

## 159. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, IX [1] [2] Silane als Silylierungsmittel in der Silicium-Stickstoff-Chemie

von **Walter Fink**

Herrn Prof. Dr. E. WIBERG zum 65. Geburtstag gewidmet

(1. IX. 65)

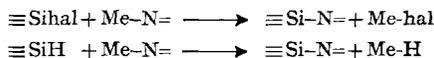
Die Silylierung am Stickstoff wird normalerweise durch Umsetzung der N-H-Bindung mit einem Halogensilan durchgeführt. In den Fällen, in denen diese Methode versagt, etwa bei Aminen mit sperrigen org. Resten, bei Silylaminen oder bei Silazanen [3], kann die Einführung des Silylrestes nach vorheriger Metallierung der NH-Gruppe erzwungen werden. Diese Methode – obwohl schon lange bekannt [4] – erlangte in neuerer Zeit präparative Bedeutung [5]. Die Möglichkeit Silylierungen mit Hilfe von Silanen durchzuführen ist ebenfalls schon früh erkannt worden [4]; eigentümlicherweise ist dieses elegante Verfahren jedoch bisher in präparativer Hinsicht weitgehend unbeachtet geblieben. Arbeiten neueren Datums behandeln Silylierungen von Aminen mit Silanen [6] [7]. Sie veranlassen uns über eigene, bereits länger zurückliegende Versuche auf diesem Gebiete zu berichten.

Silane reagieren unter normalen Bedingungen nicht mit den N-H-Bindungen von Aminen, Silylaminen und Silazanen. KRAUS & NELSON [8] beobachteten jedoch bereits 1934 bei der Reaktion von Triäthylsilan mit Äthylamin die Knüpfung einer Silicium-Stickstoff-Bindung bei Gegenwart stöchiometrischer Mengen von Lithium<sup>1)</sup>. GILMAN u. Mitarb. [4] untersuchten die Reaktionen näher; sie setzten metallierte sec. Amine mit Triphenylsilan ( $\text{ph}_3\text{SiH}$ )<sup>2)</sup> sowie Triphenylsilyllithium ( $\text{ph}_3\text{SiLi}$ ) mit Aminen um:



Beide Male erfolgt die Silylierung des Amins; in letzterem Falle über eine vorgelegte *Ummetallierung* [10].

Während Silylierungen, die mit den metallierten Aminkomponenten durchgeführt werden müssen, bei Verwendung von Halogensilan als Silylierungsmittel unter Austritt von chemisch inaktivem Metallhalogenid ablaufen, wird bei der Verwendung von Silanen reaktives Metallhydrid gebildet.

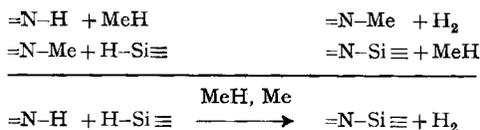


Da nun Alkalimetallhydride ihrerseits leicht die N-H-Bindungen der Amine [11], Silylamine und Silazane [12] unter Wasserstoffentwicklung metallieren, erübrigt sich bei Verwendung von Silanen als Silylierungskomponente die vorherige Metallierung des Stickstoffs mit stöchiometrischen Mengen Metallorganyls wie sie von GILMAN u. Mitarb. [4] durchgeführt wurde oder wie sie bei Anwendung von Halogensilanen nötig ist.

<sup>1)</sup> Zur Kinetik dieser Reaktion vgl. [9].

<sup>2)</sup> Als Abkürzungen für org. Gruppen werden die in GMELIN'S Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium, Teil C, angegebenen Symbole verwendet.

Silane können direkt mit den Aminkomponenten umgesetzt werden, wenn man kleine Mengen katalytisch wirkender Metallhydride zusetzt. Das in erster Stufe durch Metallamidbildung verbrauchte Hydrid wird in der zweiten Stufe wieder regeneriert und kehrt in den Prozess zurück.



Anstelle der Hydride können auch direkt die entsprechenden Metalle in katalytischen Mengen in die Reaktion eingesetzt werden.

Die Anwendungsbreite dieser recht einfachen und eleganten Silylierungsmethode lässt sich an einer Reihe orientierender Versuche abschätzen, die mit verschiedenen Amin-, Silylamin- und Silazan-Komponenten und Mono- bzw. Disilanen durchgeführt wurden. Sie soll nachfolgend anhand einiger Beispiele illustriert werden.

Die einfache Silylierung *prim. Amine* mit Triorganosilanen (mol. Verh. 1:1) führt zu Silylaminen und kann ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Sie verläuft in



den meisten Fällen bei Temperaturen unter oder wenig über 100° sehr schnell; sie lässt sich durch Bestimmung des gebildeten Gasvolumens quantitativ verfolgen. Die Ausbeuten an Silylaminen sind auch bei Verwendung von Aminen oder Silanen mit sperrigen org. Gruppen nahezu theoretisch. Da in der Reaktion ausser Wasserstoff und Silylamin keine weiteren Produkte gebildet werden, erhält man auf diesem Wege die Silylamine bereits sehr rein. Phenylierte Silane reagieren leichter als alkylierte; Amine mit aromatisch substituiertem Stickstoff wiederum lassen sich leichter silylieren als solche, die aliphatische Reste enthalten<sup>3)</sup>.

Bei einem Überschuss an Silan (mol. Verh. 1:2) wird auch der zweite Wasserstoff des Amins durch einen Silylrest substituiert, z. B.:



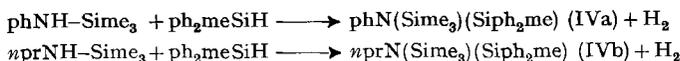
Die Methode versagt allerdings bei Silanen und/oder Aminen mit zu grossen org. Gruppen. Immerhin lassen sich noch zwei Trihexylsilylreste in Anilin einführen. Zur Substitution des Silylaminwasserstoffs sind höhere Reaktionstemperaturen nötig als zur Substitution des ersten Aminwasserstoffs. Das eröffnet die Möglichkeit, durch stufenweise und gezielte Silylierung mit zwei verschiedenen Silanen gemischte und zweifach silylierte Silylamine, die bisher über einen Dreistufenprozess zugänglich waren, in einem Arbeitsgang und ohne die Isolierung des Monosilylamins sehr schnell und in guten Ausbeuten darzustellen, z. B.:



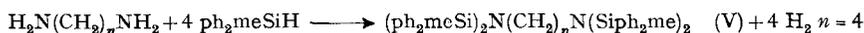
Wenn eine der beiden Silylgruppen permethyliert sein soll, empfiehlt sich (– da Silylierungen mit dem niedersiedenden Trimethylsilan unter Druck ausgeführt werden müssen –) die vorherige Darstellung des trimethylsilylsubstituierten Silylamins

<sup>3)</sup> Ammoniak reagiert mit Monosilanen ähnlich; die resultierenden Aminosilane kondensieren sich jedoch teilweise weiter zu Disilazanen [6].

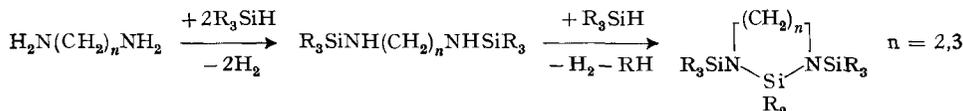
über das Chlorsilan, und dann erst dessen weitere Umsetzung mit dem entsprechenden Silan, z. B.:



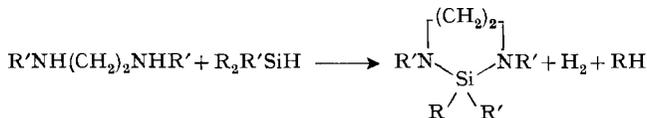
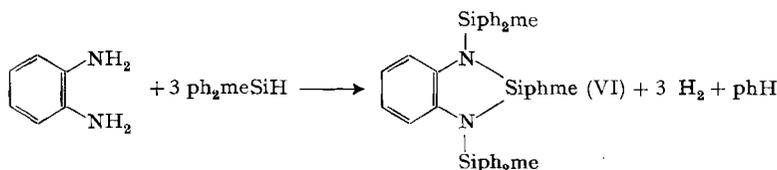
Diamine lassen sich mit Silanen in recht guten Ausbeuten silylieren. Während die Einführung einer (- die Isolierung monosilylierter Diamine gelingt allerdings nur bei Verwendung phenylierter Silane -) oder auch zweier Triorganosilylreste keine Schwierigkeiten bereitet und bereits bei 0-40° (ohne Lösungsmittel) sehr schnell erfolgt [1], gelingt die weitere Silylierung zum vierfach substituierten Diamin erst ab dem 1,4-Diaminobutan:



Bei den aliphatischen Diaminen mit  $n < 4$  beobachtet man eine der dritten Silylierung vorgelagerte abnormale Cyclisierung zu Derivaten des 1,3-Disilyl-1,3-diaza-2-silacyclopentans ( $n = 2$ ) bzw. -cyclohexans ( $n = 3$ ) [1].

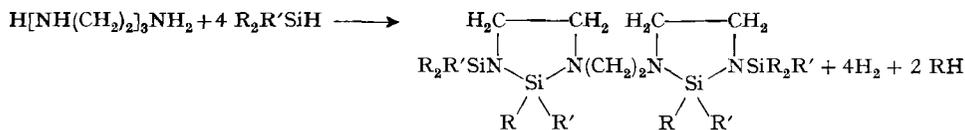


Aromatische *o*-Diamine, *N,N'*-Disilyl- [1], aromatisch oder aliphatisch substituierte 1,2- und 1,3-Diamine sowie aliphatische Polyamine, etwa Triäthylentetramin, neigen ebenfalls dazu, sich der vollkommenen und einfachen Silylierung durch Ringschlussreaktionen zu entziehen:



VIIa:  $\text{R} = \text{R}' = \text{ph}$

VIIb:  $\text{R} = \text{ph}, \text{R}' = \text{me}$



VIIIa:  $\text{R} = \text{R}' = \text{ph}$

VIIIb:  $\text{R} = \text{ph}, \text{R}' = \text{me}$

Interessant sind die Umsetzungen prim. Amine mit äquivalenten Mengen von Disilanen. Mit Monoaminen führen sie quantitativ zu am Stickstoff alkyl- oder aryl-substituierten Cyclodisilazanen, z. B.:



IXa: R = R' = ph

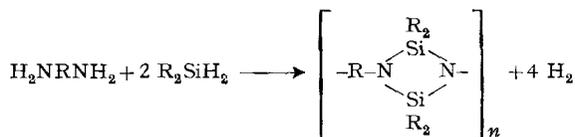
IXb: R = ph, R' = all

IXc: R = ph, R' = nhex

Die Reaktionen durchlaufen die Stufe des monosilylierten Amins, das auch direkt in die Reaktion eingesetzt werden kann [13]:

Die sehr schnellen Umsetzungen werden mit Vorteil in einem polaren (Äther), oder auch unpolaren (Kohlenwasserstoffe) Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen allgemein zu mit steigender Basizität der verwendeten Lösungsmittel, sowie in der Reihe der Metalle  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$  (bzw. deren Hydride). Unter den sehr milden Reaktionsbedingungen werden empfindliche org. Gruppen nicht angegriffen; Doppelbindungen bleiben intakt.

Bei Verwendung von aliphatischen oder aromatischen Diaminen resultieren Polymere, in denen Cyclodisilazan-Einheiten über den Stickstoff durch org. Reste miteinander verknüpft sind [14].



Auch hier sind die Reaktionen quantitativ, sehr schnell und werden am besten in Lösung ausgeführt. Die erforderlichen Reaktionstemperaturen liegen etwa bei 80–120°.

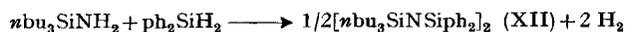
Silylierungen an *sec.* Aminen mit Triorganosilanen sind weitgehend quantitativ, z. B.:



*Aminosilane* können ohne Lösungsmittel im Temperaturbereich von 50–150° sowohl mit Monosilanen als auch mit Disilanen silyliert werden. Die Vertreter der asymm. substituierten Disilazane, die sich sonst nur schwer und mit schlechten Ausbeuten durch Coammonolyse zweier verschiedener Triorganochlorsilane darstellen lassen, können in sehr guten Ausbeuten durch die Reaktion mit Monosilan erhalten werden, z. B.:



Mit Disilanen reagieren Aminosilane leicht zu am Stickstoff silyl-substituierten Cyclodisilazanen. Diese waren bisher z. T. nur relativ umständlich über die metallierten Trisilazane erhältlich [15].



Nicht darzustellen sind auf diesem Wege natürlich die asymm. an den beiden Ring-Siliciumatomen ungleich substituierten 4-gliedrigen Silazanringe. Sie werden indessen z. B. bei Silylierungen an Bis-trimethylsilyl-diorgano-monoaminosilyl-Verbindungen mit Disilanen in theoretischen Ausbeuten isoliert. Das Intermediärpro-

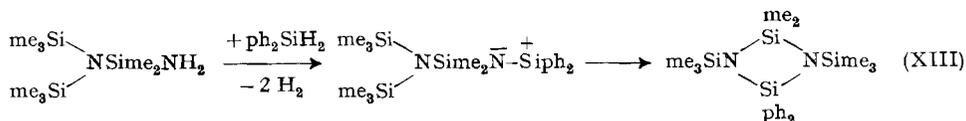
Tabelle 1. Darstellung und physikalische Daten der Verbindungen I–XIV

Verb.- Nr.	Aminkomponente g (Mole)	Silan g (Mole)	Reaktions- zeit Std.	Reaktions- temp. °C	H <sub>2</sub> (g f. a) l (% d. Th.)	Ausbeute g (% d. Th.)	Sdp. °C/Torr	Smp. b) °C
I	phNH <sub>2</sub> 9,3 (0,1)	ph <sub>2</sub> meSiH 19,8 (0,1)	0,5	25–100	2,16 (96,4)	13,6 (94,2)	200–215/0,5	96 c)
II	phNH <sub>2</sub> 3,7 (0,04)	hex <sub>6</sub> SiH 22,7 (0,08)	3	210	1,73 (96,8)	24,4 (92,3)	218–220/0,02 d)	
III	phNH <sub>2</sub> 4,6 (0,05)	nbu <sub>3</sub> SiH 10,7 (0,05) e)	3	180–200	1,01 (90,2)			
		ph <sub>2</sub> meSiH 9,9 (0,05)	0,5	120–240	1,17 (99,1)	17,4 (89,3)	203/0,05 f)	
IVa	phNH(Sime <sub>3</sub> ) [18] 8,2 (0,05)	ph <sub>2</sub> meSiH 9,9 (0,05)	1	120–280	1,09 (98,9)	14,8 (82,8)	144–145/0,05 g)	
IVb	prNH(Sime <sub>3</sub> ) <sup>t</sup> 13,1 (0,1)	ph <sub>2</sub> meSiH 19,8 (0,1)	8	120–160	2,18 (97,3)	30,2 (92,3)	194/11 h)	
V	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> 4,4 (0,05)	ph <sub>2</sub> meSiH 39,6 (0,2)	1,5–2	80–200	4,12 (92,3)	38,3 (87,8)		145 i)
VI	oph(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 2,2 (0,02)	ph <sub>2</sub> meSiH 15,8 (0,08)	7–8	90–160	1,28 (96)	11,6 (94)		235–236 j)
VIIa	phNH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHph 5,3 (0,025)	ph <sub>3</sub> SiH 6,5 (0,025)	0,7	160–220	0,56 (100)	9,0 (92)		233 j)
VIIb	meNH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHme 4,4 (0,05)	ph <sub>2</sub> meSiH 9,9 (0,05)	1	30	1,13 (100)	9,8 (95)	110/11 k)	

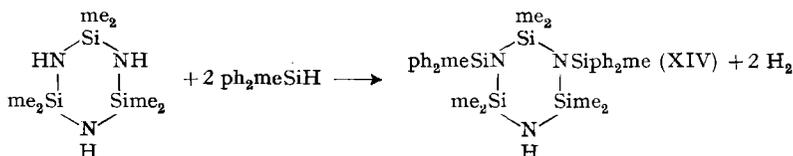
VIII a	H[NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> 2,9 (0,02)	ph <sub>3</sub> SiH 20,8 (0,08)	1,5	50-190	1,56 (87)	12,2 (79,3)	265-267 <sup>1)</sup>
VIII b	H[NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> 4,4 (0,03)	ph <sub>2</sub> meSiH 23,8 (0,12)	0,7	20-160	2,63 (98)	21,1 (68)	347/0,04
IX a	phNH <sub>2</sub> 1,2 (0,012)	ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> 2,3 (0,012)	0,5	0-60 <sup>n)</sup>	0,5 (99,2)	3,4 (100)	354 <sup>o)</sup>
IX b	allNH <sub>3</sub> 2,8 (0,05)	ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> 9,2 (0,05)	2	80 <sup>m)</sup>	2,27 (91,5)	11,1 (85,5)	167 <sup>i)</sup>
IX c	n <sub>2</sub> hexNH <sub>2</sub> 6,2 (0,03)	ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> 6,1 (0,03)	4	80 <sup>n)</sup>	1,44 (97)	9,8 (80,9)	297-300/0,05
X	benz <sub>2</sub> NH 10,2 (0,05)	ph <sub>2</sub> meSiH 10,5 (0,05)	2	140-150	1,17 (99,3)	19,1 (92)	275-278/12 <sup>p)</sup>
XI	n <sub>2</sub> bu <sub>3</sub> SiNH <sub>2</sub> [19] 10,2 (0,05)	ph <sub>2</sub> meSiH 9,9 (0,05)	2	140	1,07 (95,5)	17,3 (88,3)	235/11 <sup>q)</sup>
XII	n <sub>2</sub> bu <sub>3</sub> SiNH <sub>2</sub> [19] 10,7 (0,05)	ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> 9,2 (0,05)	2	50-150	2,16 (96,4)	15,1 (76,2)	240-242/0,04
XIII	(me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> me <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> [20] 9,3 (0,04)	ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> 7,3 (0,04)	2,5	50-110	1,73 (97,1)	15,8 (96)	120/0,03
XIV	[me <sub>2</sub> SiNH] <sub>3</sub> [21] 26,3 (0,12)	ph <sub>2</sub> meSiH 47,6 (0,24)	8	140-240	5,2 (97,2)	48,5 (66,1)	248-250/0,04 <sup>s)</sup>

a) berechnet für 0°/760 Torr; b) korrigiert; c) aus Hexan; d)  $n_D^{20} = 1,4793$ ; e) nach beendeter Silylierung zum Reaktionsgemisch gegeben; f)  $n_D^{20} = 1,5572$ ; g)  $n_D^{20} = 1,5742$ ; h)  $n_D^{20} = 1,5359$ ; i) krist. beim Anreiben mit Hexan; j) aus Cyclohexan; k)  $n_D^{20} = 1,5213$ ; l) aus Benzol; m) in n-Butyläther; n) in Diglyme; o) theoretischer Smp. ohne Rekrystallisation; p)  $n_D^{20} = 1,6072$ ; q)  $n_D^{20} = 1,5194$ ; r) aus Petroläther; s)  $n_D^{20} = 1,5621$ ; t) dargestellt analog der in [18] angegebenen Vorschrift: Sdp. 113°/728 Torr,  $n_D^{20} = 1,4030$ .

dukt stabilisiert sich dabei nicht durch die Verdoppelung der Molekel, sondern durch eine quantitativ und unter Silylwanderung verlaufende Umlagerung, z. B.:



Auch *Silazane*, vor allem die am Silicium permethylierten cyclischen Verbindungen, sind der weiteren Silylierung mit Silan zugänglich. Die Reaktionen benötigen jedoch etwas schärfere Bedingungen. Hexamethylcyclotrisilazan kann z. B. ohne weiteres zweifach silyliert werden. Die Ausbeuten sind gut, werden aber durch einen simultanen verlaufenden langsamen Zerfall des Ringgerüsts etwas herabgesetzt.



**Experimentelles.** (mitbearbeitet von den Herren H. U. KELLENBERGER und A. WENGER).

– Die verwendeten Silane [16] und Amine [17] wurden durch den Handel bezogen und durch Destillation oder Rekrystallisation gereinigt. Die Silylamine, Aminosilane und Silazane stellten wir nach bekannten Verfahren her, auf die in Tabelle 1 hingewiesen wird.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Silylierung von Amininen, Silylaminen, Aminosilanen und Silazanen.* Man wägt die Aminkomponente und das entsprechende Silan in einem etwa 50 ml fassenden Zweihals-Rundkolben mit Thermometer und Rückflusskühler ein. Bei Zimmertemperatur werden

Tabelle 2. Analysen<sup>a)</sup> der Verbindungen I–XIV

Verb. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew. <sup>b)</sup>		% C		% H		% N	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> NSi	289,4	279	78,84	78,76	6,62	6,38	4,84	5,06
II	C <sub>42</sub> H <sub>83</sub> NSi <sub>2</sub>	658,3	662	76,63	76,48	12,71	12,70	2,13	2,41
III	C <sub>31</sub> H <sub>45</sub> NSi <sub>2</sub>	487,8	480	76,32	76,21	9,30	9,25	2,87	2,55
IVa	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> NSi <sub>3</sub>	361,6	340	73,07	73,15	7,54	7,41	3,87	4,26
IVb	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> NSi <sub>2</sub>	327,6	321	69,65	69,51	8,92	8,87	4,28	4,63
V	C <sub>56</sub> H <sub>60</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	873,4	882	77,00	77,20	6,92	6,59	3,21	3,40
VI	C <sub>39</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	619,0	603	75,67	75,70	6,19	6,05	4,53	4,52
VIIa	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> NSi	392,5	381	79,55	79,48	6,16	6,01	7,14	7,58
VIIb	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Si	206,3	202	64,02	63,98	8,79	8,70	13,57	13,48
VIIIa	C <sub>66</sub> H <sub>62</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	1023,6	1003	77,44	77,21	6,11	6,18	5,47	5,51
VIIIb	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	775,3	810	71,26	71,90	7,02	6,89	7,23	6,96
IXb	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	446,7	453	75,29	75,18	5,87	5,90	6,27	6,23
IXc	C <sub>48</sub> H <sub>70</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	731,3	715	78,84	78,80	9,65	9,71	3,84	3,59
X	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> NSi	393,6	381	82,39	82,86	6,91	7,10	3,56	3,71
XI	C <sub>25</sub> H <sub>41</sub> NSi <sub>2</sub>	411,8	415	72,92	73,08	10,04	10,12	3,40	3,52
XII	C <sub>48</sub> H <sub>74</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	791,5	810	72,84	72,80	9,42	9,49	3,54	3,61
XIII	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	414,8	425	57,90	57,81	8,26	8,28	6,75	6,97
XIV	C <sub>32</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	612,2	615	62,78	62,10	7,41	7,34	6,86	7,20

a) Vom Mikroanalytischen Laboratorium A. PEISKER-RITTER in Brugg AG durchgeführt.

b) Kryoskopisch in Benzol bestimmt.

über den Kühler etwa 10–20 mg des Katalysators (bevorzugt wurde Natriumhydrid) zugegeben und – wenn erforderlich – die in Tabelle 1 angegebene Menge des Lösungsmittels. Dann wird die Apparatur über den Kühler mit einer 500-ml-Gasbürette verbunden und die Reaktion durch Erwärmen in Gang gebracht. Der Verlauf der Reaktion kann an der Menge des gebildeten Wasserstoffs verfolgt werden. Nach dem Abklingen der Wasserstoffentwicklung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, bei Reaktionen, die ohne die Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt wurden, mit Hexan oder Benzol versetzt und NaH abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden die Verbindungen destilliert oder umkristallisiert.

Die Angaben zur Darstellung der einzelnen Verbindungen sowie deren physikalische Daten finden sich in der Tabelle 1, deren Analysendaten in Tabelle 2.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Einführung von Silylgruppen in prim. und sec. Amine, in Silylamine, Aminosilane sowie Silazane, kann durch katalytische Silylierung der entsprechenden Verbindungen mit Silanen erfolgen. Als Katalysator dienen die Alkalimetalle oder deren Hydride.

MONSANTO RESEARCH S.A.  
8045 Zürich, Binzstrasse 39

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] VIII. Mitt.: W. FINK, Chem. Ber., im Druck.
- [2] VII. Mitt.: W. FINK, Helv. 47, 498 (1964).
- [3] Vgl. U. WANNAGAT, Advances inorg. and Radiochemistry 6, 225 (1964).
- [4] H. GILMAN, B. HOFFERTH, H. W. MELVIN & G. E. DUNN, J. Amer. chem. Soc. 72, 5767 (1950).
- [5] U. WANNAGAT & H. NIEDERPRÜM, Angew. Chem. 71, 574 (1959); U. WANNAGAT, C. KRÜGER & H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 314, 80 (1962).
- [6] B. N. DOLGOV, N. P. KHARITONOV & M. G. VORONKOV, Ž. obšč. chim. 27, 678 (1954).
- [7] L. BIRKOFER, E. BIERWIRTH & A. RITTER, Chem. Ber. 94, 821 (1961); V. A. PROKHOROVA & V. O. REIKHSFEL'D, Ž. obšč. Chim. 33, 2617 (1963); Deutsches Pat. Nr. 1182661, MINNESOTA MINING & MFG. Co. St. Paul, Minn. (Erf. J. S. PEAKER); N. S. NAMETKIN, V. N. PERSHENKO & L. G. BATALOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 158, 660 (1964).
- [8] C. A. KRAUS & W. K. NELSON, J. Amer. chem. Soc. 56, 195 (1934).
- [9] A. VISTE & H. TAUBE, J. Amer. chem. Soc. 86, 1691 (1964).
- [10] D. WITTENBERG, M. V. GEORGE, T. C. WU, D. H. MILES & H. GILMAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 4532 (1958).
- [11] G. BAUM, H. A. LOYD & C. TAMBORSKI, J. org. Chemistry 29, 3410 (1964); A. E. FINHOLT, G. D. & G. K. BARBARAS, G. URRY, T. WARTIK & H. I. SCHLESINGER, J. inorg. nucl. Chemistry, 317 (1955); J. K. RUFF, J. Amer. chem. Soc. 83, 2835 (1961).
- [12] J. PUMP, E. G. ROCHOW & U. WANNAGAT, Angew. Chem. 75, 374 (1963).
- [13] MONSANTO COMPANY, St. Louis, Mo., Belgisches Pat. Nr. 665 774 (Erf. W. FINK).
- [14] XII. Mitt.: W. FINK, in Vorbereitung.
- [15] W. FINK, Chem. Ber. 96, 1071 (1963).
- [16] PENINSULAR CHEM. RESEARCH, INC., Gainesville, Florida, U.S.A.
- [17] FLUKA AG, Chemische Fabrik, Buchs SG, Schweiz.
- [18] H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 73, 5802 (1951).
- [19] E. LARSSON, Kgl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 28, 1 (1958).
- [20] U. WANNAGAT & H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 308, 337 (1961).
- [21] S. D. BREWER & C. P. HABER, J. Amer. chem. Soc. 70, 3888 (1948).