

Gezielte Synthese siloxenähnlicher Polymerer

Alois Klewein und Harald Stüger*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

Synthesis of Siloxene-Like Polymers

Summary. Polysiloxane structures closely related to *Kautsky's* siloxene have been prepared starting from well defined cyclosilane units. The products exhibit moderate to strong fluorescence ranging from 400 to 550 nm, depending on the ring size and the number and nature of substituents. No fluorescence was observed for products derived from linear silane units. The fluorescence is influenced by the functionality of the siloxane networks as shown in a comparison of cyclosilane compounds with one functionality per ring up to species with two functionalities per each silicon atom of the ring.

Keywords. Cyclosilanes; Fluorescence spectra; Siloxene; Polymer; Polysiloxanes.

Einleitung

Mit der Entdeckung der außerordentlichen Lumineszenzeigenschaften von porösem Silicium, die unter anderem auch auf das Vorhandensein von Siloxenschichten zurückgeführt wurden [1], standen Chemie und Physik des Siloxens wieder im Zentrum zahlreicher Untersuchungen [2]. Siloxene werden durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Calciumdisilicid erhalten, wobei die Methoden nach *Kautsky* [3] und *Wöhler* [4] sich in den Reaktionsbedingungen unterscheiden und Produkte mit verschiedenartigen Eigenschaften liefern, was möglicherweise auf vorhandene Strukturunterschiede zurückzuführen ist.

Moderne Strukturuntersuchungen an frisch hergestelltem *Wöhler*-Siloxen mittels Pulverröntgendiffraktometrie und Einkristallröntgenstrukturanalyse [5] zeigen eindeutig gewellte Si_6 -Ringe, die analog zum CaSi_2 über Si-Si-Bindungen zu Schichten verknüpft sind. Die Absättigung der restlichen Valenzen der Si-Atome erfolgt alternierend über H-bzw. OH-Substituenten (Abb. 1a). Im Gegensatz dazu ist die Struktur des *Kautsky*-Siloxens noch immer nicht eindeutig geklärt. Im *Kautsky*-Modell des Siloxens [6] sind Siliciumsechsringe über Sauerstoffbrücken zu einem Flächenpolymer verknüpft, die 4. Valenz des Siliciums ist in diesem Falle durch Wasserstoff abgesättigt (Abb. 1b). Nach einem weiteren Strukturmodell besteht Siloxen aus linearen Polysilanketten, die über Sauerstoffbrücken vernetzt sind (Abb. 1c). Für beide Strukturmodelle gibt es jedoch bis jetzt keinerlei experimentelle Beweise.

* Corresponding author

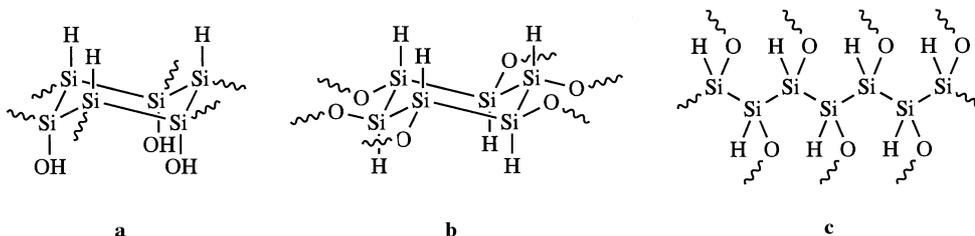
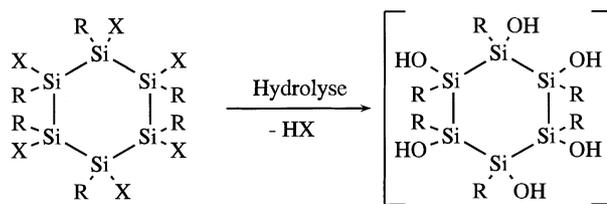


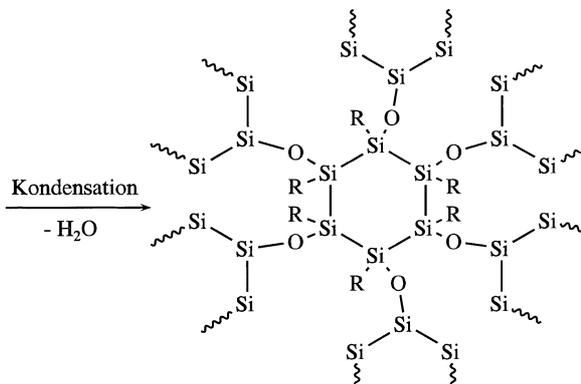
Abb. 1. Strukturmodelle für Siloxen

Betrachtet man das Strukturmodell nach *Kautsky* (Abb. 1b), so handelt es sich um ein Poly (1,2,3,4,5,6-Hexaoxocyclohexasilan), das formal durch Selbstkondensation aus dem entsprechenden Hexahydroxocyclohexasilan unter Ausbildung von Si–O–Si-Brücken entstanden ist. Eine gezielte Synthese analoger Strukturelemente sollte also ausgehend von Hexahalogenocyclohexasilanen möglich sein, da Si-Halogen-Bindungen in der Regel extrem leicht zu Si–OH Gruppen hydrolysiert werden können, aus denen unter Wasserabspaltung meist spontan die entsprechenden Siloxane entstehen (vgl. Schema 1).

Dieser Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen wird vor allem dadurch unterstützt, daß von Pentaiodpentaphenylcyclopentasilan bereits lange bekannt ist, daß es zu einem gelben, fluoreszierenden, polymeren Hydrolyseprodukt reagiert [7], das analog dem Modell des *Kautsky*-Siloxens als Poly (1,2,3,4,5-pentaoxo-



R = Alkyl, Aryl, H; X = Halogen, OTf



Schema 1. Darstellung siloxenähnlicher Strukturen durch Hydrolyse funktioneller Cyclohexasilane

pentaphenylcyclopentasilan) beschrieben werden kann. Mit der Zielsetzung, einen indirekten Strukturbeweis für *Kautsky*-Siloxen zu liefern, lag es daher nahe, die Eigenschaften der Hydrolyseprodukte geeigneter funktionalisierter Oligosilane, besonders ihr Photolumineszenzverhalten, genauer zu untersuchen, wobei durch das Ergebnis beim Pentaiodpentaphenylcyclopentasilan zu erwarten war, daß sich die Fluoreszenz nicht nur auf Siliciumsechsringe wie im Siloxen beschränken wird. Zusätzlich wird durch die im Pentaiodpentaphenylcyclopentasilan vorhandenen Phenylgruppen (anstelle des Wasserstoffes im Siloxen) ersichtlich, daß das Vorhandensein von Si–H-Funktionen nicht als unbedingte Voraussetzung für die Fluoreszenz der Materialien notwendig ist.

Ergebnisse und Diskussion

Die für die Hydrolyseexperimente verwendeten Ausgangsmaterialien sowie ausgewählte Eigenschaften der erhaltenen Reaktionsprodukte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Um Rückschlüsse über den Einfluß der Struktur des Si–Si-Gerüsts auf die Eigenschaften der Hydrolyseprodukte zu erlauben, wurden sowohl offenkettige als auch cyclische Oligosilane verschiedener Kettenlänge hydrolysiert. Als hydrolyselabile Abgangsgruppen fanden dabei je nach Verfügbarkeit der entsprechenden Substrate Cl, Br oder CF_3SO_3 (=OTf) Verwendung. Um möglichst hohe Kondensationsgrade zu erreichen, wurden die primär anfallenden Hydrolysate mehrere Stunden im Hochvakuum bei 150°C getrocknet. Danach konnten nach Extraktion mit *THF* oder anderen organischen Lösungsmitteln massenspektroskopisch keine löslichen Bestandteile mehr nachgewiesen werden. Wird auf diesen Trocknungsschritt verzichtet, bleiben die Hydrolyseprodukte zumindest teilweise in *THF* löslich. Untersuchungen der nach Hydrolyse von **11** erhaltenen löslichen Fraktionen mittels GPC ergaben Werte von 1700 bis 2000 g/mol als Zahlenmittel (relativ zu Polystyrol).

Die nach vollständiger Kondensation erhaltenen Produkte fallen in der Regel in Form polymerer, pulverförmiger Feststoffe an, deren IR-Spektren für Silanole bzw. Siloxane charakteristische Banden um 3400 cm^{-1} ($\nu(\text{O–H})$) bzw. um 1030 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{Si–O–Si})$) zeigen. Entsprechende Banden der in den Ausgangsstoffen vorhandenen Si–X-Gruppierungen wie die in Polysilanen im Bereich von $500\text{–}550\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Si–Cl-Valenzschwingungen sind verschwunden. Nachweise auf vorhandenes Halogen nach einem *Parr*-Bombenaufschluß mit Natriumperoxid mittels Silbernitrat verliefen ebenfalls negativ. Untersuchungen der erhaltenen Polymeren in Hinblick auf eine bessere physikalische Charakterisierung einschließlich Festkörper- ^{29}Si -NMR Spektroskopie werden derzeit durchgeführt; über die Ergebnisse wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet werden.

Die Hydrolyseprodukte offenkettiger Ausgangsmaterialien sind farblos und nicht photolumineszenzaktiv, während die Hydrolyseprodukte cyclischer Ausgangsmaterialien meist farbig sind und bemerkenswerte, teils intensive Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich zeigen (vergleiche Tabelle 1 sowie Abb. 2).

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, sind dabei, analog zum Siloxen, ausgeprägte Substituenteneinflüsse auf die Lage der Fluoreszenzmaxima sowie Abhängigkeiten des Photolumineszenzverhaltens von der Größe der Siliciumringe im Ausgangs-

Tabelle 1. Ausgangsmaterialien für die Hydrolyseexperimente sowie ausgewählte Eigenschaften der erhaltenen Reaktionsprodukte

	Ausgangsmaterial	Eigenschaften der Hydrolyseprodukte	
		Produktbeschreibung	Fluoreszenzmaximum (nm)
1	$\text{ClMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$	farblos, ölig	keines
2	$\text{ClMe}_2\text{SiSiMeClSiMe}_2\text{Cl}$	farblos, ölig	keines
3	$\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{SiMeCl})_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$	weißer Feststoff	keines
4	$\text{Cl}_2\text{MeSi}(\text{SiMeCl})_2\text{SiMeCl}_2$	weißer Feststoff	keines
5	$\begin{array}{c} \text{SiMeCl}_2 \\ \\ \text{Cl}_2\text{MeSi-SiMe-SiMeCl}_2 \end{array}$	weißer Feststoff	keines
6	<i>cyclo-Si</i> ₄ Br ₈	weißer Feststoff	438
7	<i>cyclo-Si</i> ₅ Cl ₁₀	weißer Feststoff	400
8	<i>cyclo-Si</i> ₆ Cl ₁₂	weißer Feststoff	432
9	$\begin{array}{c} \text{TfO} \quad \text{Ph} \\ \quad \\ \text{Ph-Si-Si-OTf} \\ \quad \\ \text{TfO-Si-Si-Ph} \\ \quad \\ \text{Ph} \quad \text{OTf} \end{array}$	gelber Feststoff	553
10	$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Ph} \\ \quad \\ \text{TfO-Si-Si-OTf} \\ \quad \\ \text{Ph-Si-Si-Ph} \\ \quad \\ \text{TfO} \quad \text{OTf} \end{array}$	gelber Feststoff	522
11	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{ClMeSi-SiSiMeCl} \\ \quad \\ \text{ClMeSi-SiSiMeCl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Me} \end{array}$	gelb-grüner Feststoff	436
12	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si-SiSiMe}_2 \\ \quad \\ \text{ClMeSi-SiSiMeCl} \\ \\ \text{Me}_2 \end{array}$	weißer Feststoff	420, schwach
13	$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Me}_2\text{Si-SiSiMeCl} \\ \quad \\ \text{ClMeSi-SiSiMe}_2 \\ \\ \text{Me}_2 \end{array}$	weißer Feststoff	keines
14	$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si-SiSiMe}_2 \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si-SiSiMe} \\ \quad \\ \text{Me}_2 \quad \text{Cl} \end{array}$	weißer Feststoff	keines

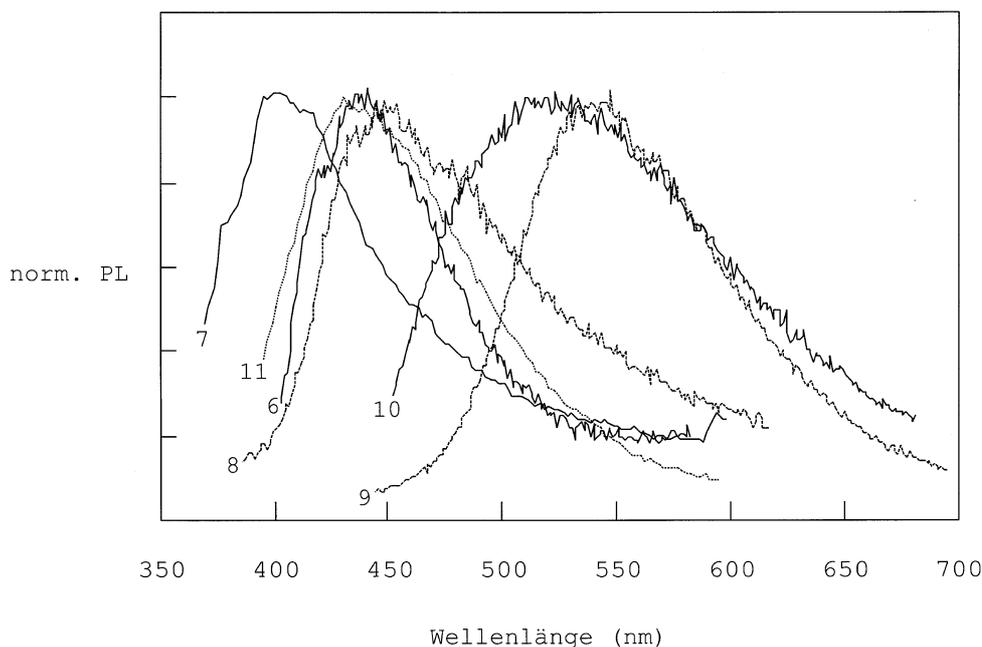


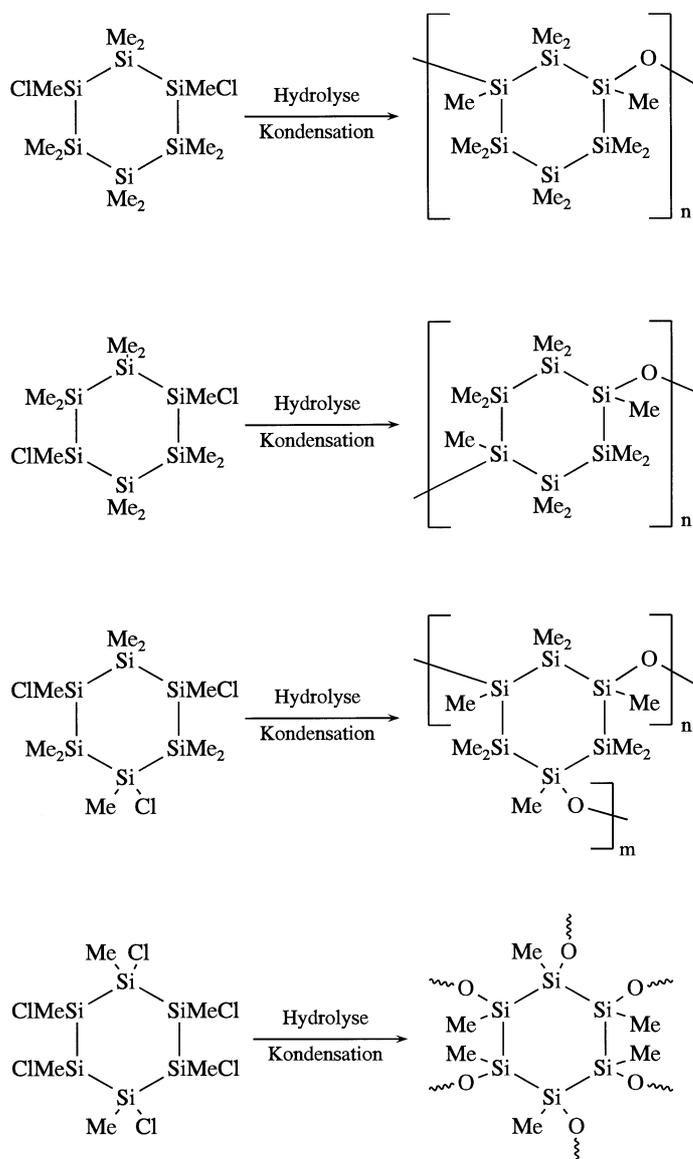
Abb. 2. Photolumineszenzspektren der Hydrolyseprodukte der Cyclosilane **6–11**

material zu beobachten. Eine genauere Diskussion dieser Phänomene zu diesem Zeitpunkt erscheint jedoch verfrüht.

Interessante Hinweise möglicher Struktureinflüsse auf das Photolumineszenzverhalten der untersuchten Verbindungen ergeben sich aus den Resultaten der Hydrolyse der Cyclohexasilanderivate **11–14** (vergleiche Tabelle 1 und Schema 2).

So zeigen die Hydrolyseprodukte der difunktionellen Verbindungen **13** und **14**, für die ein linearer Aufbau aus sauerstoffverknüpften Cyclohexasilaneinheiten wahrscheinlich ist, keine Photolumineszenz, während im Falle des Hydrolyseproduktes von 1,3,5-Trichlornonamethylcyclohexasilan (**12**), das bereits eine vernetzte Struktur besitzen sollte, das Auftreten von schwacher Photolumineszenz beobachtet wird. Das Hydrolyseergebnis der hexafunktionellen Verbindung **11** zeigt weiters, daß die Intensität dieser Photolumineszenz durch eine Erhöhung des Vernetzungsgrades noch beträchtlich gesteigert werden kann. Keine Photolumineszenzaktivität hingegen beobachtet man für das dimere Strukturelement *Bis*(undecamethylcyclohexasilanyl)ether.

Kriterien für das Auftreten intensiver Photolumineszenz in den untersuchten Verbindungen sind demnach sowohl Subeinheiten aus cyclischen Oligosilanen als auch polymere, mehrdimensionale Strukturen mit hohem Vernetzungsgrad, wodurch ein Aufbau aus siloxenähnlichen Struktureinheiten zumindest nicht auszuschließen ist. An dieser Stelle muß jedoch mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß die erhaltenen Hydrolyseprodukte zwangsläufig komplexe Isomerenmischungen darstellen, da von Stereoisomerenmischungen der Halogensilane ausgegangen wird. Inwieweit die Stereochemie der Ausgangsmaterialien die Eigenschaften der gebildeten Polymeren beeinflussen kann, wird in nachfolgenden



Schema 2. Wahrscheinliche Strukturen der Hydrolyseprodukte der Cyclohexasilanderivate **11–14**

Untersuchungen z.B. durch Hydrolyse isomerenreiner polyfunktioneller Halogensilane zu klären sein.

Experimentelles

Wegen der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Ausgangsprodukte wurden Synthesen und spektroskopische Charakterisierung fast ausschließlich unter Verwendung von Standard-*Schlenk*-Techniken in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff durchgeführt. Die dabei benötigten Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Kochen mit Na/K-Legierung und anschließender Destillation unter Stickstoff getrocknet. Zur Darstellung von 1,2-Dichlortetramethyldisilan [8], 1,2,3-Trichlorpentamethyltrisilan [9], *Tris* (methylchlorosilyl) methylsilan [10] und *Bis*(undecamethylcyclohexasilanyl) ether [19] sowie zur Synthese der funktionalisierten Cyclosi-

landerivate **6–14** [11–18] wurden aus der Literatur bekannte Methoden verwendet. Die Aufnahme der NMR Spektren erfolgte auf einem Bruker MSL 300 Spektrometer (Messfrequenzen: ^{29}Si : 59.627 MHz, ^1H : 300.13 MHz, ^{13}C : 75.470 MHz) in CDCl_3 oder Toluol (D_2O -Kapillare als externer Lock) relativ zu externem *TMS*. Infrarotspektren wurden an einem Perkin-Elmer 883-Gerät als Nujolverreibungen gemessen. Für GC-Untersuchungen sowie für die Massenspektroskopie stand eine HP 5971/A/5890-II GC/MS Kombination mit einer HP 1 Kapillarsäule (Länge 25 m, Durchmesser 0.2 mm, Schichtdicke 0.33 μm Polydimethylsiloxan) zur Verfügung. Die Fluoreszenz-Emissions-Spektren wurden auf einem Photolumineszenzgerät zur Anregung der Emission, bestehend aus einer Xe-arc-Quelle und einem Doppelmomochromator, gemessen. Die Fluoreszenzintensität wurde durch Sammeln und Bündeln des Probensignals über ein Linsensystem und einen Monochromator auf einem gekühlten Photonendetektor bestimmt. Die PL-Spektren wurden nicht korrigiert, da das System in einem Bereich von 400 bis 800 nm ein konstantes Signal liefert. Flüssige Proben wurden in einer Infrasilküvette (0.5 cm Schichtdicke) vermessen, die festen Proben als Pulverschicht auf Papier. Präparation und Vermessung der Proben wurde unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Darstellung der offenkettigen Chlorsilane 3 und 4

1,2,3,4-Tetraphenylhexamethyltetrasilan und 1,1,2,3,4,4-Hexaphenyltetramethyltetrasilan wurden in Analogie zur Literatur [20] durch Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,2-diphenyldimethyldisilan mit 2 Äquivalenten LiSiMe_2Ph bzw. LiSiMePh_2 hergestellt und durch AlCl_3 -katalysierte Phenylabspaltung mit trockener HCl in Benzol in die chlorierten Derivate **3** und **4** überführt.

1,2,3,4-Tetraphenylhexamethyltetrasilan (Enantiomerengemisch)

Ausbeute: 62%; weiße Kristalle aus 2-Propanol; m.p.: 118–121°C; ^{29}Si -NMR (Toluol/ D_2O , ext. *TMS*, ppm): –17.81/–19.23 (Me_2PhSi -), –43.93/–44.16 ($-\text{SiMePh}$ -); ^1H -NMR (CDCl_3 , ext. *TMS*, ppm, rel. Int.): 7.287 (m, 20 H), 0.418/0.417 (s, 6 H), 0.241 (s, 12 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , ext. *TMS*, ppm): 139.14, 137.00, 134.93, 134.09, 128.51, 128.19, 127.86, 127.71, –3.69, –4.10, –7.02, –7.01; MS (70 eV): m/z (rel. Int.) = 510 (1.6, M^+), 375 (18.5, $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{Me}_4$), 298 (46.5, $\text{Si}_3\text{Ph}_2\text{Me}_4$), 197 (51.2, SiPh_2Me), 135 (100, SiPhMe_2), 105 (26.9, SiPh), 43 (10.8, SiMe); IR: ν = 1106 m, 834 m, 808 m, 780 v, 761 v, 731 v, 698 v, 665 m, 644 m, 466 w, 385 m, 341 w cm^{-1} .

1,1,2,3,4,4-Hexaphenyltetramethyltetrasilan (Enantiomerengemisch)

Ausbeute: 71%; weißes Pulver aus 2-Propanol; m.p.: 178–180°C; ^{29}Si -NMR (Toluol/ D_2O , ext. *TMS*, ppm): –18.06/–19.18 (MePh_2Si -), –43.89/–44.36 ($-\text{SiMePh}$ -); ^1H -NMR (CDCl_3 , ext. *TMS*, ppm, rel. Int.): 7.2–7.0 (m, 60 H), 0.402 (s, 6 H), 0.361 (s, 6 H), 0.360 (s, 6 H), 0.316 (s, 6 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , ext. *TMS*, ppm): 137.15, 136.88, 136.57, 135.22, 135.17, 135.11, 129.71, 128.86, 128.78, 128.77, 128.69, 128.32, 127.96, 127.88, 127.82, 127.74, 127.63, –3.56, –3.62, –6.39, –6.42; MS (70 eV): m/z (rel. Int.) = 634 (0.25, M^+), 437 (8.2, $\text{Si}_3\text{Ph}_4\text{Me}_3$), 360 (11.8, $\text{Si}_3\text{Ph}_3\text{Me}_3$), 197 (100, SiPh_2Me), 135 (8.8, SiPhMe_2), 105 (6.4, SiPh), 43 (1.0, SiMe); IR: ν = 1105 m, 1099 m, 1087 m, 997 w, 809 w, 795 m, 786 m, 780 v, 763 v, 758 m, 736 v, 714 v, 697 v, 667 w, 505 m, 466 v, 461 m, 446 w cm^{-1} .

1,2,3,4-Tetrachlorhexamethyltetrasilan (Enantiomerengemisch) (3)

Ausbeute: 93%; farbloses Öl; ^{29}Si -NMR (Toluol/ D_2O , ext. *TMS*, ppm): 19.76/19.60 (ClMe_2Si -), 2.73/1.86 ($-\text{SiMeCl}$ -); ^1H -NMR (CDCl_3 , ext. *TMS*, ppm, rel. Int.): 0.829/0.811 (s, jeweils 2 H), 0.709/0.701 (s, jeweils 4 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , ext. *TMS*, ppm): 2.63/2.14, –0.84/–1.04; MS

(70 eV): m/z (rel. Int.) = 344 (0.7, M^+), 329 (0.6, $Si_4Me_5Cl_4$), 309 (2.1, $Si_4Me_6Cl_3$), 116 (40.3, Si_2Me_4), 73 (100, $SiMe_3$), 43 (23.1, $SiMe$).

1,1,2,3,4,4-Hexachlortetramethyltetrasilan (Enantiomergemisch) (4)

Ausbeute: 89%; farbloses Öl; ^{29}Si -NMR (Toluol/ D_2O , ext. *TMS*, ppm): 24.81/24.67 (Cl_2MeSi-), 0.24/−0.78 ($-SiMeCl-$); 1H -NMR ($CDCl_3$, ext. *TMS*, ppm, rel. Int.): 0.872/0.854 (s, jeweils 2H), 0.819/0.805 (s, jeweils 2H); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, ext. *TMS*, ppm): 2.42/2.07, −0.95/−1.12.

Hydrolyse und Kondensation (allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zur Hydrolyse der Halogensilane wurden 2 g der entsprechenden Substanz unter Schutzgasatmosphäre in 20–50 ml *THF* (je nach Löslichkeit) gelöst und 30 ml eines entgasten Gemisches aus *THF* und Wasser (1:1) bei 20°C zugetropft. Die Hydrolyse der Triflatverbindungen **9** und **10** erfolgte in Toluol, da die entstehende Trifluormethansulfonsäure *THF* unter Ringöffnung polymerisiert. Hatten sich nach Rühren über Nacht Feststoffe gebildet, wurden diese abfiltriert, ansonsten wurden Lösungsmittel und Wasser im Vakuum abgezogen. Nach mehrmaliger Extraktion der so erhaltenen Feststoffe mit *THF* zur Entfernung löslicher, niedermolekularer Fraktionen wurden die Produkte zur Vervollständigung der Kondensation bzw. zur Entfernung der letzten Wasser- und Lösungsmittelreste 5 h bei 150°C im Hochvakuum (0.02 mbar) getrocknet. Bei Annahme vollständiger Kondensation (erhaltene Summenformel $(Si_6R_6O_3)_n$) betragen die mittleren Ausbeuten der resultierenden unlöslichen Polymeren ungefähr 70%.

Dank

Die Autoren danken dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Wien, Österreich) für finanzielle Unterstützung des Projektes im Rahmen des Forschungsschwerpunktes Siliciumchemie und der Firma *Wacker-Chemie* (Burghausen, Deutschland) für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

Literatur

- [1] Dahn JR, Way BM, Fuller EW, Weydanz WJ, Tse JS, Klug DD, Van Buuren T, Tiedje T (1994) *J Appl Phys* **75**: 1946
- [2] Brandt MS, Puchert T, Stutzmann M (1994) Siloxene: The Physics View. In: Corriu R, Jutzi P (eds) *Tailor-Made Silicon-Oxygen Compounds*. Vieweg, Wiesbaden, p 117
- [3] Kautsky H (1921) *Z Anorg Allg Chem* **117**: 209
- [4] Wöhler F (1863) *Lieb Ann* **127**: 257
- [5] a) Dahn JR, Way BM, Fuller E (1993) *Phys Rev B* **48**: 17872; b) Dettlaf-Weglikowska U, Hönle W, Molassioti-Dohms A, Finkbeiner S, Weber J (1997) *Phys Rev B* **56**: 13132
- [6] Deák P, Rosenbauer M, Stutzmann M, Weber J, Brandt MS (1992) *Phys Rev Lett* **69** (17): 2531
- [7] Hengge E, Marketz H (1969) *Monatsh Chem* **100**: 898
- [8] Sakurai H, Taminga K, Watanabe T, Kumada M (1966) *Tetrahedron Lett* **45**: 5493
- [9] Schenzel K, Hassler K (1994) *Spectrochim Acta* **50A** (1): 127
- [10] Tandell RF, Urry G (1978) *J Inorg Nucl Chem* **40**: 1305
- [11] Kovar D, Utvary K, Hengge E (1979) *Monatsh Chem* **110**: 1295
- [12] Fossum E, Gordon-Wylie SW, Matyjaszewski K (1994) *Organometallics* **13**: 1695
- [13] Hengge E, Kovar D (1977) *J Organomet Chem* **125**: C29
- [14] Uhlig W (1997) *Trends in Organomet Chem* **2**: 1
- [15] Hengge E, Kovar D (1979) *Z Anorg Allg Chemie* **459**: 123

- [16] Hengge E, Kalchauer W, Schrank F (1986) *Monatsh Chem* **117**: 1399
- [17] Spielberger A, Gspaltl P, Siegl H, Hengge E, Gruber K (1995) *J Organomet Chem* **499**: 241
- [18] Eibl M, Katzenbeißer U, Hengge E (1993) *J Organomet Chem* **444**: 29
- [19] Gspaltl P (1995) Dissertation, Technische Universität Graz, p 121
- [20] Schenzel K, Hassler K (1994) *Spectrochim Acta* **50A (1)**: 127

Received June 30, 1998. Accepted (revised) August 4, 1998