

Viergliedrige Silicium-Stickstoff-Ringe – Synthese und Reaktionen

Ursula Kliebisch, Uwe Klingebiel* und Norbert Vater

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 18. Februar 1985

Fluorsilylamine $R_2SiF-NH_2$, $R = iPr$ (**1**), $NMeSiMe_3$ (**2**), werden durch Reaktion der Difluorsilane mit $LiNH_2$ erhalten. **1** und **2** reagieren mit $BuLi$ zu den entsprechenden Lithiumsalzen **1a** und **2a**. LiF -Abspaltung aus **1a** führt zur Bildung von Cyclodi-, -tri- und -tetrasilazanen (**4–6**). Aus **2a** entsteht nur das Cyclodisilazan **3**. Mit Halogensilanen reagieren **1a** und **2a** unter Substitution (**7, 8**). Die schrittweise Bildung von NH -funktionellen Cyclodisilazanen ist möglich (**12**). Mono- (**12–15**) und disubstituierte (**16–18**) Cyclodisilazane wurden isoliert. Ringkopplung zu **19** erfolgt in der Reaktion von **17** mit lithiiertem **4**.

Four-membered Silicon-Nitrogen Rings – Synthesis and Reactions

Fluorosilylamines $R_2SiF-NH_2$, $R = iPr$ (**1**), $NMeSiMe_3$ (**2**), are obtained by the reaction of the difluorosilanes with $LiNH_2$. **1** and **2** react with $BuLi$ to give the corresponding lithium salts **1a** and **2a**. The LiF elimination from **1a** leads to the formation of cyclodi-, -tri-, and -tetrasilazanes (**4–6**). From **2a** only cyclodisilazane **3** is formed. Substitution takes place in reactions of **1a** and **2a** with halogensilanes (**7, 8**). Stepwise synthesis of NH -functional cyclodisilazanes is possible (**12**). Mono- (**12–15**) and disubstituted (**16–18**) cyclodisilazanes are isolated. Ring coupling to **19** is achieved in the reaction of **17** with lithiated **4**.

Die klassische Methode der Cyclosilazanbildung, die Ammonolyse von Dichlorsilanen^{1–3}, führt zur Bildung sechs- und achtegliedriger Cyclosilazane. Das Auftreten viergliedriger, NH -funktioneller Systeme oder das eines Primärbausteins $>Si(NH_2)Cl$ wurde in diesen Reaktionen trotz der in großer Zahl variierten Organylsubstituenten nicht beobachtet. Voluminöse *tert*-Butylsubstituenten bewirken die Bildung des Di-*tert*-butyldiaminosilans, das auch unter drastischen Bedingungen nicht zur Kondensation und Cyclisierung gebracht werden kann⁴.

Uns gelang kürzlich durch Umsetzung von Diorganyldifluorsilanen mit $LiNH_2$ die Darstellung erster Aminofluorsilane des Typs $R_2SiF(NH_2)$, deren basenkatalysierte Cyclisierung zu NH -funktionellen Cyclodisilazanen führte^{5,6}.

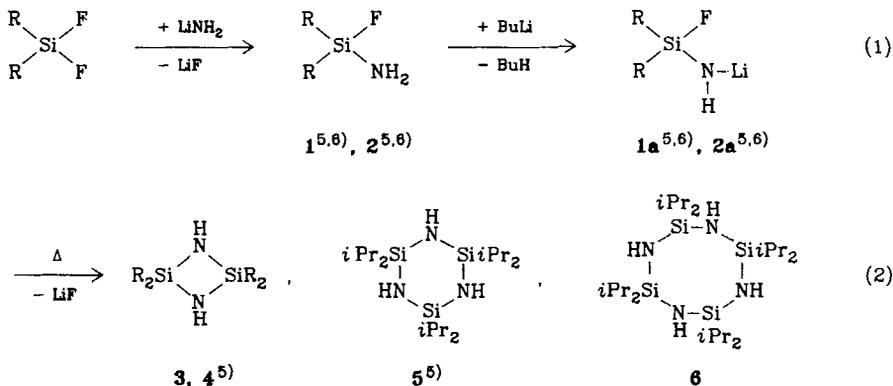
Während Substitutions- und Ringkopplungsreaktionen an Cyclotrisilazan gut untersucht sind^{7,8}, sind derartige Studien an Cyclodisilazan weitgehend unbekannt. So führte der Versuch der Metallierung des durch Ammonolyse dargestellten NH -funktionellen 2,2,4,4-Tetramethyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazans zum Abbau des Vierringgerüsts⁹. Als Ursachen hierfür wurden die hohe Reaktivität der Verbindung und die erhebliche Ringspannung angeführt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, das Reaktionsverhalten der von uns dargestellten Ringsysteme näher kennenzulernen.

Ergebnisse

Außer voluminösen Organyl-^{5,6)} stabilisieren auch Silylaminogruppen primäre Fluorsilylamine. **1**^{5,6)} und **2** wurden nach bewährtem Verfahren aus Difluorsilanen durch Reaktion mit LiNH₂ dargestellt (Gl. 1).

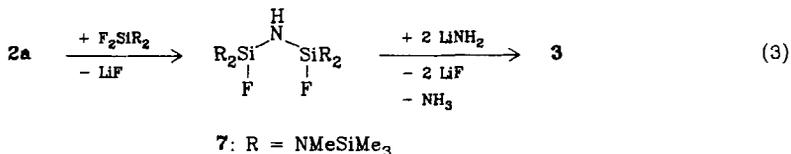
Unter vermindertem Druck destillieren **1** und **2** ohne Kondensation. In unpolaren Lösungsmitteln, z. B. *n*-Hexan, reagieren **1** und **2** mit C₄H₉Li bei 0°C zu ihren Lithiumverbindungen **1a** und **2a**. Bei Zugabe von THF oder beim Erwärmen cyclisieren **1a** und **2a** unter LiF-Abgabe. Während für **2a** nur die Bildung des Cyclodisilazans **3** beobachtet wurde, entsteht aus **1a** weitgehend der Vierring **4**^{5,6)}, als Minderkomponente jedoch auch der Sechsring **5**^{5,6)} und, wie wir nun durch Aufarbeiten wiederholter Ansätze im Reaktionsrückstand fanden, das Cyclotetrasilazan **6** (Gl. 2).



1, 1a, 4: R = *i*Pr

2, 2a, 3: R = NMeSiMe₃

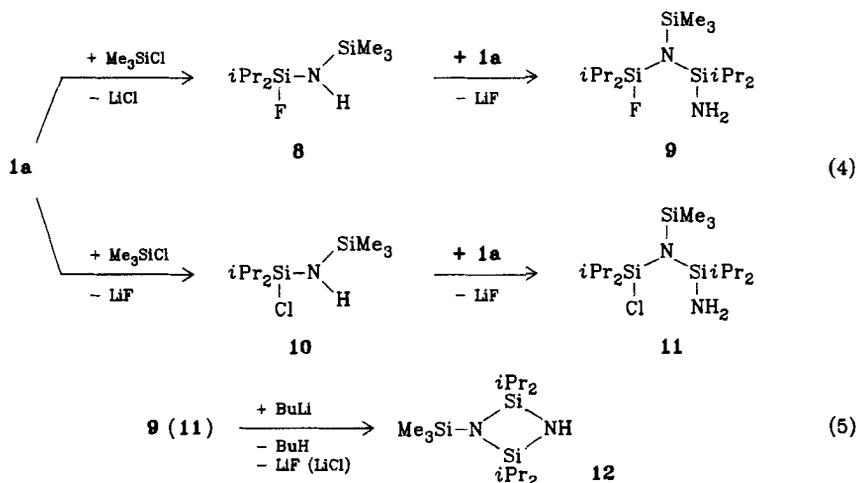
Die Stabilität der lithiierten, primären Fluorsilylamine **1a**⁵⁾ und **2a** erlaubt den schrittweisen Aufbau von Cyclodisilazanen (Gl. 3).



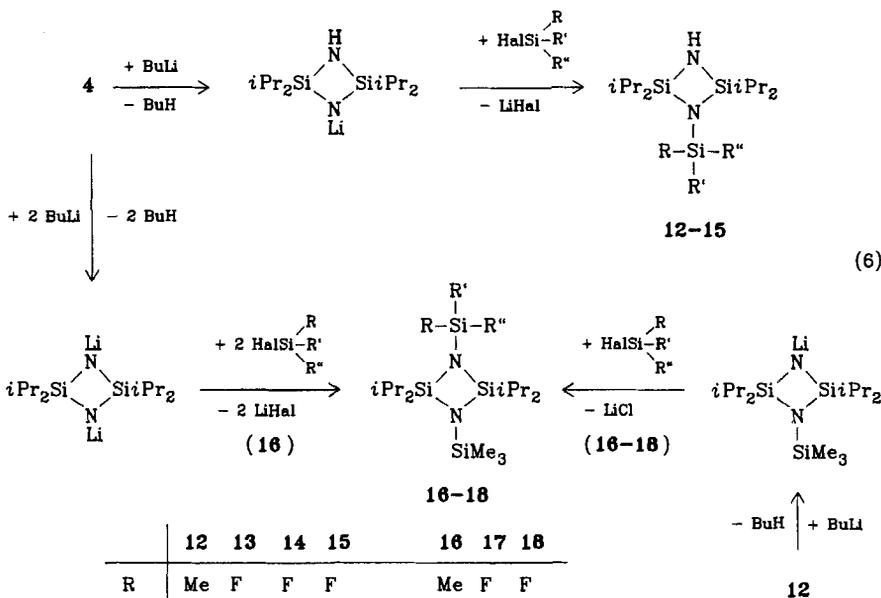
Wird **1a** mit Chlortrimethylsilan substituiert, treten außer der gewünschten Verbindung **8** die Produkte **9**, **11** auf.

Die Bildung von **9** ist mit der Lithiierung von **8** durch **1a** unter Rückgewinnung von **1** zu erklären. **1** reagiert mit lithiiertem **8** zu **9** (Gl. 4). Da jedoch weder **1** noch **8** von im Reaktionsgemisch vorhandenem Me₃SiCl oder LiCl chloriert werden, liegt der Bildung von **10** und **11** ein komplizierterer Reaktionsablauf zugrunde. Problemlos zu erklären ist jedoch das Entstehen von **10** und **11** nach einem von Wiberg¹⁰⁾ gefundenen Synthesprinzip für Silaethene, das die LiF-Eliminierung aus lithiierten Fluorsilylethanen

durch die katalysierende Wirkung des Me_3SiCl nutzt. Übertragen auf die vorliegende Reaktion erfolgt, katalysiert durch Me_3SiCl , LiF-Abspaltung aus **1a** und Me_3SiCl -Addition an **1a** unter Bildung von **10**. **11** entsteht aus **10** wie **9** aus **8** (Gl. 4). Eine saubere Abtrennung von **10** wurde nicht durchgeführt.



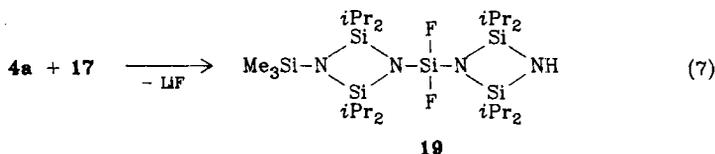
Durch intramolekulare Cyclisierung von **9** und **11** mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ wird der Vierring **12** erhalten (Gl. 5).



Aufgrund ihrer Funktionalität sind die Cyclodisilazane selbst Synthesebausteine für weitere Reaktionen. Sowohl Monolithierung und schrittweise Substitution als auch Dilithierung und Disubstitution sind ohne Spaltung des Ringgerüsts möglich (Gl. 6).

Wird **8** lithiiert und bei Abwesenheit von Reaktanden im Lösungsmittel erhitzt, entsteht ebenfalls **16**, und zwar als alleiniges Reaktionsprodukt.

Silylverknüpfte Cyclodisilazane wurden bisher aus Cyclotrisilazanen in basenkatalysierten Kontraktionsreaktionen erhalten^{11,12}. Wie wir mit der Darstellung von **19** zeigen, sind fluorsilylsubstituierte Vierringe gute Bausteine für die schrittweise Kopplung dieser Ringsysteme (Gl. 7).

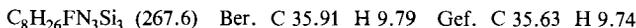


Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

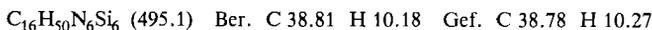
Die Versuche wurden unter trockenem N_2 ausgeführt. – Massenspektren: CH 5-Spektrometer der Firma Varian MAT, 70 eV (FI-Messungen). – ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren (30proz. Lösungen in CH_2Cl_2 , TMS, C_6F_6 int.), ^{29}Si -NMR-Spektren (50proz. Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$, TMS int.): Bruker WE-80 und AM 250 Kernresonanzgeräte. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325.

[Fluorbis[methyl(trimethylsilyl)amino]silyl]amin (**2**): 0.10 mol Difluorbis[methyl(trimethylsilyl)amino]silan in 100 ml Hexan werden unter Rühren mit einer Suspension von 0.10 mol LiNH_2 in 100 ml *n*-Hexan versetzt. Es wird 2 h gerührt und anschließend kurz zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und **2** durch Destillation gereinigt. Sdp. $103^\circ\text{C}/4$ mbar; Ausb. 6.75 g (25%) (neben 30% **7** und 10% **3**). – MS: $m/z = 267$ (M^+). – IR (kapillar): $3500, 3420\text{ cm}^{-1}$ (νNH_2). – ^1H -NMR: $\delta = 0.12$ SiMe_3 ($^5J_{\text{HF}} = 1$ Hz), 2.44 NCH_3 ($^4J_{\text{HF}} = 1.3$ Hz). – ^{19}F -NMR: $\delta = 40.7$. – ^{29}Si -NMR: $\delta = -40.7$ SiF ($J_{\text{SiF}} = 230.1$ Hz), 7.0 SiMe_3 .



2,2,4,4-Tetrakis[methyl(trimethylsilyl)amino]cyclodisilazan (**3**)

a) Aus **2**: Die Lösung von 50 mmol **2** in 100 ml *n*-Hexan wird bei 0°C mit 50 mmol *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. in *n*-Hexan) versetzt, 2 h gerührt und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reinigung von **3** erfolgt destillativ. Sdp. $105^\circ\text{C}/0.05$ mbar; Ausb. 8.3 g (67%). – MS: $m/z = 494$ (M^+). – IR (kapillar): 3520 cm^{-1} (νNH). – ^1H -NMR: $\delta = 0.12$ SiMe_3 , 2.52 NMe . – ^{29}Si -NMR: $\delta = -39.4$ SiN_4 , 5.03 SiMe_3 .



b) Aus **7**: 50 mmol **7** werden unter Rühren bei Raumtemp. zu einer Lösung von 100 mmol LiNH_2 in 100 ml THF getropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. NH_3 -Entwicklung tritt auf. Nach ca. 2 h wird im ^{19}F -NMR-Spektrum kein **7**-Peak mehr beobachtet. Die Aufarbeitung von **3** erfolgt wie unter a), Ausb. 18 g (70%).

2,2,4,4,6,6,8,8-Octaisopropylcyclotetrasilazan (**6**): Synthese analog **3** aus **1** und $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ^{5,6}. Schmp. 198°C ; Ausb. $<1\%$ neben **4** und **5**^{5,6}. – MS: $m/z = 473$ $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$. – IR

(kapillar): 3380 cm^{-1} (νNH). — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 16.13$ SiC, 18.44 CH_3 . — ^{29}Si -NMR: $\delta = -6.33$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_4$ (517.1) Ber. C 55.75 H 11.69 Gef. C 55.46 H 11.78

Bis[fluorbis[methyl(trimethylsilyl)amino]silyl]amin (7): 50 mmol **2** in 100 ml *n*-Hexan werden bei 0°C lithiiert. Die Lösung wird zu einer Lösung von 50 mmol Difluorbis[methyl(trimethylsilyl)amino]silan in 50 ml *n*-Hexan getropft. Anschließend wird innerhalb 4 h auf Raumtemp. erwärmt. Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. abgepumpt und **7** destillativ gereinigt. Sdp. 120°C/0.05 mbar; Ausb. 18 g (70%). — MS: $m/z = 517$ (M^+). — IR: 3400 cm^{-1} (νNH). — ^1H -NMR: $\delta = 0.13$ SiMe_3 ($^5J_{\text{HF}} = 1.1$ Hz), 2.58 NMe ($^4J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz). — ^{19}F -NMR: $\delta = 37.5$. — ^{29}Si -NMR: $\delta = -43.15$ SiF ($J_{\text{SiF}} = 226.6$ Hz), 6.86 SiMe_3 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{49}\text{F}_2\text{N}_5\text{Si}_6$ (518.1) Ber. C 37.09 H 9.53 Gef. C 36.86 H 9.81

Verbindungen 8, 9, 11: Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog **7** aus jeweils 30 mmol **1**, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und Me_3SiCl . **8**, **9** und **11** werden durch Destillation getrennt.

(Fluordiisopropylsilyl)(trimethylsilyl)amin (8): Sdp. 78°C/10 mbar; Ausb. 10 g (15%). — MS: $m/z = 221$ (M^+). — IR: 3380 cm^{-1} (νNH). — ^1H -NMR: $\delta = 0.12$ SiMe_3 ($^5J_{\text{HF}} = 0.6$ Hz). — ^{19}F -NMR: $\delta = 4.13$ ($J_{\text{FSiNH}} = 6.8$ Hz). — ^{29}Si -NMR: $\delta = 4.31$ SiMe_3 , 5.61 SiF ($J_{\text{SiF}} = 290.28$ Hz).

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{FNSi}_2$ (221.5) Ber. C 48.81 H 10.92 Gef. C 50.26 H 10.89

(Aminodiisopropylsilyl)(fluordiisopropylsilyl)(trimethylsilyl)amin (9): Sdp. 65°C/0.01 mbar; Ausb. 11.2 g (32%). — MS: $m/z = 350$ (M^+). — IR: 3510, 3370 (νNH_2 , NH). — ^{19}F -NMR: $\delta = 10.13$. — ^{29}Si -NMR: $\delta = -0.84$ SiNH_2 , 2.25 SiMe_3 , 4.10 SiF ($J_{\text{SiF}} = 293.9$ Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{FN}_2\text{Si}_3$ (350.7) Ber. C 51.37 H 11.21 Gef. C 51.43 H 10.63

(Aminodiisopropylsilyl)(chlordiisopropylsilyl)(trimethylsilyl)amin (11): Sdp. 80°C/0.01 mbar; Ausb. 11.0 g (30%). — MS: $m/z = 323$ [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$] $^+$. — IR: 3520, 3350 (νNH_2). — ^{29}Si -NMR: $\delta = -0.73$ SiNH_2 , 2.26 SiMe_3 , 17.36 SiCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{Si}_3$ (367.2) Ber. C 49.06 H 10.71 Gef. C 49.51 H 10.52

2,2,4,4-Tetraisopropyl-1-(trimethylsilyl)cyclodisilazan (12): Die Lösung von 0.10 mol **9** oder **11** in 50 ml *n*-Hexan wird unter Rühren bei 0°C mit 0.10 mol *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. in *n*-Pentan) versetzt, 1 h gerührt und anschließend 1 h zum Sieden erhitzt. **12** wird destillativ gereinigt. Sdp. 80°C/0.01 mbar; Ausb. 18 g (55%). — MS: $m/z = 330$ (M^+). — IR: 3510 cm^{-1} (νNH). — ^{29}Si -NMR: $\delta = -4.9$ SiMe_3 , 9.67 SiPr $_2$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}_3$ (330.7) Ber. C 54.47 H 11.58 Gef. C 53.88 H 11.34

Cyclodisilazane 13–15: 0.10 mol **4** wird mit äquimolaren Mengen *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. in *n*-Hexan) lithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung wird das Lithiumsalz zu dem jeweiligen Difluorsilan in 50 ml *n*-Hexan getropft. Nach beendeter Reaktion — ca. 2 h, der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt — wird das Lösungsmittel i. Vak. abgepumpt, und **13–15** werden destillativ gereinigt.

1-(Fluordiisopropylsilyl)-2,2,4,4-tetraisopropylcyclodisilazan (13): Sdp. 118°C/0.01 mbar; Ausb. 24 g (60%). — IR: 3510 cm^{-1} (νNH). — MS: $m/z = 347$ [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$] $^+$. — ^{19}F -NMR: $\delta = 17.0$. — ^{29}Si -NMR: $\delta = -1.35$ SiF ($J_{\text{SiF}} = 287.7$ Hz), 10.5 Si-Ring ($^3J_{\text{SiF}} = 1.47$ Hz).

$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{FN}_2\text{Si}_3$ (390.8) Ber. C 55.32 H 11.09 Gef. C 55.55 H 10.62

1-(Fluormethylphenylsilyl)-2,2,4,4-tetraisopropylcyclodisilazan (14): Sdp. 112°C/0.01 mbar; Ausb. 29.9 g (75%). — IR: 3510 cm^{-1} (νNH). — MS: $m/z = 396$ (M^+). — ^1H -NMR: $\delta = 0.44$

SiMe ($^3J_{\text{HF}} = 6.0$ Hz), 0.95–1.1 CHMe₂, 7.5 C₆H₅. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 14.6$. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -13.44$ SiF ($J_{\text{SiF}} = 271.1$ Hz), 10.9 SiPr₂.

C₁₉H₃₅FN₂Si₃ (398.8) Ber. C 57.52 H 9.40 Gef. C 57.68 H 9.44

1-[Fluorbis[methyl(trimethylsilyl)amino]silyl]-2,2,4,4-tetraisopropylcyclodisilazan (15): Sdp. 150°C/0.01 mbar; Ausb. 20 g (40%). – MS: $m/z = 508$ (M⁺). – IR: 3510 cm⁻¹ (νNH). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.11$ SiMe₃ ($^3J_{\text{HF}} = 1.4$ Hz), 0.92–1.2 CHMe₂, 2.61 NMe ($^4J_{\text{HF}} = 1.4$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 46.0$. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -46.41$ SiF ($J_{\text{SiF}} = 222.7$ Hz), 6.40 SiMe₃, 9.56 SiPr₂.

C₂₀H₅₃FN₄Si₅ (509.1) Ber. C 47.19 H 10.49 Gef. C 46.96 H 10.23

2,2,4,4-Tetraisopropyl-1,3-bis(trimethylsilyl)cyclodisilazan (16): 0.10 mol **8** wird in 100 ml *n*-Hexan bei 0°C lithiiert. Anschließend wird 2 h zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. **16** wird durch Vakuumsublimation bei 120°C/0.01 mbar gereinigt. Schmp. 303°C; Ausb. 8.0 g (40%). – MS: $m/z = 359$ [M – C₃H₇]⁺. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.12$ SiMe₃, 0.94–1.2 CHMe₂. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -5.29$ SiMe₃, 9.69 SiPr₂.

C₁₈H₄₆N₂Si₄ (402.9) Ber. C 53.66 H 11.51 Gef. C 53.31 H 11.19

Verbindungen 17–19: 0.10 mol **12** bzw. **4** wird bei Raumtemp. mit 0.10 mol *n*-C₄H₉Li (15proz. in *n*-Hexan) lithiiert. Anschließend wird das Lithiumsalz auf –30°C gekühlt und unter Rühren zu 0.10 mol SiF₄ (**17**), PhSiF₃ (**18**) bzw. **17** (**19**) in jeweils 200 ml *n*-Hexan/THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und **17** durch Sublimation, **18** und **19** durch Destillation gereinigt.

2,2,4,4-Tetraisopropyl-1-(trifluorsilyl)-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan (17): Subl.-P. 80°C/0.01 mbar, Schmp. 136°C; Ausb. 33 g (80%). – MS: $m/z = 414$ (M⁺). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 18.7$. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -88.23$ SiF₃ ($J_{\text{SiF}} = 202.2$ Hz), –2.82 SiMe₃, 12.36 SiPr₂.

C₁₅H₃₇F₃N₂Si₄ (414.8) Ber. C 43.43 H 8.99 Gef. C 43.91 H 9.04

1-(Difluorphenylsilyl)-2,2,4,4-tetraisopropyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan (18): Sdp. 128°C/0.05 mbar; Ausb. 42 g (65%). – MS: $m/z = 429$ [M – C₃H₇]⁺. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 32.5$. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -53.03$ SiF₂ ($J_{\text{SiF}} = 261.9$ Hz), –3.55 SiMe₃, 11.77 SiPr₂.

C₂₁H₄₂F₂N₂Si₄ (472.9) Ber. C 53.34 H 8.95 Gef. C 52.93 H 8.92

Difluor(2,2,4,4-tetraisopropylcyclodisilazan-1-yl)[2,2,4,4-tetraisopropyl-3-(trimethylsilyl)cyclodisilazan-1-yl]silan (19): Sdp. 160°C/0.01 mbar; Ausb. 30 g (46%). – MS: $m/z = 610$ [M – C₃H₇]⁺. – IR: 3510 cm⁻¹ (νNH). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 40.8$. – $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -68.53$ SiF₂ ($J_{\text{SiF}} = 220.5$ Hz), –4.34 SiMe₃, 10.88 SiPr₂ ($^3J_{\text{SiF}} = 1.2$ Hz), 11.49 SiPr₂ ($^3J_{\text{SiF}} = 1.6$ Hz).

C₂₇H₆₆F₂N₄Si₆ (653.4) Ber. C 49.64 H 10.18 Gef. C 49.33 H 9.88

- 1) J. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Wiley-Interscience, London 1970.
- 2) U. Wannagat, Chem.-Ztg. **97**, 105 (1973).
- 3) U. Wannagat, L. Gerschler und H.-J. Wismar, Monatsh. Chem. **102**, 1834 (1971).
- 4) L. H. Sommer und L. J. Tyler, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1030 (1954).
- 5) U. Klingebiel und N. Vater, Chem. Ber. **116**, 3277 (1983).
- 6) U. Klingebiel und N. Vater, Angew. Chem. **94**, 870 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 857 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1865.
- 7) U. Klingebiel, D. Enterling und A. Meller, Chem. Ber. **110**, 1277 (1977).
- 8) M. Hesse und U. Klingebiel, J. Organomet. Chem. **C1**, 221 (1981).
- 9) R. P. Bush, N. C. Lloyd und C. A. Pearce, Chem. Commun. **1967**, 1269.
- 10) N. Wiberg, J. Organomet. Chem. **273**, 141 (1984).
- 11) W. Fink, Helv. Chim. Acta **51**, 1011 (1968).
- 12) W. Clegg, M. Hesse, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick und K. Skoda, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1359 (1980).