

1,5-DIHALOGENTRISILAZANE UND IHRE KONDENSATION ZU SILICIUM-STICKSTOFF-RINGVERBINDUNGEN*

ULRICH WANNAGAT**, ERICH BOGUSCH UND FRIEDRICH HÖFLER***

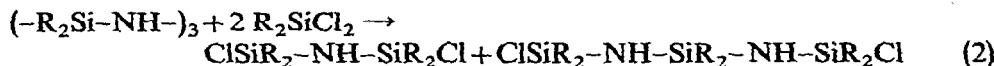
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

(Eingegangen den 27. April 1966)

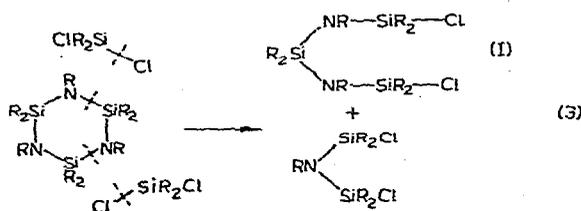
Cyclotri- und -tetrasilazane hatten sich mit äquimolaren Mengen an Dimethyldichlorsilan in hohen Ausbeuten (> 80%) zu 1,3-Dichlordisilazanen spalten lassen^{1 2 3}:



Analog waren bei Anwendung eines Unterschusses an Dimethyldichlorsilan α,ω -dichlorsubstituierte Polysilazane zu erwarten, wenn man als grundlegendes Prinzip der Reaktionen die solvolytische Aufspaltung von SiN-Bindungen des Ringes durch das R_2SiCl_2 ansah:



In der Tat konnten wir aus Nonamethylcyclotrisilazan und Dimethyldichlorsilan das bisher unbekannte 1,5-Dichloroktamethyltrisilazan (I) neben dem schon zuvor⁴ auf einem anderen Wege zugänglich gewordenen 1,3-Dichlorpentamethyltrisilazan erhalten, wobei das erstere—auch bei variierten Mengen der Reaktionspartner—in Ausbeuten von 27–32%, das letztere in Ausbeuten von 44–49% (auf eingesetztes Si bezogen) vorlag:



Während das Ergebnis bei stöchiometrischen Ansätzen nach Gleichung (3) erwartet kam, überraschte, daß bei Übertragung der Gleichung (1) auf das Nonamethylcyclotrisilazan $(-R_2Si-NR-)_3$ ebenfalls noch beträchtliche Mengen an 1,5-Dichloroktamethyltrisilazan (I) vorlagen. Offensichtlich wird die Struktureinheit $-R_2Si-NR-$ durch R_2SiCl_2 nicht so leicht aus ihrem ring- oder kettenförmigen

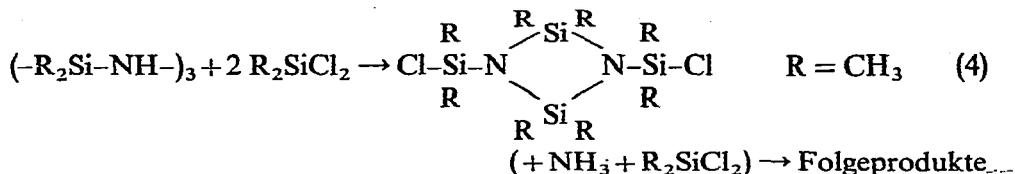
* 59. Mitteilung der Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 58. Mitteilung siehe ref. 11.

** Neue Anschrift: U.W., Institut für Anorganische Chemie der T.H. Braunschweig (Deutschland), Pockelsstr. 4.

*** Mit Auszügen aus den Dissertationen E. Bogusch und F. Höfler, T. H. Graz, 1966.

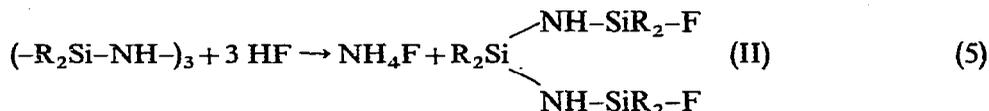
Verband herausgelöst wie die am N-Atom unsubstituierte Struktureinheit $-R_2Si-NH-$.

Führt man nun Ansätze mit Hexamethylcyclotrisilazan gemäß Gleichung (2) durch, so überrascht erneut, daß diese Reaktion nicht zu α,ω -dichlor-substituierten Di- und Trisilazanen, sondern völlig unerwartet zu zweifach chlordinmethylsilyl-substituierten Cyclodisilazanen verläuft:

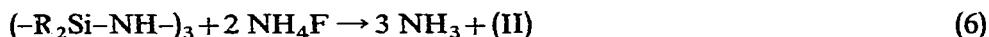


Hierüber wird in einer der folgenden Mitteilungen ausführlich berichtet.

Zu dem (I) analogen 1,5-Difluorhexamethyltrisilazan (II) gelangt man durch Spaltung des Hexamethylcyclotrisilazans mit ätherischer HF-Lösung bei Temperaturen $< -20^\circ$:



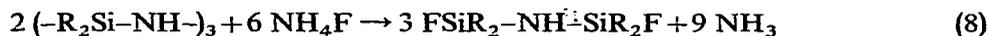
oder besser noch mit NH_4F in Suspension bei $50-60^\circ$:



Auch bei Ansätzen, die die Darstellung des 1,3-Difluortetramethyldisilazans zum Ziele hatten, etwa nach

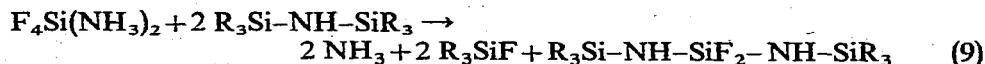


oder nach



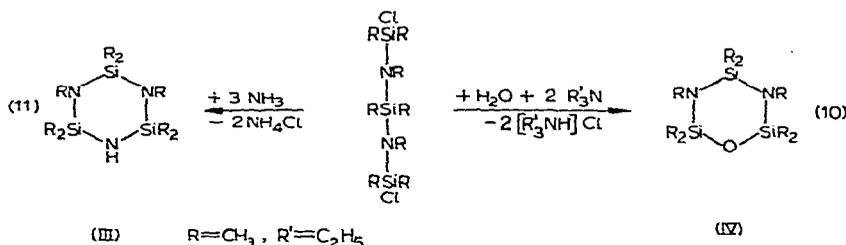
überwog die Bildung von (II) die des gewünschten Disilazans. Die analoge Spaltung von Cyclosilazanen mit HCl, HBr und HI führte bisher nie zu 1,5-Dihalogen-trisilazanen, sondern stets nur zu 1,3-Dihalogendisilazanen oder—ähnlich Gleichung (4)—zu 2,4-Bis(dimethylhalogensilyl)-cyclodisilazanen.

3,3-Difluorhexamethyltrisilazan, ein Isomeres von (II), hatten wir bereits früher aus Hexamethyltrisilazan und dem Ammoniak-Addukt des Siliciumtetrafluorids erhalten⁵:

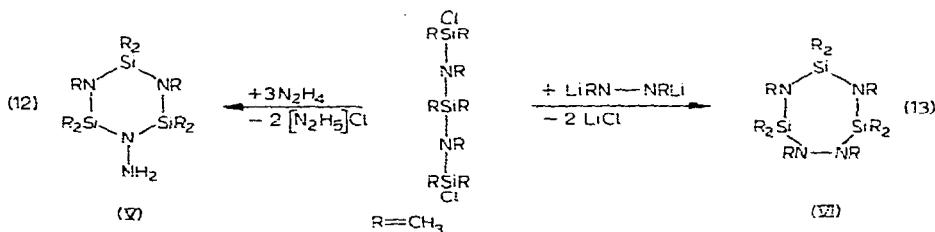


Das 1,5-Dichloroktamethyltrisilazan (I) ließ sich in geeignet verdünnten Lösungen leicht in Ringverbindungen überführen, so mit Wasser nach Gleichung (10) in ein Cyclotrisiloxdiazan (IV), so mit Ammoniak nach Gleichung (11) in ein Cyclotrisiltriazan (III). Beide Ringsysteme waren auf anderen Synthesewegen bereits bekannt geworden, nicht aber die dargestellten Derivate. Neuartig ist hierbei vor

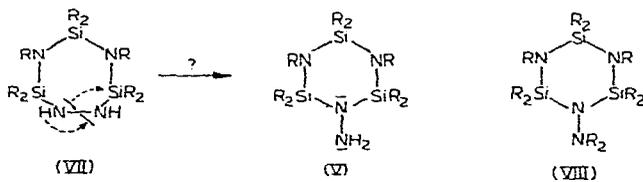
allein die Möglichkeit, gezielt Substituenten an den N- oder den Si-Atomen in die Sechsringe einzuführen.



Die analoge Umsetzung mit Hydrazin führte nach Gleichung (12) überraschenderweise unter 1,1-Substituierung des Hydrazins zu einem N-aminosubstituierten Cyclotrisiltriazan (V), aber nicht zu dem erwarteten Siebenring (VII). Die Konstitutionsaufklärung gelang zweifelsfrei durch Interpretation der IR-Spektren. Da sich ein SiN-Siebenring (VI)—ein solches Ringsystem war bisher unbekannt—aber über das zweifach Li-metallierte 1,2-Dimethylhydrazin nach Gleichung (13) ohne besondere Schwierigkeiten herstellen ließ und Zweifachsilylierungen des Hydrazins



in 1,1-Stellung bisher nicht beobachtet wurden⁶, muß die Möglichkeit einer Umlagerung des primär gebildeten, instabilen SiN-Siebenringsystems in das stabilere Sechsringsystem noch während der Darstellungs- und Aufarbeitungsvorgänge erwogen werden. Ähnliche Verhältnisse scheinen bei der Umsetzung von Hydrazin mit 1,3-Dichlordisilazanen vorzuliegen⁷.



Die physikalischen Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 niedergelegt. Das Dichloroktamethyltrisilazan (I) raucht an der Luft und ist feuchtigkeitsempfindlich. Das Difluorhexamethyltrisilazan (II) besitzt einen eigenartigen Geruch. Es ist relativ wenig hydrolyseempfindlich. Vorsichtige Spaltung mit ätherischem HF führt zu R_2SiF_2 und $\text{FR}_2\text{SiNHSiR}_2\text{F}$. Die beiden Ringverbindungen (III) und (IV) sind farblose Flüssigkeiten, gut löslich in den üblichen protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln und weitgehend unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit; erst bei längerem Stehen wird Ammoniak- oder Methylamingeruch wahrnehmbar. Die bei-

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN DER 1,5-DIHALOGENTRISILAZANE (I) UND (II) SOWIE DER CYCLOSILAZANE (III)–(VI)

Verbindung ($R = CH_3$)	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	n_D^{20}	d_4^{20}	$MR_E (cm^3)$	
					ber.	gef.
$ClSiR_2NRSiR_2NRSiR_2Cl$ (I)		127–128°/10	1.4643	1.0418	81.32	80.43
$FSiR_2NHSiR_2NHSiR_2F$ (II)		73°/13	1.4083	0.9606	61.64	62.32 ^a
$\overline{NRSiR_2NRSiR_2NHSiR_2}$ (III)	–42/–43°	86–87°/10	1.4499	0.9165	73.01	72.59
$\overline{OSiR_2NRSiR_2NRSiR_2}$ (IV)	–14°	75°/11	1.4326	0.9244	70.66	69.84
$H_2NNSiR_2NRSiR_2NRSiR_2$ (V)	45°	57°/0.05				
$\overline{NRNRSiR_2NRSiR_2NRSiR_2}$ (VI)	42–43°	67°/0.1				

^a MR_E ber. 342,5 gef. 341,5

den Hydrazinderivate (V) und (VI) sind fest, weiß—(VI) besitzt dabei eine wachs- bis schmalzartige Konsistenz—, gut löslich in Äther, Petroläther oder Tetrahydrofuran, aber relativ empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Sie reduzieren J_2 - wie auch $AgNO_3$ -Lösungen.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN (I) BIS (VI)
Cyclohexan als Lösungsmittel und innerer Standard

Zuordnung	Chemische Verschiebung τ (ppm) und gefundene Integrationsverhältnisse (abgerundet)					
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
NH		– (1)	– (1)		– (1)	
N(CH ₃)	7.45 1		7.60 6	7.60 1	7.57 3	7.56 1 7.42 1
$ClSi(CH_3)_2$	9.53 2					
$FSi(CH_3)_2$		9.85 6				
$N_2Si(CH_3)_2$	9.75 1	9.87 3				9.92 1
$HNSi(CH_3)_2$			9.95 12			
$CNSi(CH_3)_2$			9.93 6	9.93 3	9.98 3	
$NNSi(CH_3)_2$					9.95 6	9.95 2

Die Protonenresonanzspektren (siehe Tabelle 2) bestätigen über Zahl, Lage und Intensität der aufgefundenen Signale die vorgeschlagenen Strukturen der Verbindungen (I) bis (VI). In (II) finden sich dabei drei Signale im Verhältnis 1:1:1, doch gehören zwei Signale einem Dublett bei τ 9.85 ppm mit $J = 6.0$ Hz an. Auch in (V) ist das Signal bei 9.98 ppm ein Dublett mit $J \sim 1$ Hz. In (IV) tritt nur ein einziges $Si(CH_3)_2$ -Signal auf, obwohl sich die $Si(CH_3)_2$ -Gruppen in Nachbarschaft des O-Atoms von denen der NCH_3 -Gruppe benachbarten unterscheiden sollten. In (VI) ordnen wir das Signal bei 7.56 ppm den NCH_3 -Gruppen mit Amin-Stickstoff, das bei 7.42 ppm den NCH_3 -Gruppen mit Hydrazin-Stickstoff zu.

Die IR-Spektren wurden im NaCl-Bereich wie im KBr-Bereich an den reinen Substanzen, bei (III) in CCl_4 , THF und Nujol aufgenommen. Neben den lagekon-

stanten Schwingungen der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - und der $(\text{CH}_3)\text{N}$ -Gruppe ließen sich die Gerüstschwingungen laut Tabelle 3 beobachten und zuordnen.

TABELLE 3

GERÜSTSCHWINGUNGEN IN cm^{-1} DER NEU DARGESTELLTEN TRISILAZANE UND CYCLOSILAZANE (I) BIS (VI) LAUT IR-SPEKTREN

Zuordnung	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
$\nu(\text{NH})$		3375	3410			
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$					3350	
$\nu_s(\text{NH}_2)$					3260	
$\delta(\text{NH}_2)$					1550	
$\delta(\text{NH})$		1178	1156			
$\nu(\text{NN})$					1020	992
$\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$				1038		
$\nu_{\text{as}}(\text{SiNSi})$	930 905	938	930	930	940 ^a 925 ^b	918 895 750
$\nu[\text{CN}(\text{N})\text{i.p.}]$						
$\nu[\text{SiN}(\text{N})\text{o.p.}]$						
$\nu_s(\text{Si}_2\text{O})$				597		
$\nu_s[\text{Si}_2\text{N}(\text{H})]$		614	615			
$\nu_s[\text{Si}_2\text{N}(\text{CH}_3)]$	563		516	561	556	563
$\nu[\text{SiN}(\text{N})\text{i.p.}]$						482
$\nu[(\text{SiCl}), (\text{SiF})]$	460	878				

^a $\text{Si}_2\text{N}(\text{N})$. ^b $\text{Si}_2\text{N}(\text{C})$.

TABELLE 4

ANALYSEDATEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN (I) BIS (VI)

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol-Gew. gef. (ber.)	C (%) gef. (ber.)	H (%) gef. (ber.)	N (%) gef. (ber.)	Si (%) gef. (ber.)	Hlg (%) gef. (ber.)
(I)	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}_3$	296 (303.5)	31.34 (31.66)	7.71 (7.97)	8.85 (9.24)	27.73 (27.76)	23.12 (23.37)
(II)	$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_3$	236 (242.5)	— (29.85)	8.41 (8.30)	11.85 (11.54)	34.89 (34.75)	— (15.56)
(III)	$\text{C}_8\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Si}_3$	245 (247.6)	38.67 (38.80)	10.08 (10.18)	16.76 (16.97)	33.99 (34.05)	
(IV)	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OSi}_3$	244 (248.6)	38.61 (38.65)	9.62 (9.73)	11.18 (11.27)	33.59 (33.90)	
(V)	$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Si}_3$	266 (262.5)	36.46 (36.59)	9.88 (9.98)	21.04 (21.34)	31.93 (32.09)	
(VI)	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Si}_3$	296 (290.5)	41.56 (41.30)	10.56 (10.40)	19.65 (19.27)	28.90 (29.03)	

Die Zuordnung der Si_2N - und Si_2O -Schwingungen entspricht den Angaben von Kriegsmann⁸ für Cyclotrisilazane und denen von Haiduc⁹ für Cyclosiloxazane.

Die Verdoppelung von $\nu(\text{NH})$ und das Auftreten von $\delta(\text{NH}_2)$ bei 1550 cm^{-1} weisen eindeutig auf einen Strukturvorschlag (V) und gegen den Siebenring (VII) hin; weiterhin tritt $\nu(\text{NH})$ in Verbindungen mit SiNHNHSi -Baugruppen [analog (VII)] nicht doppelt auf⁶, und $(\text{Si})\text{NH}(\text{N})$ -Deformationsschwingungen liegen unterhalb 1400 cm^{-1} . Ein Vergleich der Spektren des Siebenrings (VI) mit denen von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]\text{N}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3)[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ¹⁰ läßt neben der bevorzugten Siebenringstruktur auch die Sechsringstruktur (VIII) zu, doch ist diese Struktur (VIII) von der Synthese her nicht sehr wahrscheinlich. Wir sind zur Zeit dabei, die Verbindung (VIII) aus (I) und $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ darzustellen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1,5-Dichloroktamethyltrisilazan (I)

Nonamethylcyclotrisilazan (26.2 g, 0.1 Mol) wurde mit 26 g (0.2 Mol) Dimethyldichlorsilan gemäß Gleichung (3) 96 Std. lang unter Rückfluß erhitzt und anschließend über eine Widmerkolonne destilliert. Auf 24 g (0.11 Mol; 49%, bezogen auf eingesetztes Si) 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan folgten 16 g (0.053 Mol; 32%) 1,5-Dichloroktamethyltrisilazan. Danach haben sich 82% des eingesetzten R_2SiCl_2 und 72% des $(\text{R}_2\text{SiNR})_3$ zu den beiden Reaktionsprodukten umgesetzt.

Eine entsprechende Reaktion von 45 g (0.17 Mol) $(-\text{R}_2\text{Si}-\text{NR}-)_3$ mit 66 g (0.51 Mol) überschüssigem R_2SiCl_2 über 70 Std. führte zu 54 g (0.25 Mol; 49%) $\text{ClSiR}_2-\text{NR}-\text{SiR}_2\text{Cl}$, Sdp. $69-71^\circ/10\text{ mm}$, und 28 g (0.09 Mol; 27%) $\text{Cl}(\text{SiR}_2-\text{NR}-)_2-\text{SiR}_2\text{Cl}$ (I) [Umsatzausbeute an $(\text{R}_2\text{SiNR})_3$ 85%, an R_2SiCl_2 67%].

1,5-Difluorhexamethyltrisilazan (II)

Es wurden 105 ml einer ätherischen HF-Lösung (0.45 Mol) langsam zu 21.9 g (0.1 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan in 200 ml Petroläther ($40-60^\circ$) bei -60° zugetropft, der weiße, flockige Niederschlag von $\text{NH}_4\text{F}\cdot n\text{HF}$ (5.3 g) unter Luftabschluß möglichst rasch abfiltriert und der nach Vertreiben des Lösungsmittels verbleibende Rückstand fraktioniert destilliert. Hierbei fielen 5.5 g (0.033 Mol) 1,3-Difluortetramethyldisilazan, Sdp. $118^\circ/745\text{ mm}$, n_D^{20} 1.3769, d_4^{20} 0.9725, und 8.5 g (0.035 Mol) (II) an; weitere 2 g verblieben als brauner Destillationsrückstand. Die Mengen der als Gase entweichenden NH_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ wurden nicht bestimmt. Auf eingesetztes Si bezogen betragen die Ausbeuten an Disilazan 22%, an Trisilazan (II) 35%; 43% gingen als R_2SiF_2 oder im Rückstand verloren. (II) zeigte nach Reinigung im präparativen Gaschromatographen (Wilkins Autoprep) die in Tabelle 1 bis 4 angegebenen Werte. Mehrstündiges Erhitzen von 100.3 g (0.457 Mol) Hexamethylcyclotrisilazan in Petroläther (oder auch ohne Lösungsmittel) mit 50.7 g (1.371 Mol) feingepulvertem NH_4F auf 50° ergab unter Freisetzen von NH_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ nach fraktionierter Destillation 10 g (0.059 Mol; 9%) 1,3-Difluortetramethyldisilazan und 60.8 g (0.25 Mol; 55%) des Trisilazans (II).

1,2,2,3,4,4,6,6-Oktamethyl-1,3,5-triaza-2,4,6-trisilacyclohexan (III)

Es wurde zuerst unter starkem Rühren ca. 2.5 Std. lang NH_3 in eine Lösung von 30.3 g (0.1 Mol) 1,5-Dichloroktamethyltrisilazan (I) in 400 ml Petroläther ($40-60^\circ$) eingeleitet, anschließend 1 Std. unter Rückfluß erwärmt, nach Abkühlen des nach Gleichung (11) quantitativ angefallene NH_4Cl abfiltriert, das Lösungsmittel

abgezogen und schließlich im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Das Oktamethylcyclotrisilazan (III) fiel dabei in einer Ausbeute von 16 g (65%) an.

Oktamethyl-1-oxa-3,5-diaza-2,4,6-trisilacyclohexan (IV)

Es wurden 30.3 g (0.1 Mol) Dichloroktamethyltrisilazan (I) mit 20,2 g (0.2 Mol) Triäthylamin in 500 ml Petroläther(40–60°) gelöst und dazu bei 20° 1.8 g (0.1 Mol) Wasser unter starkem Rühren langsam hinzugegeben, 24 Std. unter Erwärmen bis zum Rückfluß weitergerührt, das gemäß Gleichung (10) quantitativ anfallende Triäthylammoniumchlorid (ber. 27,6 g, gef. 29 g) abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zweimal über eine Widmerkolonne im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Es konnten so 12 g (48%) an reinem Oktamethylcyclotrisildiazoxan (IV) isoliert werden.

1-Amino-2,2,3,4,4,5,6,6-Oktamethyl-1,3,5-triaza-2,4,6-trisilacyclohexan (V)

Es wurden zu einer –20° kalten Lösung von 24 g (0.079 Mol) Dichloroktamethyltrisilazan (I) in 400 ml Petroläther 7.6 g (0.237 Mol) Hydrazin mit einer Glasspritze innerhalb 30 Min. zugegeben, dann 64 Std. bei 20° weitergerührt, das gemäß Gleichung (12) quantitativ angefallene Hydrazinium(1+)-chlorid abfiltriert (gef. 11 g, ber. 10,9 g) und schließlich das Lösungsmittel abdestilliert. Die Reinigung des auskristallisierenden Rohrprodukts erfolgte durch Destillation bei 0,05 mm und anschließende Sublimation bei 65° und 0.05 mm. Das in einer Ausbeute von 14 g (67.5%) anfallende Aminoktamethylcyclotrisilazan läßt sich leicht aus Petroläther umkristallisieren. Es reduziert rasch eine J₂- wie auch eine AgNO₃-Lösung.

Dekamethyl-1,2,4,6-tetraaza-3,5,7-trisilacycloheptan (VI)

Metalliert man 6 g (0.1 Mol) 1,2-Dimethylhydrazin in 250 ml Aether/Petroläther-Gemisch mit 64 g (0.2 Mol) einer Butyllithium-Lösung in Hexan, so entweicht Butan und es fällt ein gelber, schleimiger Niederschlag des 1,2-Dilithium-1,2-dimethylhydrazins. Die Suspension wird noch 2 Std. unter Rückfluß erwärmt und dann mit Petroläther auf ca. 800 ml verdünnt. Hierzu tropft man langsam eine Lösung von 32.6 g (0.107 Mol) Dichloroktamethyltrisilazan (I) in 100 ml Petroläther und filtriert nach 20 Std. Rühren 8.5 g (0.2 Mol) LiCl ab, destilliert das Lösungsmittel ab und erhält schließlich eine gelbliche Flüssigkeit, aus der sich im Wasserstrahlvakuum (115–125°/12 mm) eine schmalartige Substanz herausdestillieren läßt. Nach Feinfraktionierung im Ölpumpenvakuum verbleiben 9.8 g (34%) des SiN-Siebenringes (VI).

DANK

Unser Dank gilt Herrn Dr. H. JONAS, Farbenfabriken Bayer-Leverkusen, für die Bereitstellung des Dimethyldichlorsilans und Herrn Privatdozent Dr. H. BÜRGER für die Diskussion der Molekülspektren.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Spaltung von Nonamethylcyclotrisilazan mit Dimethyldichlorsilan führt nach Gleichung (3) zu 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan und zu 1,5-Dichlor-

oktamethyltrisilazan (I). HF in Äther bzw. NH_4F spaltet Hexamethylcyclotrisilazan nach Gl. (5) bzw. Gl. (6) zu 1,5-Difluorhexamethyltrisilazan (II). (I) ließ sich mit Wasser, Ammoniak, Hydrazin bzw. Dilithiumdimethylhydrazin zu den Cyclotrisilazanen (III) und (V), dem Cyclotrisildiazoxan (IV) und dem bisher unbekanntem SiN-Siebenringssystem eines Cyclotrisiltetrazans (VI) kondensieren.

SUMMARY

Cleavage of nonamethylcyclotrisilazane with dimethyldichlorosilane via eqn. (3) results in 1,3-dichloropentamethylidisilazane and 1,5-dichlorooctamethyltrisilazane (I). HF in ether and NH_4F respectively cleave hexamethylcyclotrisilazane via eqns. (5) or (6) into 1,5-difluorohexamethyltrisilazane (II). (I) reacts with water, ammonia, hydrazine or dilithiodimethylhydrazine forming the cyclotrisilazanes (III) and (V) the cyclotrisildiazoxane (IV) and the former unknown seven-membered SiN-ring system of the cyclotrisiltetrazane (VI).

LITERATUR

- 1 P. GEYMAYER UND E. G. ROCHOW, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 618.
- 2 U. WANNAGAT, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 626; *Pure Appl. Chem.*, im Druck; plenary lecture I. Intern. Symp. on Si-Chemistry, Prague, 1965.
- 3 J. SILBINGER UND J. FUCHS, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1371.
- 4 U. WANNAGAT UND G. SCHREINER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 1895.
- 5 U. WANNAGAT UND H. BÜRGER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 497.
- 6 U. WANNAGAT, F. HÖFLER UND H. BÜRGER, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 2038.
- 7 U. WANNAGAT UND E. BOGUSCH, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1 (1965) 13.
- 8 H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 298 (1959) 223.
- 9 I. HAIDUC UND H. MANTSCH, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 981.
- 10 H. BÜRGER UND F. HÖFLER, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 984.
- 11 U. WANNAGAT UND E. BOGUSCH, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 2 (1966) 97.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 203–210