

ÜBER SILICIUM–SCHWEFEL-VERBINDUNGEN

III *. NEUE ORGANYLTHIOSILANE

DIETMAR BRANDES

*Lehrstuhl A und Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 3300
 Braunschweig, Pockelsstrasse 4 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. März 1977)

Summary

Novel organylthio(alkoxy)silanes (I, II, III and XII) and organylthio(diethylamino)silanes (IV, V) are described. They were prepared by treating lithium or lead thiolates with the corresponding chlorosilanes or by cleavage of dimethylbis(diethylamino)silane with thiols. Phenylthiosilanes (Me_3SiSPh , III and XIII) furthermore can be obtained by reaction of chlorosilanes with benzenethiol in the presence of tertiary amines. The Si–S-bond of Me_3SiSPh is cleaved by chlorosilanes like $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ or $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OPr})\text{Cl}$. This reaction is a convenient route to prepare compounds I and IV. The physical and chemical properties of the novel compounds were investigated.

Zusammenfassung

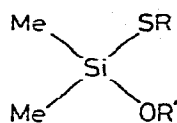
Neue Organylthio(alkoxy)silane I, II, III, XII und ebenfalls neue Organylthio(diäthylamino)silane IV und V werden beschrieben. Sie wurden durch Reaktion von Lithium- oder Bleithiolaten mit den entsprechenden Chlorsilanen oder aus der Spaltung von Dimethylbis(diäthylamino)silan mit Thiolen erhalten. Phenylthiosilane (Me_3SiSPh , III und XIII) können ferner aus Thiophenol und Chlorsilanen in Gegenwart von tertiären Aminen dargestellt werden. Chlorsilane wie ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ oder $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OPr})\text{Cl}$) spalten die Si–S-Bindung von Me_3SiSPh . Diese Reaktion ist ein einfacher Weg zur Darstellung von I und IV. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der neuen Verbindungen wurden untersucht.

Einleitung

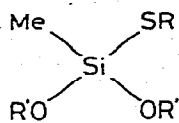
Zahlreiche Organylthiosilane $\text{R}_3\text{SiSR}'$ sind bislang bekannt, jedoch weisen nur wenige dieser Verbindungen ausser dem Alkylthio- bzw. Arylthio-Rest noch an-

* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

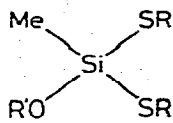
dere funktionelle Gruppen am Silicium auf. Das folgende Schema gibt eine Übersicht der Strukturen von Organosilicium—Schwefel-Verbindungen; bislang waren VI, IX, X und XI isoliert und charakterisiert. Tabelle 1 fasst die Daten aller in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen zusammen.



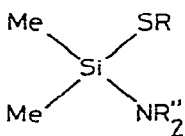
I



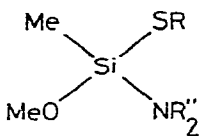
II



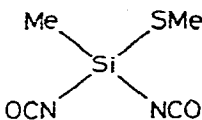
III



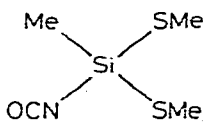
IV



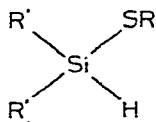
V



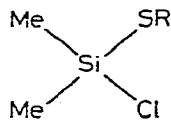
VI



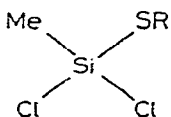
VII



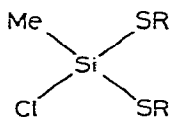
VIII



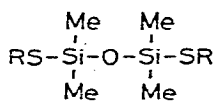
IX



X



XI



XII

Um den Einfluss von Silicium—Sauerstoff-Bindungen auf die reaktiven Eigenschaften der Si—S-Gruppierung systematisch studieren zu können, stellten wir Thiosilane des Typs I und II dar (vgl. Vorl. Mitteilung [2]). In diesem Zusammenhang wurden nun auch solche von III, IV und XII präpariert. Es ist zu erwarten, dass diese Verbindungen biologische Wirksamkeit aufweisen, da einerseits viele Alkoxysilane bioaktiv sind, andererseits manche Silicium—Schwefel-Verbindungen pestizide Eigenschaften aufweisen sollen [3]. Ihre Wirksamkeit wird daher zur Zeit untersucht.

Die ebenfalls neuen Diäthylamino(organylthio)silane IV und V eignen sich als Bausteine für die Synthese zahlreicher neuer Si—S-Verbindungen, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

TABELLE 1

AUSBEUTEN UND PHYSIKALISCHE KONSTANTEN DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbindung		Ausbeute (%)	Siedepunkt (°C/mmHg)	n_{20}^D
Me ₂ Si(OMe)SEt	Ia	72.3	136/764	1.4396
Me ₂ Si(OMe)SPr-i	Ib	69.4	157/759	1.4380
Me ₂ Si(OMe)SPh	Ic	63.2	73/3—4	1.5280
Me ₂ Si(OPr)SPh	Id		97/2	1.5074
Me ₂ Si(OMe)SCH ₂ Ph	Ie	82.4	81—82/4	1.5283
Me ₂ Si(OEt)SCH ₂ Ph	If	62.1	95/3—2	1.5188
MeSi(OMe) ₂ SEt	IIa	61	155/756	1.4371
MeSi(OMe) ₂ SPr-i	IIb	81.8	166/756	1.4375
MeSi(OMe) ₂ SPh	IIc	65	122/20	1.5171
MeSi(OMe) ₂ SCH ₂ Ph	IId	63.2	113/4—5	1.5175
MeSi(OMe)SPh) ₂	IIIa	66.8	173/2	1.6029
Me ₂ Si(Ne _t) ₂ SPh	IVa	66	128/5	1.5281
Me ₂ Si(Ne _t) ₂ SCH ₂ Ph	IVb	55.5	141/4	1.5262
MeSi(OMe)(Ne _t) ₂ (SPh)	Va	70	131/4	1.5167
(PhSSiMe ₂) ₂ O	XIIa	66.5	175—176/1	1.5619
Me ₂ Si(SPh) ₂	XIIIa	67	174—176/5	1.6121
MeSi(SPh) ₃	XIIIb	31.8	ca. 63—65 ^a	
Ph ₃ SiSPh	XIIIc	28	95—96 ^a	
Ph ₂ Si(SPh) ₂	XIII d	63.4	87 ^a	

^a Schmelzpunkt.

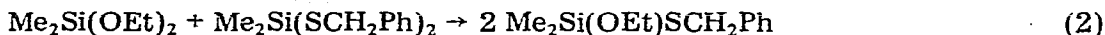
Darstellung

Zur Darstellung erwiesen sich vier Wege als sinnvoll:

(a) Aus Chlorsilanen und den entsprechenden Lithium- oder Bleithiolaten:

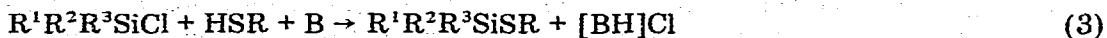


Diese Reaktion wurde zur Darstellung von I, II und V herangezogen. Verbindungen dieser Art wurden bei der Untersuchung von Austauschreaktionen nachgewiesen (z.B. [4]). Ihre präparative Darstellung gelingt jedoch nicht auf diesem Wege. So tritt unter milden Bedingungen zwischen Me₂Si(OEt)₂ und Me₂Si(SR)₂ keine Reaktion ein, auch mit AlCl₃ oder NaOEt als Katalysator lässt sich das gewünschte If nicht erhalten.



Bis(organylthio)silane eignen sich offensichtlich nicht als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Thiosilanen mit weiteren funktionellen Gruppen am Siliciumatom: Partielle Alkoholysen von Me₂Si(SPr-i)₂ führen nur zu Gemischen aus Me₂Si(OEt)₂ als Hauptprodukt und nicht umgesetztem Me₂Si(SPr-i)₂, während Me₂Si(OEt)SPr-i nur im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden kann. Ebenso lässt sich durch Spaltung von Me₂Si(SPh)₂ (XIIIa) mit Benzoylchlorid kein Me₂Si(Cl)SPh gewinnen, sondern nur PhSC(O)Ph und Me₂SiCl₂.

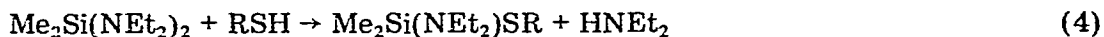
(b) Aus Thiolen und Chlorsilanen in Gegenwart von tertiären Aminen:



Wegen der leichten Verfügbarkeit der Ausgangsverbindungen ist diese Methode zweifellos die einfachste, doch sind aus der Literatur auch viele vergebliche Ver-

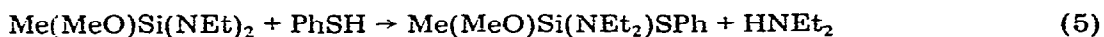
suche bekannt. Wir haben daher die Umsetzung von Organochlorsilanen mit Thiolen in Gegenwart von Aminen untersucht und dabei festgestellt, dass Thiophenol glatt mit allen Chlorsilanen reagiert. Auf diesem Wege wurden III, XII und XIII sowie Me_3SiSPh erhalten; als Basen fanden dabei Triäthylamin, Pyridin oder 1,4-Diazabicyclooctan-(2,2,2) Verwendung. Auch Triphenylsilanthiol reagiert mit Me_3SiCl oder Me_2SiCl_2 glatt [1], während weniger acide Thiole meistens nicht reagieren.

(c) Die Synthese der unsymmetrischen Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SPh})\text{SC}_5\text{H}_{11}$ aus $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ und den Thiolen liess die Existenz von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SR})\text{NEt}_2$ als Zwischenstufe vermuten [5]. In der Tat führen die Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ mit Thiophenol oder Benzylmercaptan in guten Ausbeuten zu den gewünschten Produkten IVa und IVb:

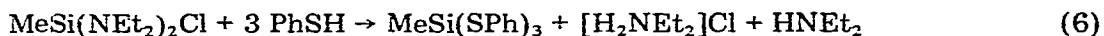


(R = Ph, PHCH_2)

Analog wurde Va erhalten:

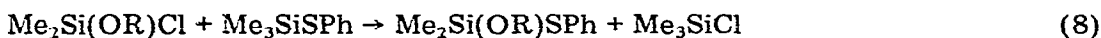
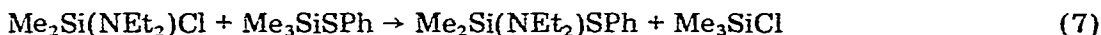


Über Si-N-Bindungsspaltung konnte mit XIIa auch erstmals eine kettenförmige Verbindung der Struktur S-Si-O-Si-S erhalten werden. Tris(phenylthio)methylsilan XIIIb entstand, allerdings nur in schlechter Ausbeute, bei der Reaktion von Thiophenol mit Methylbis(diäthylamino)chlorsilan:



Mit XIIIb sind nun alle Verbindungen der Reihe $\text{Me}_n\text{Si}(\text{SPh})_{4-n}$ bekannt.

(d) Schliesslich fanden wir, dass Trimethyl(phenylthio)silan beim Erhitzen mit Chlorsilanen wie $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ oder $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OR})\text{Cl}$ unter Trimethylchlorsilan-Abspaltung reagiert, wobei die Phenylthiogruppe auf den anderen Silylrest übertragen wird:



Dieser Weg ist besonders einfach, da Me_3SiSPh nach aus Hexamethyldisilazan und Thiophenol leicht zugänglich ist, und die bei Weg (b) häufig schwer abzutrennenden Ammoniumchloride entfallen.

Eigenschaften und reaktives Verhalten

Alle neu dargestellten Silicium-Schwefel-Verbindungen sind farblose und hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten oder Festkörper. Allgemein scheinen die Verbindungen I, II und III, die Si-O-Bindungen aufweisen, stabiler zu sein als Verbindungen des Typs IV, die zusätzlich Si-N-Bindungen enthalten. Die frisch unter Stickstoff destillierten Substanzen sind geruchlos oder riechen nur schwach esterartig. Der nach kurzer Zeit an der Luft wahrzunehmende Mercaptangeruch muss daher auf schnelle Hydrolyse zurückgeführt werden. Bei I und II nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit mit der Zahl der Alkoxygruppen und der Grösse des Alkylthio- bzw. Arylthioestes ab; die Phenylthio-Verbindungen sind jeweils am beständigsten.

Bei I, II und III ist die chemische Verschiebung der MeSi-Protonen von der Zahl der Alkoxygruppen und vom Rest R der RS-Gruppen abhängig. Die Phenylthio- und Benzylthio-Derivate zeigen jeweils die grösste Verschiebung, die in der Reihe $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SR})_2 > \text{Me}_3\text{SiSR} > \text{Me}_2\text{Si}(\text{OR}')\text{SR} > \text{MeSi}(\text{OR}')_2\text{SR}$ abnimmt. Die hier beschriebenen Verbindungen sind bis mindestens 180°C stabil. Im Verlaufe von Destillationen wurde nie ein Zerfall beobachtet; die Pyrolysen sollen getrennt beschrieben werden.

Verbindungen des Typs IV und V können mit anderen Thiolen zu unsymmetrischen Thiosilanen $\text{R}_2\text{Si}(\text{SR}^2)\text{SR}^3$ umgesetzt werden; sie sind damit eine präparativ interessante Zwischenstufe. Mit CS_2 tritt dagegen bei Raumtemperatur keine Reaktion ein. Dieser Befund stimmt mit der Beobachtung überein, dass sich Schwefelkohlenstoff nur in die eine Si-N-Bindung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ einschleiben lässt [6]. Die Si-S-Bindungen der beschriebenen Verbindungen sind gegen trockenes CO_2 und auch gegen Kaliumfluorsulfinat beständig.

Experimentelles

Die Ausgangssubstanzen standen entweder als Handelsprodukte zur Verfügung und wurden nach Standardmethoden gereinigt oder aber nach Literaturmethoden dargestellt. Alle Reaktionen wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt.

Darstellung von I, II und III. Zu einer Lösung von 0.2 Mol n-BuLi in 400 ml abs. Et_2O wurden langsam 0.2 Mol des Mercaptans getropft. Das Mercaptid wird ohne Isolierung sofort mit dem entsprechenden Methylalkoxychlorosilan umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2–3 h am Rückfluss gekocht. Nach dem Abfiltrieren sind mehrere Fraktionierungen erforderlich. Die Darstellung kann ebenso über die Bleithiole erfolgen, doch waren die Ausbeuten zum Teil geringer. (Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bereits in [2] mitgeteilt.)

Dimethyl(propoxy)phenylthiosilan (Id). 86.5 mMol Me_3SiSPh wurden mit der äquivalenten Menge $\text{Me}_2(\text{PrO})\text{SiCl}$ erhitzt. Innerhalb von 1 h destillierten 8.7 g Me_3SiCl ab. Nach drei Fraktionierungen des Rückstandes erhielt man 8 g Id (Gef.: Si, 12.45; S, 14.36. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OSSi}$ ber.: Si, 12.41; S, 14.16%.) $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , δ ppm): Me_2Si 0.26, s, 6 H; n-PrO 0.83, t, 3 H; 1.48, sex, 2 H; 3.70, t, 2 H; Ph 7.13–7.55, m, 5 H. Der Rückstand (4 g) bestand im wesentlichen aus $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SPh})_2$.

Methyl(methoxy)bis(phenylthio)silan (IIIa). Zu 25.2 g $\text{Me}(\text{MeO})\text{SiCl}_2$ und 38.2 g Thiophenol in 800 ml abs. Et_2O wurde bei Raumtemperatur die äquivalente Menge Et_3N getropft. Man liess über Nacht stehen und arbeitete wie üblich auf, wobei man nach drei Destillationen 33.8 g IIIa erhielt. (Gef.: Si, 9.59; S, 21.99. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OS}_2\text{Si}$ ber.: Si, 9.60; S, 21.92%.) Massenspektrum (m/e): M 292. $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , δ , ppm): MeSi 0.45, s, 3 H; MeO 3.63, s, 3 H; Ph 7.18–7.66, m, 10 H.

Dimethyl(diäthylamino)phenylthiosilan (IVa). 0.176 Mol $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ wurden innerhalb von 2 h portionsweise mit insgesamt 0.176 Mol PhSH versetzt, wobei sofort ein flockiger farbloser Niederschlag ($\text{Et}_2\text{NH} \cdot \text{PhSH}$) ausfiel. Nach jeder Zugabe wurde auf 85°C erwärmt, um das Addukt zu zersetzen und das Diäthylamin abzudestillieren (Et_2NH : gef. 11.6 g; ber. 12.9 g). Der Rückstand wurde

zweimal im Vakuum fraktioniert, wobei man 27.8 g IVa und 7 g XIIIa (Sdp. 176–180°C/5 mmHg) erhielt. (Gef.: Si, 11.80; S, 13.30. $C_{12}H_{21}NSSi$.ber.: Si, 11.73; S, 13.39%.) 1H -NMR (CH_2Cl_2 , δ , ppm). Me_2Si 0.27, s, 6 H; CH_3 0.93, t, 6 H; CH_2 2.85, qua, 4 H; Ph 7.15–7.57, m, 5 H.

Dimethyl(diäthylamino)benzylthiosilan (IVb). 13 g $Me_2Si(NEt_2)_2$ wurden portionsweise mit insgesamt 8 g $PhCH_2SH$ versetzt. Nach jeder Zugabe wurde auf ca. 130°C erhitzt, um Et_2NH freizusetzen (gef. 3.6 g; ber. 4.7 g). Dreimalige Fraktionierung des Rückstandes ergab 9 g IVb und 4 g $Me_2Si(SCH_2Ph)_2$ (Sdp. 180°C/1 mmHg). (Gef.: Si, 11.03; S, 12.55. $C_{13}H_{22}NSSi$.ber.: Si, 11.08; S, 12.65.) 1H -NMR (CH_2Cl_2 , δ , ppm): Me_2Si 0.30, s, 6 H; Me 0.98, t, 6 H; CH_2N 2.82, qua, 4 H; CH_2S 3.64, s, 2 H; Ph 7.26, s, 5 H.

Bei der entsprechenden Umsetzung von $Me_2Si(NEt_2)_2$ mit Me_3CSH erhielt man nur ein unreines Produkt vom Siedepunkt 88°C/11 mmHg, das nach dem 1H -NMR-Spektrum ein Gemisch aus $Me_2Si(NEt_2)SCMe_3$ und $Me_2Si(NEt_2)_2$ im Verhältnis 3.9 : 1 darstellte.

Methylmethoxy(diäthylamino)phenylthiosilan (Va). 14 g $Me(MeO)Si(NEt_2)_2$ und 7.1 g $PhSH$ wurden erhitzt, wobei sich zunächst zwei flüssige Phasen bildeten. Nach 1 h waren 3.5 g Et_2NH (ber. 4.7 g) überdestilliert. Der rotbraune, viskose Rückstand wurde zweimal im Vakuum fraktioniert. (Gef.: Si, 11.07; S, 12.50. $C_{12}H_{21}NOSSi$.ber.: Si, 10.99; S, 12.55%.) Massenspektrum (m/e): M^+ 255. 1H -NMR (CH_2Cl_2 , δ , ppm) $MeSi$ 0.23, s, 3 H; Me 1.08, t, 6 H; CH_2 2.97, qua, 4 H; OMe 3.60, s, 3 H; Ph 7.04–7.58, m, 5 H.

1,3-Bis(phenylthio)tetramethyldisiloxan (XIIa). 25 g $(Et_2NSiMe_2)_2O$ und 20.8 g $PhSH$ wurden in der üblichen Weise miteinander umgesetzt, wobei man 10.4 g Et_2NH (ber. 13.2 g) und 21 g XIIa erhielt. (Gef.: Si, 16.00; S, 18.25. $C_{16}H_{22}OS_2Si_2$.ber.: Si, 16.02; S, 18.28%.) 1H -NMR (CH_2Cl_2 , δ , ppm): Me_2Si 0.33, s, 12 H; Ph 7.13–7.57, m, 10 H.

1,3-Bis(äthylthio)tetramethyldisiloxan konnte in ca. 90%iger Reinheit aus $EtSLi$ und $(ClMe_2Si)_2O$ in abs. Et_2O erhalten werden. 1H -NMR (CH_2Cl_2 , δ , ppm): Me_2Si 0.37, s, 12 H; CH_3 1.25, t, 6 H; CH_2 2.53, qua, 4 H. Sdp. 131–132°C/29 mmHg.

Dimethylbis(phenylthio)silan (XIIIa). Zu 25.8 g Me_2SiCl_2 und 44.1 g $PhSH$ in 400 ml abs. Et_2O wurden langsam 31.6 g Pyridin getropft. Anschliessend wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und wie üblich aufgearbeitet. (Gef.: Si, 10.10; S, 23.25. $C_{14}H_{16}S_2Si$.ber.: Si, 10.16; S, 23.19%.) 1H -NMR (CH_2Cl_2 , δ , ppm): Me_2Si 0.40, s, 6 H; Ph 7.25–7.66, m, 10 H.

1 : 1-Addukt aus Thiophenol und 1,4-Diazabicyclooctan-(2,2,2). In eine Lösung von 11.2 g 1,4-Diazabicyclooctan-(2,2,2) in 75 ml abs. Toluol wurden portionsweise 11 g $PhSH$ eingetragen, wobei bereits nach kurzer Zeit das Addukt ausfiel (18.8 g 84.7% d. Th.). Fp. 97–98°C. (Gef.: C, 63.81; H, 7.89; S, 14.18. $C_{12}H_{18}NS$.ber.: C, 64.81; H, 8.18; S, 14.42%.) 1H -NMR (CH_2Cl_2 , δ , ppm): CH_2 2.68, s, 6 H; Ph 7.29–7.73, m, 5 H.

Trimethylphenylthiosilan [7]. 11.2 g des oben beschriebenen Adduktes wurden in 200 ml abs. Toluol gelöst, mit 7.4 g Trimethylchlorsilan versetzt und 2 Tage gerührt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 8 g Me_3SiPh , Sdp. 70°C/2–3 mmHg. Me_3SiPh konnte auch durch Silylierung von $PhSH$ mit $Me_3SiOC(O)NHSiMe_3$ erhalten werden.

Methyltris(phenylthio)silan (XIIIb). 17.0 g $MeSiCl(NEt_2)_2$, 16.2 g $PhSH$ und

15 ml abs. Toluol wurden 4 Stunden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (Sdp. 180°C/1 mmHg) wurde das Rohprodukt mehrmals aus Petroläther umkristallisiert (lange Nadeln). (Gef.: C, 61.33; H, 4.94; Si, 7.74. C₁₉H₁₈S₃Si ber.: C, 61.57; H, 4.91; Si, 7.58%.) Massenspektrum (*m/e*): *M*⁺ 370. ¹H-NMR (CH₂Cl₂, δ, ppm): Me 0.48, s, 3 H; Ph 7.0–7.67, m, 15 H.

Triphenyl(phenylthio)silan (XIIIc). 6.8 g Ph₃SiCl und 11.6 g Addukt aus Thiophenol und 1,4-Diazabicyclooctan-(2,2,2) wurden in 70 ml abs. Benzol 2 Tage gerührt. Anschliessend wurde vom Hydrochlorid abfiltriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Kurzwegdestillation gereinigt und aus Petroläther (60/80°C) umkristallisiert. (Gef.: C, 78.18; H, 5.71; Si, 7.60; S, 8.43. C₂₄H₂₀SSi ber.: C, 78.21%; H, 5.47; Si, 7.62; S, 8.70%.) Massenspektrum (*m/e*): *M*⁺ 368.

Diphenylbis(phenylthio)silan (XIII d). 25.3 g Ph₂SiCl₂ und 22 g PhSH wurden in 200 ml abs. Et₂O mit 15.8 g Pyridin umgesetzt. Nach 3 Tagen wurde wie üblich aufgearbeitet; das Rohprodukt hatte einen Siebereich von 240–260°C/5 mmHg, es wurde anschliessend aus Petroläther umkristallisiert. (Gef.: C, 72.21; H, 4.90; Si, 6.88; S, 16.23. C₂₄H₂₀S₂Si ber.: C, 71.94; H, 5.04; Si, 7.01; S, 16.00.) Massenspektrum (*m/e*): *M*⁺ 400.

Bei 0°C sind die Organylthiosilane Ie bzw. IVa gegenüber CO₂ (Ie), CS₂ (IVa) und KOSOF (Ie) beständig. In allen Fällen konnten nach einem Tage nur die Ausgangsprodukte isoliert werden.

Dank

Für seine wohlwollende Unterstützung möchte ich Herrn Prof. Dr. U. Wannagat danken.

Literatur

- 1 E. Karakoyunlu und D. Brandes, Chem. Z., 100 (1976) 441.
- 2 D. Brandes, J. Organometal. Chem., 105 (1976) C1.
- 3 M.G. Voronkov, G.I. Zelchan und E. Lukevitz, Silizium und Leben, Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- 4 J.R. van Wazer, K. Moedritzer und L.C.D. Groenweghe, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 420.
- 5 E. Larsson und R. Martin, Schwed. Pat. 138357 (9-12-1952); Chem. Abstr., 48 (1954) 2761h.
- 6 R.H. Cragg und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. A, (1966) 82.
- 7 H.C. Marsmann und G.H. Horn, Z. Naturforsch. B, 27 (1972) 1448.