

**Beiträge zur Chemie
der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 19. Mitt.¹:
Silylsubstituierte Hydroxylamine**

Von

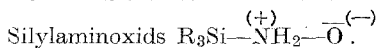
Ulrich Wannagat und Joachim Pump²

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz
und dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen
Hochschule Aachen

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Oktober 1962)

Durch Umsetzung von freiem Hydroxylamin mit Triorganochlorsilanen bilden sich nur die Mono-triorganosilyl-hydroxylamine R_3SiNH_2O (mit $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$), mehrfache Silylsubstituierung findet nicht statt. Die sehr hydrolyseempfindlichen Verbindungen besitzen IR-, NMR-Spektren und chemischen Reaktionen nach am wahrscheinlichsten die Struktur eines



1. Einführung

In einer Reihe von Untersuchungen sind Silylderivate des Hydrazins wie seiner Derivate bekanntgeworden³; dabei zeigte sich, daß die Bindung eines Si-Atoms an ein N-Atom der Oxydationsstufe (—2) keine Schwierigkeiten bereitet. Nahe lag es, auch die Silylierung des Hydroxylamins mit seinem Stickstoffatom in der Oxydationsstufe (—1) zu studieren. Hydroxylamin und Hydrazin sind strukturell nahe verwandt, im Sinne des *Grimmschen* Hydridverschiebungssatzes sogar isostere Verbindungen. Aus Erfahrungen mit den Hydrazin—Silicium-Verbindungen konnte somit abgeleitet werden, daß sich bei der Reaktion

¹ 18. Mitt.: *H. Bürger* und *U. Wannagat*, *Z. anorg. allg. Chem.* (im Druck).

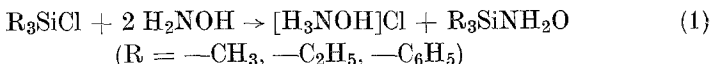
² Auszüge aus der Diplomarbeit (T. H. Aachen 1960) und der Dissertation (T. H. Aachen 1962) *J. Pump*.

³ 6. Mitt. über Hydrazin—Silicium-Verbindungen: *U. Wannagat* und *C. Krüger*, *Mh. Chem.* **94**, 63 (1963).

von $\text{H}_2\text{N—OH}$ mit R_3SiCl primär $\text{R}_3\text{SiNH—OH}$ oder $\text{H}_2\text{N—OSiR}_3$ bilden, diese sich aber rasch zu $\text{R}_3\text{SiNH—OSiR}_3$ kondensieren würden; die Substituierung des dritten H-Atoms sollte nur nach vorheriger Metallerung gelingen. Das Experiment lehrte aber, daß sich Hydroxylamin völlig anders verhält, als vorauszusehen war.

2. Die Umsetzung von Triorganochlorsilanen mit Hydroxylamin

Hydroxylamin löst sich ähnlich wie Hydrazin nicht in Lösungsmitteln, die indifferent gegen Triorganochlorsilane sind; es mußte daher als Suspension eingesetzt werden. Die exotherme Reaktion mit den zutropfenden Triorganochlorsilanen wurde durch Eiskühlung gebremst. Das Reaktionsprodukt Hydroxylammoniumchlorid setzte sich ab, die Lösung der Silylhydroxylamine wurde davon, sofern möglich, vorteilhafter abdestilliert als filtriert. Welches Mengenverhältnis der Ausgangsprodukte man auch wählte: das silylierte Hydroxylamin besaß nur ein Si:N-Verhältnis wie 1:1, die im Überschuß darüber eingesetzte Komponente blieb unverändert:

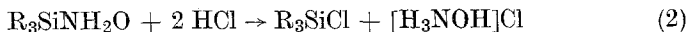


Analog zu den Verhältnissen beim Hydrazin hätten Ansätze $2 \text{R}_3\text{SiCl} + 3 \text{H}_2\text{NOH}$ zu $2 \text{H}_3\text{NOHCl} + \text{R}_3\text{SiNHOSiR}_3$ führen, Ansätze $3 \text{R}_3\text{SiCl} + 4 \text{H}_2\text{NOH}$ eventuell sogar dreifach silylsubstituiertes Hydroxylamin ergeben sollen.

3. Physikalische und chemische Eigenschaften der Triorganosilylhydroxylamine

Trimethylsilyl- und Triäthylsilylhydroxylamin sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, sie mischen sich mit Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Äther, Dioxan, Dimethylformamid, Tetrachlorkohlenstoff. Ihre physikalischen Daten und Analysen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Unter Feuchtigkeitsausschluß in Ampullen abgeschmolzen, halten sie sich bei Raumtemperatur monatelang ohne Zersetzung (bei Anwesenheit von Spuren von Wasser nur $< -10^\circ$), auch sind sie thermisch recht stabil und zerfallen bei längerem Erhitzen auf den Siedepunkt nur geringfügig.

Während ihre leichte Spaltbarkeit durch Chlorwasserstoff in organischen Lösungsmitteln erwartet kommt:



überrascht die außerordentliche Hydrolyseempfindlichkeit nach

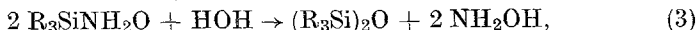


Tabelle 1. Physikalische und analytische Daten für Trimethyl- und Triäthylsilylhydroxylamin

| | (CH ₃) ₃ SiNH ₂ O | | (C ₂ H ₅) ₃ SiNH ₂ O | |
|--|---|-------|---|-------|
| Schmelzpunkt (°C) | — 78 bis — 76° | | — 65 bis — 64° | |
| Siedepunkt (°C) | | | | |
| gemessen | 99,6° (737 Torr) | | 53° (7 Torr) | |
| extrapoliert (760 Torr) | 100,5° | | 172° | |
| Dampfdruckkurve log <i>p</i> [Torr] | — 2011/ <i>T</i> + 8,265 | | — 2499/ <i>T</i> + 8,500 | |
| Verdampfungswärme (cal·mol ⁻¹) | 9200 | | 11420 | |
| <i>Trouton</i> -Konstante | | | | |
| (cal·mol ⁻¹ ·grad ⁻¹) | 24,6 | | 25,7 | |
| Brechungsindex <i>n</i> _D ²⁰ | 1,4051 | | 1,4392 | |
| Dichte <i>D</i> ₄ ²⁰ (g·cm ⁻³) | 0,8572 | | 0,8876 | |
| Molvolumen (cm ³ ·mol ⁻¹) | 122,7 | | 166,0 | |
| Molrefraktion (cm ³ ·mol ⁻¹) | 30,08 | | 43,67 | |
| Analysen | ber. | gef. | ber. | gef. |
| Molekulargewicht | 105,2 | 106 | 147,3 | 139 |
| | | 101 | | 136 |
| % C | 34,25 | 34,30 | 48,92 | 48,72 |
| | | 34,43 | | 49,21 |
| % H | 10,53 | 10,40 | 11,64 | 11,62 |
| | | 10,60 | | 12,01 |
| % Si | 26,70 | 26,60 | 19,07 | 19,03 |
| | | 27,00 | | 19,13 |
| % NH ₂ O | 30,44 | 29,97 | 21,74 | 20,87 |

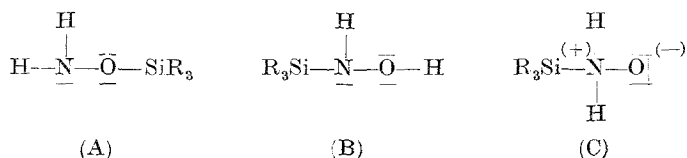
die sich bereits bei geringen Wasserdampfeinbrüchen während der Destillation in einer Trübung kennzeichnet. Silylhydrazine verhalten sich Wasser gegenüber recht passiv. Im Reagensglas mit Wasser zusammengebracht, bildet Trimethylsilylhydroxylamin eine scharf davon geschiedene Schicht. Zusatz einiger Tropfen H₂SO₄ oder Schütteln führt zu sofortiger Trübung. Das Hydrolysat reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung und gibt eine positive Benzhydroxamsäure-Reaktion.

Triphenylsilylhydroxylamin konnte nur in leicht verunreinigtem Zustand isoliert werden, in dem es bei 57—59° schmolz.

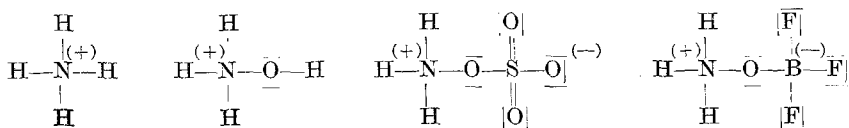
4. Strukturaufklärung der Trialkylhydroxylamine

a) Über chemische Reaktionen

Für ein Monotrialkylsilylhydroxylamin lassen sich 3 isomere Strukturen ableiten:

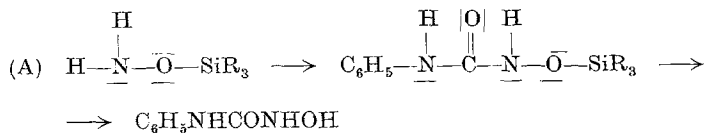


Verbindungen der Formeln (A) und (B) sollten mit überschüssigem Chlorsilan weiterreagieren können; es ist von ihnen aus nicht recht einzusehen, weshalb diese Reaktion ausblieb, ja, nicht einmal Kondensation zum zweifach silylsubstituierten Produkt wie beim analogen Monosilylhydrazin erfolgte. Es glückte uns auch nicht, das Trialkylsilylhydroxylamin mit Phenyllithium zu metallieren und dann mit Chlorsilan weiter umzusetzen, wodurch man beim Hydrazin leicht zu dreifach silylsubstituierten Produkten gelangt. Für die Formel (C) spricht weiterhin, daß vierbindiger Stickstoff mit der formalen Ladungszahl (+1) allgemein nicht mit Chlorsilanen umzusetzen ist, sei es über das Ammonium-Ion, das Hydroxylammonium-Ion, sei es auch über die ähnlich gebauten inneren Salze, wie „Hydroxylaminoschwefelsäure“ oder „Hydroxylaminbortrifluorid“⁴, die wir auf diese Eigenschaft hin prüften: Sechs-



stündiges Erhitzen der Reaktionspartner unter Rückfluß führte zu keiner merklichen Umsetzung. Das für die Silylierung notwendige freie Elektronenpaar am N-Atom, das die primäre Additionsreaktion einleitet, steht bei ihnen nicht mehr zur Verfügung. Für Formel (C) spricht ferner die außerordentliche Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindung, die immer dann auftritt, wenn nur eine einfache (p-p)-SiN-Bindung vorliegt und sich das Si-Atom nicht durch Einbeziehung eines benachbarten freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms unter Ausbildung einer zusätzlichen d_π-p_π-Bindung gegen den nucleophilen Angriff des Wassers schützen kann.

Einen weiteren Beweis für die Stellung der Silylgruppe (am N- oder O-Atom) sollte die erschöpfende Addition von Phenyl-isocyanat und nachfolgende Hydrolyse erbringen, wie sie bei phenyl- und silylsubstituierten Hydrazinen mit viel Erfolg angewendet worden war³. Da jeweils nur 1 H-Atom pro N-Atom in die Umsetzung eingeht, war somit zu erwarten:



⁴ U. Wannagat und R. Pfeiffenschneider, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 151 (1958).

stellt. Die Zuordnung der Wellenzahlen erfolgte über die Daten von *Bellamy*⁶, *Kriegsmann*⁷ und *Lee Smith*⁸. In einigen fraglichen Fällen sind die in Tab. 2 mit x bezeichneten Absorptionen im entsprechenden Triorganosilylhalogenid vorhanden, müssen also durch Schwingungen der Organosilylgruppe verursacht sein.

Auffallend sind die beiden, bei allen drei Verbindungen deutlich in Erscheinung tretenden Banden der NH₂-Gruppe bei 3200—3400 cm⁻¹.

Tabelle 2. Wellenzahlen in cm⁻¹ der IR-Absorptionsspektren einiger Triorganosilylhydroxylamine

| Zuordnung | Wellenzahlen und Intensität | | |
|-------------------------------|---|---|---|
| | (CH ₃) ₃ SiNH ₂ O | (C ₂ H ₅) ₃ SiNH ₂ O | (C ₆ H ₅) ₃ SiNH ₂ O |
| | | 3430 ss | |
| ν_{as} NH ₂ | 3300 s | 3310 s | 3310 s |
| ν_s NH ₂ | 3235 s | 3260 s | 3230 s |
| | 3145 ss | 3170 ss | |
| ν CH _{arom} | | | x 3050 m |
| ν_{as} CH ₃ | 2950 m | x 2950 st | |
| ν_s CH ₃ | 2885 s | x 2920 st | |
| ν_s CH ₂ | | x 2880 st | |
| | | x 2730 ss | |
| | | | x 1955 s |
| Phenyl | | | x 1890 s |
| | | | x 1820 s |
| δ NH ₂ | 1585 m | 1580 m | x 1585 m |
| ν C=C | | | 1570 m |
| | | | x 1475 s |
| δ_{as} CH ₃ | 1416 s | | |
| | | x 1455 m | |
| Si-Äthyl | | x 1410 m | |
| | | x 1375 s | |
| | | | x 1425 st |
| | | | x 1330 s |
| | | | x 1300 s |
| δ_s CH ₃ | 1296 s | | |
| | 1251 st | | |
| Phenyl | | | x 1258 s |
| | | | x 1184 m |
| δ_s CH ₂ | | x 1234 m | |
| δ NH | 1185 m | 1178 m | 1184 m |
| Phenyl | | | x 1114 sst |
| | | | x 1106 st Sch |
| | 1093 s | | |
| | | x 1012 st | |
| | | x 1006 st | |

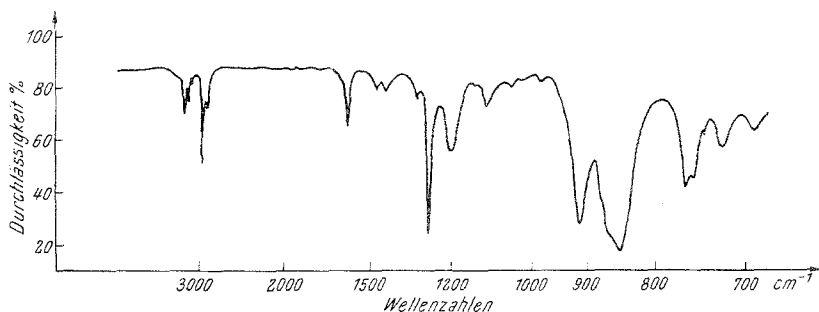
⁶ *L. J. Bellamy*, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955.

⁷ *H. Kriegsmann*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 223 (1959).

⁸ *A. Lee Smith*, Spectrochim. Acta Oxford **16**, 87 (1960).

| Zuordnung | Wellenzahlen und Intensität | | |
|------------------------------------|--|---|---|
| | $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{O}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2\text{O}$ | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2\text{O}$ |
| Si-Äthyl | | x 970 m | |
| | | x 958 m Sch | |
| | | x 944 s | |
| Phenyl | | | x 1063 s |
| | | | x 1026 s |
| | | | x 994 s |
| ν_{as} SiN(O) | 907 st 862 st Sch | 898 st | 897 m |
| ρ_{as} CH ₃ | 844 st | 848 s | |
| | 760 m 751 m Sch | 768 st | 777 m |
| ρ_{s} CH ₃ | 740 m | | |
| | ν_{as} SiC ₃ | 722 m | x 720 st |
| | 688 m | | |
| Phenyl | | | x 738 s |
| | | | x 708 sst |
| | | | x 696 sst |
| | | | x 675 sst |

Das breite Absorptionsmaximum einer assoziierten OH-Gruppe wie bei Alkyl-N-hydroxylaminen ist nicht zu erkennen. O-Methylhydroxylamin zeigt dagegen gleichfalls scharfe Absorption bei 3308 und 3240 cm^{-1} . Auch die NH_2 -Deformationsschwingungen treten bei allen 3 Silylhydroxylaminen im Bereiche 1570—1585 cm^{-1} auf. Die Schwingungen bei 1178

Abb. 1. Infrarotspektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{O}$

bis 1185 cm^{-1} lassen sich nach *Kriegsmann*⁷ NH -Gruppen zuordnen, die stark ausgeprägten Absorptionen bei 897—907 cm^{-1} einer antisymmetrischen Si—N-Bindung, die von uns in der Kombination SiN(C), SiN(N) oder auch SiN(Si) stets im Gebiet 850—950 cm^{-1} aufgefunden wurde.

Nach diesen IR-spektroskopischen Daten schied eine Konstitution $\text{R}_3\text{Si—NH—OH}$ (B) weitgehend aus, und eine völlige Übereinstimmung

damit war nur über die Konstitution R_3Si-NH_2-O (C) gegeben. Die Struktur $R_3Si-O-NH_2$ (A) schien vor allem von den chemischen Reaktionen mit C_6H_5NCO her ausgeschlossen werden zu können. Wir erhofften eine weitere Entscheidung über das kernmagnetische Protonenresonanzspektrum, das eine Aussage über die Umgebung der H-Atome



Abb. 2. NMR-Spektrum des $(CH_3)_3SiNH_2O$

gestatten sollte. Das in Abb. 2 dargestellte NMR-Spektrum des $(CH_3)_3SiNH_2O$ zeigt zwei Signale, deren Integratorkurven das Vorliegen zweier H-Arten im Verhältnis von 2:9 bestätigen. Somit scheint auch diese weitere Aussage zugunsten der Struktur (C) zu entscheiden, obwohl eine letzte Unsicherheit in der Konstitutionsermittlung nicht gelehnet werden kann.

Experimentelles

a) Darstellung der Ausgangssubstanzen

Hydroxylamin wurde nach *De Witt Hurd* und *Brownstein*⁹ aus $[H_3NOH]Cl$ mit $NaOC_4H_9$ in C_4H_9OH -Lösung freigesetzt, wobei sich die Reaktion durch Pulverisieren des Chlorides in einem „Starmix“ wesentlich beschleunigen ließ, und kristallisierte im Kältebad bei -78° aus. Die freie Base wurde in einem evakuierten Exsikkator über P_4O_{10} im Kühlschrank bei -10° aufbewahrt.

Das zur Verfügung stehende Me_3SiCl ¹⁰ wurde zur Reinigung vor den Umsetzungen fraktioniert, Sdp. $56-57^\circ$. Zur Darstellung des Et_3SiCl gebrauchten wir das Verfahren von *di Giorgio* und Mitarbeitern¹¹ mit $Si(OEt)_4$ als Ausgangsmaterial über die Zwischenstufen Et_3SiOEt und $(Et_3Si)_2O$.

Das Ph_3SiCl wurde als Ph_3SiCl/Br weiterverwendet, wie es bei der Darstellung aus Ph_2SiCl_2 und $PhMgBr$ anfällt¹².

b) Darstellung der Silylhydroxylamine

Trimethylsilylhydroxylamin: Zu einer eiskalten Suspension von 26,8 g (0,812 Mol) NH_2OH in 200 ml Äther tropften wir unter anhaltender Eiskühlung

⁹ *C. de Witt Hurd* und *H. J. Brownstein*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 67 (1925).

¹⁰ Me = Methyl, Et = Äthyl, Ph = Phenyl.

¹¹ *P. A. di Giorgio*, *W. A. Strong*, *L. H. Sommer* und *F. C. Whitmore*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1380 (1946).

¹² *U. Wannagat*, *H. Bürger* und *E. Ringel*, Mh. Chem. **93**, 1363 (1962).

und im N_2 -Strom bei kräftigem Rühren 46 g (0,424 Mol) Me_3SiCl , in 50 ml Äther gelöst. Das gebildete $[H_3NOH]Cl$ schied sich anfangs milchigtrüb ab, wurde aber bei 4stdg. Nachrühren bei 0° grobkörniger und setzte sich als weißer Niederschlag ab. Anschließend wurde im Wasserstrahlvakuum die gesamte flüssige Phase bei maximal 90° Badtemperatur in zwei als Kühlfallen geschaltete und mit festem CO_2/CH_2Cl_2 gekühlte Kolben herübergezogen. Es hinterblieb praktisch quantitativ $[H_3NOH]Cl$ (29 g). Das $[H_3NOH]Cl$ von der Flüssigkeit abzufiltrieren empfiehlt sich nicht, da es beträchtliche Mengen an Silylhydroxylamin hartnäckig festhält. Durch Destillation bei 150 Torr siedet aus der flüssigen Phase zuerst der Äther ab, dann folgt mit Sdp.₁₆₂ 56 bis 57° das Trimethylsilylhydroxylamin als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit; Ausb. 28,7 g (67%).

Triäthylsilylhydroxylamin: analog wie bei $(CH_3)_3SiNH_2O$ aus 36,2 g (0,24 Mol) Et_3SiCl in 50 ml Äther und 13,7 g (0,415 Mol) NH_2OH ; maximale Badtemperatur beim Abdestillieren der flüssigen Phase 100° ; 14,7 g (0,21 Mol) $[H_3NOH]Cl$; Fraktionierung über eine Füllkörperkolonne; bei Sdp.₅ 47° destillierten 23,3 g Triäthylsilylhydroxylamin (76%).

Triphenylsilylhydroxylamin: analog wie bei $(CH_3)_3SiNH_2O$ aus 74 g (0,25 Mol) Ph_3SiCl/Br in 375 ml Äther und 16,5 g (0,5 Mol) NH_2OH ; Zutropfzeit 150 Min.; der Niederschlag wurde abfiltriert. Er wog nach dem Trocknen 25 g; erwartet wurden 17,4 g $[H_3NOH]Cl$. Das Filtrat, nach Abdestillieren des Äthers bei 75° und 1—2 Torr ein gelbliches Öl, erstarrte im Verlauf von 2 Tagen; 66,2 g (91%). Mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol und Umfällen mit Petroläther ($30^\circ/50^\circ$) führte zu den rein weißen Kristallen des Triphenylsilylhydroxylamins vom Schmp. $57—59^\circ$, doch zeigten die Analysen ein schwach verunreinigtes Produkt an.

$C_{18}H_{17}NOSi$ (291,4). Ber. C 74,19, H 5,88, Si 9,64, NH_2O 10,99.

Gef. C 75,60, 75,84, H 6,40, 6,66, Si 8,55, 8,79, NH_2O 9,63.

c) *Umsetzung von Trimethylsilylhydroxylamin mit Phenyl-N-cyanat*:

Es wurden innerhalb 20 Min. 17,9 g (0,15 Mol) $PhNCO$ in 20 ml Äther zu 7,9 g (0,075 Mol) Me_3SiNHO in 8 ml Äther getropft, nach Beendigung der exothermen Reaktion noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann das Lösungsmittel abdestilliert. Es verblieben 22,8 g (89%) *N-Trimethylsilylhydroxylamin-N,O-dicarbon säure diamid*, $C_6H_5NHCOON[Si(CH_3)_3]CONHC_6H_5$, als rein weißes, trockenes, sehr hydrolyseempfindliches Pulver vom Schmp. (Zers.) $128—138^\circ$. Der Analyse nach ist es nur wenig verunreinigt, ein 1:1-Additionsprodukt kann vollständig ausgeschlossen werden.

$C_{17}H_{21}N_3O_3Si$ (343,5). Ber. C 59,45, H 6,16, Si 8,18.

Gef. C 58,80, 58,49, H 6,34, 6,34, Si 8,19, 8,31.

Die Hydrolyse mit Benzol/Wasser führt bei 30 Min. Kochen zu *Hydroxylamin-N,O-dicarbon säure diamid*, das durch Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Analyse identifiziert wurde.

d) *Umsetzung von Triäthylsilylhydroxylamin mit Phenyl-iso-cyanat*:

Bei analoger Reaktionsführung wie oben und gleichen molaren Ansätzen von Et_3SiNH_2O und $PhNCO$ bildeten sich 28,55 g (99%) *N-Triäthylsilylhydroxylamin-N,O-dicarbon säure diamid*, $C_6H_5NHCOON[Si(C_2H_5)_3]CONHC_6H_5$, als ölige Flüssigkeit, die nach einigen Tagen erstarrte. Umkri-

stallisation aus Benzol/Petroläther ergab farblose, sehr hydrolyseempfindliche Kristalle vom Schmp. 79—81°.

Die Analyse schließt ein 1:1-Additionsprodukt vollständig aus:

$C_{20}H_{27}N_3O_3Si$ (385,5). Ber. C 62,31, H 7,06, Si 7,29.

Gef. C 62,32, 62,28, H 7,02, 6,97, Si 7,89, 7,83.

Bei der Hydrolyse mit Benzol/Wasser bildet sich wieder Hydroxylamin-N, O-dicarbonsäuredianilid. Schmp. (aus Äthanol) 173—178° (Zers.), Lit. 178°.

$C_{14}H_{13}N_3O_3$. Ber. C 61,98, H 4,83. Gef. C 62,01, 61,90, H 5,07, 5,11.

e) *Analysen und physikalische Messungen*: wurden wie in früheren Mitteilungen der Veröffentlichungsreihe durchgeführt. Da die Stickstoffbestimmungen nach *Dumas* wie nach *Ulsch* zu untereinander und gegenüber der Theorie stark streuenden Werten führten, bestimmten wir den gesamten NH_2O -Anteil der silylierten Hydroxylamine durch Spaltung mit HCl und Auswägen des $[H_2NOH]Cl$; bei dieser präparativen Arbeitsweise war die sonst bei Analysen übliche Genauigkeit nicht ganz zu erreichen. Die IR-Spektren wurden von einem *Leitz*-IR-Spektrographen aufgezeichnet. Die kernmagnetischen Resonanz-Aufnahmen stammen freundlicherweise aus den Chemischen Instituten von Cambridge (England) und Cambridge (Mass., Harvard-University).

Unser Dank gilt Herrn Dr. *E. A. V. Ebsworth* (Cambridge) für die Diskussion des NMR-Spektrums, den Farbenfabriken Bayer für die Überlassung von Trimethylchlorsilan, dem Verband der deutschen chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Sachmitteln.