)	37(3)	51(3)	−5(3)	−0(3)	−1(2)
Si(4)	198(1)	890(1)	9688(2)	37(1)	42(1)	43(1)	−2(1)	−2(1)	−0(1)
C(4)	16(2)	964(4)	6924(8)	52(3)	63(4)	53(4)	−4(3)	−5(3)	−0(3)
C(5)	−529(2)	856(3)	1097(9)	40(3)	49(3)	56(4)	−3(3)	3(3)	−7(3)
Si(6)	−988(1)	1793(1)	1328(3)	34(1)	53(1)	59(1)	−1(1)	2(1)	−2(1)
C(7)	−474(2)	2611(3)	2212(9)	43(3)	57(3)	56(4)	−3(3)	7(3)	3(3)
Si(8)	252(1)	2774(1)	832(2)	34(1)	39(1)	49(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(8)	76(2)	3231(4)	8323(9)	57(4)	61(4)	61(4)	21(3)	−8(3)	−2(3)
C(9)	743(2)	3491(3)	2278(9)	48(3)	46(3)	62(4)	−7(3)	2(3)	−4(3)
Si(10)	1534(1)	3645(1)	1410(3)	43(1)	44(1)	69(1)	−2(1)	1(1)	−9(1)
C(11)	1870(2)	2628(3)	1011(10)	38(3)	53(3)	77(4)	−3(3)	−1(3)	−6(2)
Si(12)	1449(1)	1835(1)	9595(3)	35(1)	41(1)	54(1)	2(1)	2(1)	−0(1)
C(12)	1485(3)	2086(3)	6844(9)	62(4)	66(4)	61(4)	7(3)	12(4)	4(3)
C(13)	655(2)	1780(3)	610(8)	35(3)	40(3)	43(3)	1(3)	−5(3)	−1(2)
C(21)	1818(3)	−1019(4)	193(11)	66(4)	61(4)	108(6)	11(4)	3(4)	14(3)
C(22)	1437(3)	−209(4)	6373(11)	56(4)	79(4)	76(4)	−15(4)	14(4)	1(3)
C(61)	−1607(3)	1634(4)	3165(10)	56(4)	72(4)	80(5)	−17(4)	19(4)	−12(3)
C(62)	−1347(3)	2072(4)	8883(10)	53(4)	84(4)	80(5)	−3(4)	−14(4)	4(3)
C(101)	1983(3)	4190(4)	3333(11)	67(4)	65(4)	97(5)	−15(4)	−6(4)	−17(3)
C(102)	1550(3)	4275(4)	9096(11)	78(4)	66(4)	92(5)	10(4)	10(4)	−14(4)

Tabelle 4

Mittlere Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (grad) nach der Mittelung für die ideale Symmetrie $3m$-C_{3v} (vgl. Fig. 1). Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die Mittelwerte. Für die Einzelwerte gilt $\sigma(d) = 0.5$–0.7 pm bzw. $\sigma(\alpha) = 0.2$–$0.3°$

Bindung	Abstand (pm)	Bindungswinkel α (°)	
$d1$	186.2(5)	$\alpha1$	115.8(7)
$d2$	187.2(4)	$\alpha2$	108.6(3)
$d3$	188.5(7)	$\alpha3$	119.0(9)
$d4$	186.2(4)	$\alpha4$	107.3(2)
$d5$	186.9(5)	$\alpha5$	107.0(1)
$d6$	188.4(6)	$\alpha6$	110.0(7)
		$\alpha7$	111.3(5)
Diederwinkel γ (°)		$\alpha8$	112.8(6)
$d1$–$d1$–$d2$	±49.3	$\alpha9$	108.5(5)
$d3$–$d2$–$d1$	±50.9	$\alpha10$	109.8(3)
$d2$–$d3$–$d3$	±50.2		

Orientierungsmatrix bestimmt, sowie die Beugungsintensitäten gemessen (Mo-K_α-Strahlung; Graphitmonochromator; linearer Absorptionskoeffizient 3.31 cm^{-1}; ω-Scan mit 1° Breite; $2\theta \leq 55°$; 0.5–29.3 (grad min^{-1}); 2860 unabhängige Reflexe hkl, davon 2169 hkl mit $|F| > 3\sigma(F)$, die zur Bestimmung der Parameter verwendet wurden). Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL [5] auf einem Rechner Eclipse S/250. Durch Direkte Methoden wurden die Vorzeichen von 178 Strukturfaktoren festgelegt. Sie ergaben den grössten Teil des zentralen Molekülgerüsts. Die Verfeinerung der Atomparameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab bei anisotroper Beschreibung $R = 0.053$ (H-Atome isotrop). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstanten isotropen Temperaturkoeffizienten bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Ergebnis: Die Verbindung **6** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit den Gitterkonstanten $a = 2221.3(5)$, $b = 1651.3(5)$ und $c = 667.3(2)$ pm, $V = 2447.68$ Å^3. Die Elementarzelle enthält $Z = 4$ Moleküle (Molvolumen 368.50 cm^3 mol^{-1}, $d_x = 1.088$ g cm^{-3}). Die Atomparameter sind in Tabelle 3 angegeben. Tabelle 4 enthält die Bindungsabstände und Bindungswinkel. Die Benennung der Atome und die Zuordnung der funktionell verschiedenen Abstände und Winkel kann Fig. 1 entnommen werden. Ein Stereopaar des Moleküls ist in Fig. 2 dargestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Autoren, der Hinterlegungsnummer CSD 52644 und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3. *Diskussion*

Die mittleren Bindungsabstände $\bar{d}$(Si–C) = 187.1(10) pm und die mittleren Bindungswinkel $\bar{\alpha}_{endo} = 113.0°$, sowie die mittleren Torsionswinkel an den cyclischen Bindungen $d1$, $d2$ und $d3$ ($\bar{\gamma} = \pm 50.1°$) sprechen auf den ersten Blick für ein System abgeflachter Sechsringe in der Sesselkonformation, wie es für viele der von uns beschriebenen zyklischen Carbosilane typisch ist. Die Abflachung der Sechsringe ist hier noch stärker als z.B. im Spirosystem [6], was man besonders gut an den

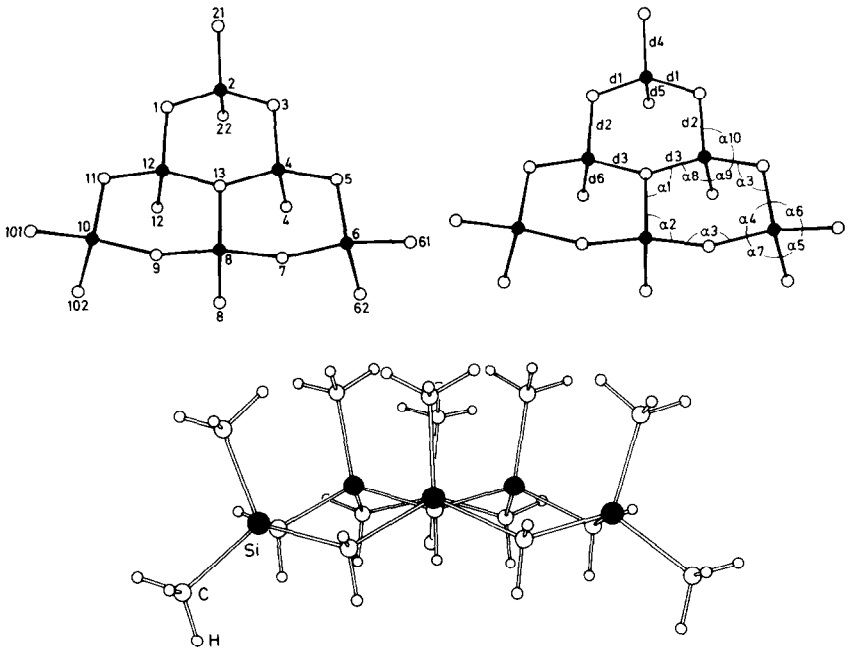


Fig. 1. Oben links: Systematische Benennung der Atome entsprechend Tab. 3. Oben rechts: Funktionell unterschiedliche Bindungsabstände *di* und Bindungswinkel *αi* für das Molekül **6** im Rahmen der Symmetrie $m3\text{-}C_{3v}$ (vgl. Tab. 4). Unten: Molekül **6** in Richtung der mittleren Molekülebene. Man erkennt deutlich die Wölbung (Si = schwarze Punkte; H = kleine Kreise).

Werten für die Torsionswinkel $\bar{\gamma}i$ und vor allem an den Bindungswinkeln $\alpha 1$ und $\alpha 3$ erkennen kann (Tab. 4; Fig. 1). Wieder fällt die Vergrösserung der endocyclischen Bindungswinkel an den C-Atomen auf ($\bar{\alpha} = 118.0°$!), die eine nahezu planare Konfiguration an diesen Atomen anzeigt. Das vorliegende System dreier Sechsringe in der Sesselkonformation kann jedoch für das tiefere Verständnis der konformativen Änderungen bei verschieden substituierten Trisilacyclohexanen als ein Glücksfall angesehen werden, denn das System erweist sich eindeutig als ein gewölbtes Molekül (Fig. 1, 2, 3), dessen topologische Eigenheiten einen neuen Weg zur Behandlung der strukturellen Details dieser und auch analoger Systeme aufzeigen.

Das Molekül eines Nonamethyl-hexasila-perhydrophenalens liegt in der *trans-trans-trans*-Form vor. Es besitzt im Rahmen der Fehlergrenzen die Symmetrie $3m\text{-}C_{3v}$ mit sämtlichen axialen CH_3-Gruppen (an Silicium) auf einer Seite der mittleren Molekülebene und sämtlichen axialen H-Atomen (an Kohlenstoff) auf der

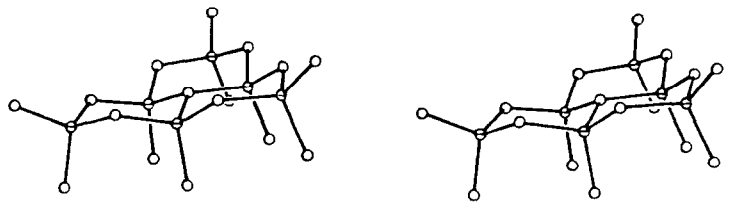


Fig. 2. Stereopaar des Moleküls **6**.

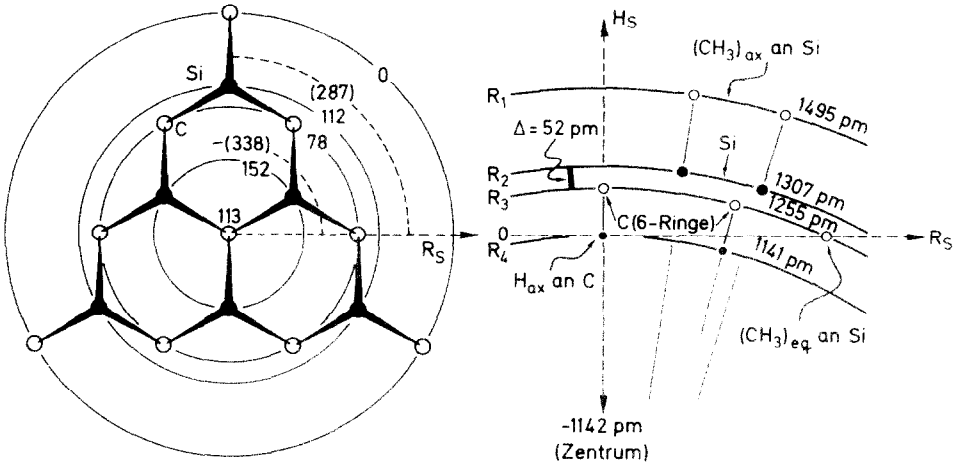


Fig. 3. Schematische Darstellung des gewölbten Moleküls **6** (Si-Atome = grosse schwarze Punkte). Links: Blick auf die Kugelhauben. Die Kreise, definiert durch die Radien R_s der betreffenden Kugelsegmente, entsprechen den relativen Höhenlinien (H_s in pm) der Atome bezogen auf die C-Atome der äquatorialen CH_3-Gruppen an Si ($H_s = 0$). In Klammern sind die Höhen H_s der axialen CH_3-Gruppen angegeben (unterbrochene Kreise). Rechts: Auftragung H_s gegen R_s für die neun funktionell verschiedenen Atome der Tricyclus **6** (einschliesslich der H-Atome). Man beachte, dass hier jeder Punkt bzw. Kreis jeweils alle funktionell gleichen Atome repräsentiert (vgl. Text).

anderen Seite (Fig. 1, 3). Die Van der Waals-Radien von CH_3 und H sind sehr unterschiedlich. Deshalb erzwingen die intramolekularen Kontakte zwischen den axialen CH_3-Gruppen einerseits und zwischen den axialen H-Atomen andererseits ganz offensichtlich die gleichmässige Wölbung des trizyklischen Systems in die Form einer Kugelhaube (Fig. 1, 2, 3). Mann kann sich sehr leicht durch ein Strukturmodell (Prentice Hall Model Kit) oder auch durch eine Rechnung davon überzeugen, dass *allein durch eine Wölbung* solcher zyklische Systeme *gleichzeitig* die drei allgemein beobachteten Effekte erzeugt werden: (a) Einebnung der Zyklen; (b) Verkleinerung der endocyclischen Bindungswinkel an den Atomen auf der Oberseite (hier Si); (c) Vergrösserung der endocyclischen Bindungswinkel an den Atomen auf der Unterseite (C). Wie Fig. 3 zeigt, liegen in den Molekülen der Verbindung **6** die axialen CH_3-Gruppen, die Si-Atome, die C-Atome der Ringe mit den äquatorialen CH_3-Gruppen und die axialen H-Atome jeweils auf Kugelhauben mit verschiedenen Radien R_1–R_4. Alle Kugeln haben im Rahmen der Fehlergrenzen das gleiche Zentrum, und insbesondere verlaufen die Bindungen Si–C(CH_3) und C–H(axiale Substituenten) *exakt radial*. Das Molekül besitzt einen mittleren Krümmungsradius von 1258 pm, also eine Krümmung von 0.79 nm^{-1}. Eine interessante Frage ist die nach synthetischen Wegen zur Schliessung solcher Moleküle zu vollständigen Kugeln.

Die Bindungsabstände Si–C zeigen eine signifikante Abhängigkeit von ihrer Funktion im Molekül. In den Sechsringen werden die Abstände von $d3$ = 188.5 pm über $d2$ = 187.2 pm zu $d1$ = 186.2 pm schrittweise kleiner, wenn man vom Zentrum zur Peripherie geht. Schliesslich beobachtet man den grössten Abstand $d6$(Si–C) = 188.4 pm zwischen den Si-Atomen und den C-Atomen der axialen CH_3-Gruppen. Alle diese Details sind Ausdruck der Spannungen im trizyklischen System.

Die Abflachung der Sechsringe ist beträchtlich: Der Abstand zwischen den (gekrümmtem) "Ebenen" der Si-Atome und der C-Atome beträgt nur noch 52 statt 62 pm bei idealer Sesselkonformation. Die Diederwinkel können hierfür als Mass verwendet werden ($\pm 50°$ statt $\pm 60°$). Auf die unterschiedlichen endozyklischen Bindungswinkel wurde bereits hingewiesen. Die Winkel $\alpha 1 = 115.8°$ und $\alpha 3 = 119.0°$ bzw. $\alpha 2 = 108.6°$ und $\alpha 4 = 107.3°$ sind Ausdruck der Wölbung des Moleküls (Fig. 1 und Fig. 3).

4. Experimentelle Einzelheiten

Die Bildung von **6**. Die Synthese der Ausgangsverbindung **3** wurde früher beschrieben [2]. Zur Bildung von **6** wurden 12 g (17 mmol) von **3** mit 3 g $AlBr_3$ in 25 ml Benzol bei 25 °C 5 h gerührt. Danach wurden alle leichtflüchtigen Verbindungen bei 25 °C/0.01 Torr abdestilliert (Vorlage gekühlt mit fl. N_2) und mit Hilfe des ^{1}H-NMR-Spektrums untersucht. Zur Entfernung des $AlBr_3$ wurde der Rückstand mit Aceton versetzt und anschliessend HCl-sauer hydrolysiert. Nach der Vorreinigung über Kieselgel lagen 5.6 g des Reaktionsgemisches vor. Insgesamt wurden gebildet: 1.9 g (21.6 mmol) TMS; 0.3 g (6.2 mmol) Disilapentan; 0.7 g (1.8 mmol) Verbindung **6** (10.6%).

Die Bildung von 7. 1.5 g (3.8 mmol) der Verbindung **6** wurden in 50 ml THF gelöst und bei 20 °C 10 ml (16 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von MeLi in Et_2O zugetropft. Nach NMR-Untersuchungen von Proben des Reaktionsgemisches war die Lithiierung von **6** zu **7** nach 20 h abgeschlossen. Die Hydrolyse von **7** mit Wasser führt zu **6** und **6a** im Verhältnis 2/1.

Literatur

1 G. Fritz und J. Honold, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
2 G. Fritz, J. Neutzner und H. Volk, Z. Anorg. Allg. Chem., 497 (1983) 21.
3 G. Fritz, H. Volk, K. Peters, E.-M. Peters und H.G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., 497 (1983) 119.
4 G. Fritz und G. Brauch, Z. Anorg. Allg. Chem., 497 (1983) 134.
5 G.M. Sheldrick, SHELXTL-System Rev. 4.1, 1983.
6 K. Peters, E.-M. Peters und H.G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., 502 (1983) 61.