

Sieben- ($N_2O_2Si_3$) und achtgliedrige ($N_2O_2Si_4$) Ringe aus einem (Hydroxysilyl)hydrazin und 1-Amino-3-fluorsiloxanen

Onno Graalman, Uwe Klingebiel* und Matthias Meyer

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

Eingegangen am 30. Juli 1985

Halogenfunktionelle Siloxane $[(Me_3C)_2SiCl-O-SiHalR_2]$, Hal = F, R = CMe₃ (**2**), Hal = Cl, R = Ph (**3**) werden durch Reaktion der Dihalogenosilane mit $(Me_3C)_2Si(Cl)OLi$ (**1a**) erhalten. Mit Ammoniak reagiert $(Me_3C)_2Si(Cl)OH$ (**1**) glatt unter Bildung des Aminosilanols $(Me_3C)_2Si(NH_2)OH$ (**4**), dessen Lithiumsalz **4a** mit Fluorsilanen die amino- und fluorfunktionellen Siloxane **5–8** $[(Me_3C)_2Si(NH_2)-O-SiFRR']$, R = R' = Me (**5**), R = R' = CMe₃ (**6**), R = F, R' = CMe₃ (**7**), R = F, R' = N(SiMe₃)₂ (**8**) bildet. Primäre Amine reagieren mit **1** unter intermolekularer HCl-Abspaltung zum 1-Chlor-3-hydroxysiloxan **9**, Hydrazin zum *N,N'*-Bis(hydroxysilyl)hydrazin **10**, Methylhydrazin zum *N*-(Hydroxysilyl)-*N'*-methylhydrazin **11** und *N,N'*-Dimethylhydrazin zu **9**. Die Reaktion des Dilithiumsalzes **10a** mit $F_3SiN(SiMe_3)_2$ führt zur Bildung des siebengliedrigen $N_2O_2Si_3$ -Ringes **12**. Durch LiF-Eliminierung aus lithiiertem **5** und **7** entstehen die 1,5,3,7,2,4,6,8-Dioxadiazatetrasiloxane **13** und **14**.

Seven- ($N_2O_2Si_3$) and Eight-membered ($N_2O_2Si_4$) Rings from a (Hydroxysilyl)hydrazine and 1-Amino-3-fluorosiloxanes

Halogeno-functional siloxanes $[(Me_3C)_2SiCl-O-SiHalR_2]$, Hal = F, R = CMe₃ (**2**), Hal = Cl, R = Ph (**3**) are obtained in the reaction of dihalogenosilanes with $(Me_3C)_2Si(Cl)OLi$ (**1a**). $(Me_3C)_2Si(Cl)OH$ reacts smoothly with ammonia to form the aminosilanol $(Me_3C)_2Si(NH_2)OH$ (**4**). With fluorosilanes its lithium salt **4a** yields the amino- and fluoro-functional siloxanes **5–8** $[(Me_3C)_2Si(NH_2)-O-SiFRR']$, R = R' = Me (**5**), R = R' = CMe₃ (**6**), R = F, R' = CMe₃ (**7**), R = F, R' = N(SiMe₃)₂ (**8**). Primary amines react with **1** by intermolecular HCl elimination to give the 1-chloro-3-hydroxysiloxane **9**, hydrazine reacts to form the *N,N'*-bis(hydroxysilyl)hydrazine **10**, methylhydrazine to yield the *N*-(hydroxysilyl)-*N'*-methylhydrazine **11**, and *N,N'*-dimethylhydrazine to give **9**. The reaction of the dilithium salt **10a** with $F_3SiN(SiMe_3)_2$ leads to the formation of the seven-membered $N_2O_2Si_3$ ring **12**. The 1,5,3,7,2,4,6,8-dioxadiazatetrasiloxanes **13** and **14** are obtained by LiF elimination from lithiated **5** and **7**, respectively.

Die Literatur der letzten zwei Jahrzehnte zeigt viele Beispiele der kinetischen Stabilisierung von Molekülen, die lange für instabil oder nicht existent gehalten wurden^{1–3}. Unsere Studien verfolgen das Ziel, Siliciumverbindungen, die aufgrund ihrer Substitution und Neigung zur Kondensation in Reaktionen als intermediäre Zwischenprodukte formuliert wurden, durch kinetische Effekte, d. h. ste-

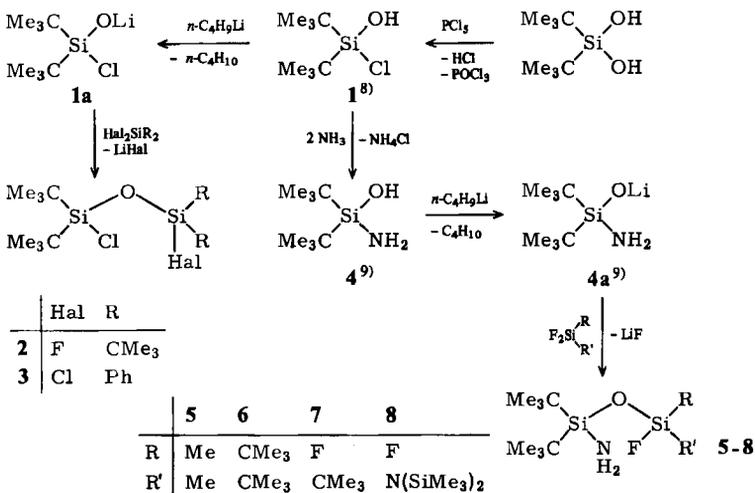
risch anspruchsvolle Liganden, zu stabilisieren. Als geeigneter Ligand bewährte sich die *tert*-Butylgruppe, die zur Isolierung erster >Si(F)NH_2 -⁴), >Si(F)PH_2 -⁵), >Si(F)ONH_2 -⁶), >Si(Hal)OH -^{7,8}) und $\text{>Si(NH}_2\text{)OH}$ -⁹) -Verbindungen führte. Unerwartet war die thermische Beständigkeit dieser Moleküle, z. B. wurden Kondensationsreaktionen bisher nicht beobachtet.

Ziel dieser Arbeit war zum einen, exemplarisch das Reaktionsverhalten des Chlorsilanols **1** und des Aminosilanols **4**⁹) zu untersuchen sowie zum anderen, die Synthese neuer Aminosilanole zu studieren.

Ergebnisse und Diskussion

Ein einfacher Weg zum Chlorsilanol **1**⁸) ist die Reaktion des Diols mit PCl_5 . **1** reagiert mit Lithiumorganylanen, z. B. mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, quantitativ zu seinem Lithiumsalz **1a** und ist somit ein geeigneter Synthesebaustein zur Darstellung halogenfunktioneller Siloxane.

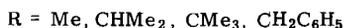
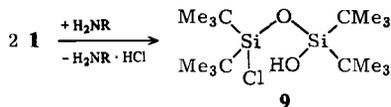
Ammoniak greift die Halogenfunktion von **1** unter Bildung des Aminosilanols **4**⁹) an. Wie **1** reagiert **4** mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ zum Lithium-aminosilanolat **4a**⁹). Erste 1-Amino-3-fluordisiloxane (**5**–**8**) konnten in Umsetzungen von **4a** mit Fluorsilanen isoliert werden.



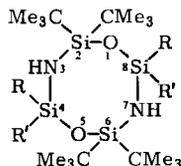
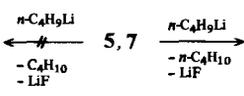
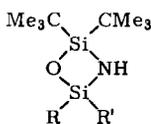
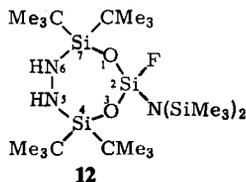
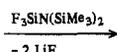
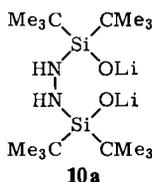
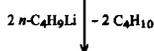
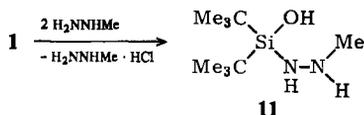
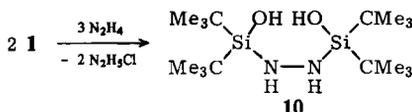
Die Synthese von **2** und **6** belegt erneut den leichten Zugang zu Tetra-*tert*-butyldisiloxanen in Reaktionen von Halogensilanen mit Silanolaten¹⁰). Die Kondensation von $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ unter H_2O -Abspaltung erfordert drastische Reaktionsbedingungen¹¹).

Nicht den erwarteten Verlauf nahmen Umsetzungen primärer Amine mit **1**. Beabsichtigt war – gleich der Bildung von **4** – die Synthese neuer Aminosilanole. Isoliert wurde jedoch das Disiloxan **9**, entstanden aus zwei Molekülen **1** unter intermolekularer HCl -Abspaltung, d. h., im Gegensatz zu NH_3 , das zum Amino-

silanol **4** reagiert, fungieren die untersuchten primären Amine H_2NR ausschließlich als HCl-Fänger.



Aufgrund vergleichbarer Basizität von z. B. NH_3 ($pK_B = 4.76$) und Benzylamin ($pK_B = 4.64$), ist als Ursache für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der sterische Effekt der Amine anzunehmen. Gefestigt wird diese Annahme durch Reaktionen von **1** mit Hydrazinen. Aus der Umsetzung von **1** mit N_2H_4 ($pK_B = 6.07$) resultiert das *N,N'*-Bis(hydroxysilyl)hydrazin **10**, d. h., die Reaktion erfolgt im molaren Verhältnis 2:1. Das Monosubstitutionsprodukt konnte auch bei variierten Reaktionsbedingungen (niedere Temperaturen, Verdünnung) nicht isoliert werden. *N,N*-Dimethylhydrazin führt erneut unter intermolekularer HCl-Abspaltung zu **9**. *N*-Methylhydrazin hingegen reagiert mit **1** zum gewünschten (Hydroxysilyl)hydrazin **11**.



	R	R'
13	Me	Me
14	F	CMe ₃

Richtungswisende Arbeiten über die gezielte Darstellung Si-haltiger Ringe von Wannagat und Mitarbb. beruhen auf der Kondensation α,ω -difunktionaler Bausteinketten¹²⁾. Eingesetzt werden hier Bausteinketten, die als funktionelle Gruppen H-Atome tragen, die zuvor metalliert werden können, und Bausteinketten, die mit Si-Atomen abschließen und als funktionelle Einheiten Halogenatome tragen.

10 ist H-acid und reagiert, wie am Beispiel der Umsetzung mit $n-C_4H_9Li$ und $F_3SiN(SiMe_3)_2$ gezeigt wird, unter Ringschluß zu **12**.

Bifunktionell sind Verbindungen des Typs 5–8. Als Abgangsgruppe steht in diesen Molekülen sowohl der acide Wasserstoff der NH_2 -Gruppe, der lithierbar ist, als auch das Fluoratom der Silylgruppe zur Verfügung. Die LiF-Abspaltung aus lithiertem 5 oder 7 führt nicht zum vier-, sondern intermolekular zum achtegliedrigen Ring (13, 14).

($SiOSiN$)₂-Achtringe sind auf mehreren Wegen zugänglich^{12–15}). Die hier vorgestellte Synthese (Beispiel 14) zeigt erstmals einen gezielten Zugang zu halogenfunktionellen Systemen. Das *cis/trans* (2:3)-Isomerengemisch von 14 konnte nicht durch wiederholte Kristallisation getrennt werden.

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

Experimenteller Teil

Massenspektren: CH 5-Spektrometer, Varian. — ¹H-, ¹⁹F-NMR-Spektren: 30proz. Lösungen in CH_2Cl_2 , TMS, C_6F_6 int. — ²⁹Si-NMR-Spektren: 30proz. Lösungen in CH_2Cl_2/C_6D_6 , TMS int., Bruker WP 80-Kernresonanzgerät. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325.

Siloxane 2 und 3: 50 mmol 1⁸⁾ werden mit 50 mmol $n-C_4H_9Li$ (15proz. in *n*-Hexan) lithiert. Nach beendeter Butanabspaltung wird zu 50 mmol Hal_2SiR_2 (Hal = F, R = CMe_3 , 2; Hal = Cl, R = C_6H_5 , 3) in 50 ml *n*-Hexan getropft. Zur Vervollständigung der exothermen Reaktion wird anschließend 2 h zum Sieden erhitzt. 2 und 3 werden destillativ gereinigt. 2 kristallisierte nach der Destillation aus.

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-1-chlor-3-fluorodisiloxan (2): Sdp. 67°C/0.01 mbar, Schmp. 38°C, Ausb. 11.2 g (63%). — MS: $m/z = 354 M^+$. — ¹H-NMR: $\delta = 0.94 CMe_3SiF$ ($J_{HF} = 1$ Hz), 0.98 CMe_3SiCl . — ¹⁹F-NMR: $\delta = 10.7$. — ²⁹Si-NMR: $\delta = 5.8 SiCl$, $-15.3 SiF$ ($J_{SiF} = 315.9$ Hz).

$C_{16}H_{36}ClFOSi_2$ (355.1) Ber. C 54.12 H 10.22 Gef. C 53.93 H 10.01

1,1-Di-tert-butyl-1,3-dichlor-3,3-diphenyldisiloxan (3): Sdp. 120°C/0.01 mbar, Ausb. 11.1 g (54%). — MS: $m/z = 410 M^+$. — ¹H-NMR: $\delta = 1.04 CMe_3$, 7.5 C_6H_5 . — ²⁹Si-NMR: $\delta = -20.7 SiC_6H_5$, 8.7 $SiCMe_3$.

$C_{20}H_{28}Cl_2OSi_2$ (411.5) Ber. C 58.37 H 6.86 Gef. C 58.22 H 6.67

Amino-di-tert-butylsilanol (4)⁹⁾: In eine Lösung von 50 mmol 1 in 100 ml *n*-Hexan wird bei Raumtemp. bis zur Sättigung NH_3 geleitet. Anschließend wird NH_4Cl abgesaugt, das Lösungsmittel abdestilliert und 4 i. Vak. sublimiert. Subl.-P. 40°C/0.01 mbar, Schmp. 94°C, Ausb. 5.0 g (57%). — MS: $m/z = 175 M^+$. — IR (Nujol): 3700 (OH), 3400, 3320 cm^{-1} (NH_2). — ¹H-NMR: $\delta = 0.43 NH_2$, 1.03 CMe_3 , 2.28 OH. — ²⁹Si-NMR: $\delta = -3.8$.

$C_8H_{21}NOSi$ (175.3) Ber. C 54.80 H 12.07 Gef. C 54.72 H 12.01

Lithium-amino-di-tert-butylsilanolat (4a)⁹⁾: 20 mmol 4 in 30 ml *n*-Hexan werden unter Rühren mit 20 mmol $n-C_4H_9Li$ (15proz. in *n*-Hexan) versetzt. Anschließend wird 1 h zum Sieden erhitzt. 4a kristallisiert bei Raumtemp. aus und wird durch wiederholte Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt. 4a ist im Festzustand und in der Gasphase tetramer. Schmp. 214°C, Ausb. 3.6 g (96%). — MS: $m/z = 667 [M - C_4H_9]^+$. — ¹H-NMR: $\delta = 0.28 NH_2$, 1.12 CMe_3 . — ²⁹Si-NMR: $\delta = -10.1$.

$C_8H_{20}LiNOSi$ (181.3) Ber. C 53.01 H 11.12 Gef. C 53.09 H 11.18

1-Amino-3-fluordisiloxane 5–8: 50 mmol **4a** in 100 ml *n*-Hexan werden zu 50 mmol des jeweiligen Fluorsilans in 20 ml *n*-Hexan getropft. Die Lösung wird ca. 1 h zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. **5–8** werden destillativ gereinigt.

1-Amino-1,1-di-tert-butyl-3-fluor-3,3-dimethyldisiloxan (5): Sdp. $85^\circ\text{C}/7$ mbar, Ausb. 10.0 g (80%). – MS: $m/z = 251 \text{ M}^+$. – ^1H -NMR: $\delta = 0.19 \text{ SiMe}$ ($^3J_{\text{HF}} = 6.1 \text{ Hz}$), 1.0 SiCMe_3 . – ^{19}F -NMR: $\delta = 32.86$. – ^{29}Si -NMR: $\delta = -10.29 \text{ SiCMe}_3$, -9.63 SiF ($J_{\text{SiF}} = 275.8 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{FNOSi}_2$ (251.5) Ber. C 47.76 H 10.42 Gef. C 47.69 H 10.39

1-Amino-1,1,3,3-tetra-tert-butyl-3-fluordisiloxan (6): Sdp. $70^\circ\text{C}/0.01$ mbar, Ausb. 8.4 g (50%). – MS: $m/z = 335 \text{ M}^+$. – ^1H -NMR: $\delta = 1.04 \text{ SiCMe}_3$, 1.07 SiFCMe_3 ($^4J_{\text{HF}} = 1.1 \text{ Hz}$). – ^{19}F -NMR: $\delta = 9.7$. – ^{29}Si -NMR: $\delta = -17.67 \text{ SiF}$ ($J_{\text{SiF}} = 311.6 \text{ Hz}$), -11.67 SiNH_2 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{FNOSi}_2$ (335.7) Ber. C 57.25 H 11.41 Gef. C 57.32 H 11.54

1-Amino-1,1,3-tri-tert-butyl-3,3-difluordisiloxan (7): Sdp. $45^\circ\text{C}/0.5$ mbar, Ausb. 11.6 g (78%). – MS: $m/z = 240 [\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. – IR (kapillar): $3500, 3460 \text{ cm}^{-1} (\text{NH}_2)$. – ^1H -NMR: $\delta = 1.06 (\text{CMe}_3)_2$, $1.1 \text{ CMe}_3\text{SiF}$ ($^4J_{\text{HF}} = 1.0 \text{ Hz}$), 2.12 NH_2 . – ^{19}F -NMR: $\delta = 18.2$. – ^{29}Si -NMR: $\delta = -62.8 \text{ SiF}_2$ ($J_{\text{SiF}} = 288.3 \text{ Hz}$), $-8.3 \text{ Si}(\text{CMe}_3)_2$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{NOSi}_2$ (297.5) Ber. C 48.44 H 9.82 Gef. C 48.29 H 9.71

1-Amino-3-[bis(trimethylsilyl)amino]-1,1-di-tert-butyl-3,3-difluordisiloxan (8): Sdp. $80^\circ\text{C}/0.01$ mbar, Ausb. 16 g (80%). – MS: $m/z = 385 [\text{M} - \text{CH}_3]^+$. – ^1H -NMR: $\delta = 0.24 \text{ SiMe}_3$ ($^3J_{\text{HF}} = 0.86 \text{ Hz}$), 1.02 SiCMe_3 . – ^{19}F -NMR: $\delta = 32.46$. – ^{13}C -NMR: $\delta = 3.6 \text{ F}_2\text{SiNSiC}_3$ ($^4J_{\text{CF}} = 1.54 \text{ Hz}$), 19.66 SiCC_3 , 27.57 SiCC_3 . – ^{29}Si -NMR: $\delta = -85.26 \text{ SiF}_2$ ($J_{\text{SiF}} = 206.5 \text{ Hz}$), -8.38 SiCMe_3 , 6.26 SiMe_3 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{F}_2\text{N}_2\text{OSi}_4$ (400.8) Ber. C 41.95 H 9.56 Gef. C 42.12 H 9.71

1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-1-chlor-3-hydroxydisiloxan (9): Darstellung analog **4** aus **1** und primären Aminen. Sdp. $85^\circ\text{C}/0.01$ mbar, Schmp. 38°C , Ausb. 4.7 g (53%). – MS: $m/z = 352 \text{ M}^+$. – ^1H -NMR: $\delta = 1.10, 1.16 \text{ CMe}_3$. – ^{29}Si -NMR: $\delta = -7.8 \text{ SiOH}$, 2.4 SiCl .

$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{ClO}_2\text{Si}_2$ (353.1) Ber. C 54.43 H 10.56 Gef. C 54.29 H 10.37

***N,N'*-Bis(di-tert-butylhydroxysilyl)hydrazin (10):** Darstellung analog **4** aus **1** und N_2H_4 . Subl.-P. $90^\circ\text{C}/0.01$ mbar, Schmp. 140°C , Ausb. (bezogen auf **1**) 7.0 g (80%). – MS: $m/z = 348 \text{ M}^+$. – IR (Nujol): $3710 (\text{OH})$, $3400 \text{ cm}^{-1} (\text{NH})$. – ^1H -NMR: $\delta = 1.04 \text{ CMe}_3$, 2.8 OH , 3.3 NH . – ^{29}Si -NMR: $\delta = -8.31$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (348.7) Ber. C 55.12 H 11.56 Gef. C 55.18 H 11.71

***N*-(Di-tert-butylhydroxysilyl)-*N'*-methylhydrazin (11):** Darstellung analog **4** aus **1** und H_2NNHMe . Subl.-P. $40^\circ\text{C}/0.01$ mbar, Schmp. 102°C , Ausb. 6.1 g (60%). – MS: $m/z = 204 \text{ M}^+$. – ^1H -NMR: $\delta = 1.11 \text{ CMe}_3$, 2.30 NMe , 3.8 NH . – ^{13}C -NMR: $\delta = 20.43 \text{ SiC}$, 28.29 SiCC_3 , 43.19 NC . – ^{29}Si -NMR: $\delta = -8.08$.

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OSi}$ (204.4) Ber. C 52.89 H 11.84 Gef. C 53.04 H 12.02

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,4,7,7-tetra-tert-butyl-2-fluor-1,3,5,6,2,4,7-dioxadiazatrisilepan (12): 10 mmol **10** in 40 ml *n*-Hexan werden mit der zweimolaren Menge *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. in *n*-Hexan) lithiiert. Dann wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 10 mmol $\text{F}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt und erneut 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird vom Lösungsmittel und LiF getrennt und **12** destillativ gereinigt. Sdp. $125^\circ\text{C}/0.01$ mbar, Ausb. 3.2 g (58%). – MS: $m/z = 553 \text{ M}^+$. – ^1H -NMR: $\delta = 0.36 \text{ SiMe}_3$ ($^5J_{\text{HF}} = 0.5 \text{ Hz}$), 1.1 CMe_3 , 2.8 NH . – ^{19}F -

NMR: $\delta = 47.0$. — ^{29}Si -NMR: $\delta = -80.12$ SiF ($J_{SiF} = 210.6$ Hz), -11.35 SiCMe₃, 5.04 SiMe₃.

$C_{22}H_{56}FN_3O_2Si_5$ (554.1) Ber. C 47.69 H 10.19 Gef. C 47.48 H 9.98

2,2,6,6-Tetra-tert-butyl-4,4,8,8-tetramethyl-1,5,3,7,2,4,6,8-dioxadiazatetrasilocan (**13**): 20 mmol **5** in 50 ml *n*-Hexan werden unter Rühren mit 20 mmol *n*-C₄H₉Li (15proz. in *n*-Hexan) versetzt. Nach vollständiger Butanabspaltung (ca. 2 h bei Raumtemp.) wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum tritt nun kein SiF-Signal mehr auf. **13** wird vom Lösungsmittel sowie LiF getrennt und destilliert. Nach der Destillation kristallisiert **13** aus und wird aus *n*-Heptan umkristallisiert. Sdp. 120°C/0.01 mbar, Schmp. 218°C, Ausb. 3.0 g (65%). — MS: $m/z = 447$ [M — Me]⁺. — 1H -NMR: $\delta = 0.17$ SiMe, 0.98 SiCMe₃. — ^{29}Si -NMR: $\delta = -12.16$ SiMe, -13.39 SiCMe₃.

$C_{20}H_{50}N_2O_2Si_4$ (462.9) Ber. C 51.89 H 10.89 Gef. C 51.82 H 10.83

2,2,4,6,6,8-Hexa-tert-butyl-4,8-difluor-1,5,3,7,2,4,6,8-dioxadiazatetrasilocan (**14**): Darstellung aus **7** und Reinigung analog **13**. Sdp. 115°C/0.01 mbar, Schmp. 234–236°C (*cis/trans*-Isomere 2:3); Ausb. 3.4 g (62%). — MS: $m/z = 554$ M⁺. — ^{19}F -NMR: $\delta = 33.5, 33.6$. — ^{29}Si -NMR: $\delta = -43.4$ SiF ($J_{SiF} = 281.1$ Hz), -43.1 SiF ($J_{SiF} = 280.1$ Hz), -9.0 SiCMe₃.

$C_{24}H_{56}F_2N_2O_2Si_4$ (555.1) Ber. C 51.93 H 10.17 Gef. C 52.08 H 10.31

- ¹⁾ N. Wiberg, J. Organomet. Chem. **273**, 141 (1984).
- ²⁾ P. Jutzi, Chem. Unserer Zeit **15**, 149 (1981).
- ³⁾ R. Appel, F. Knoll und J. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
- ⁴⁾ U. Klingebiel und N. Vater, Angew. Chem. **94**, 870 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 857 (1982); Chem. Ber. **116**, 3277 (1983).
- ⁵⁾ U. Klingebiel und N. Vater, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1557 (1983).
- ⁶⁾ D. Bentmann und U. Klingebiel, Z. Anorg. Allg. Chem. **477**, 90 (1981).
- ⁷⁾ U. Klingebiel, Angew. Chem. **93**, 696 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 678 (1981).
- ⁸⁾ O. Graalman und U. Klingebiel, J. Organomet. Chem. **275**, C 1 (1984).
- ⁹⁾ O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **96**, 904 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 891 (1984).
- ¹⁰⁾ O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase und G. M. Sheldrick, Chem. Ber. **117**, 2988 (1984).
- ¹¹⁾ M. Weidenbruch, H. Pesel und D. V. Hieu, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 31 (1980).
- ¹²⁾ U. Wannagat, Chem.-Ztg. **97**, 105 (1973).
- ¹³⁾ R. P. Bush und C. A. Pearce, J. Chem. Soc. A **1969**, 808.
- ¹⁴⁾ K. A. Andrianov, G. V. Kotrelev, V. V. Kazakova und N. A. Tebeneva, Dokl. Akad. Nauk SSSR **233**, 353 (1977)[Chem. Abstr. **87**, 39578r (1977)].
- ¹⁵⁾ H. W. Roesky und B. Kutz, Chem. Ber. **109**, 3958 (1976).

[177/85]