

Arsenosiloxane: Bildung und Zerfall von Trialkylsilyl-arsenaten und -arseniten

Michael Baier, Peter Bissinger und Hubert Schmidbaur*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 1. Oktober, 1991

Key Words: Heterosiloxanes / Arsenosiloxanes / Arsenates, silyl- / Arsenites, silyl-

Arsenosiloxanes: Formation and Decomposition of Trialkylsilyl Arsenates and Arsenites

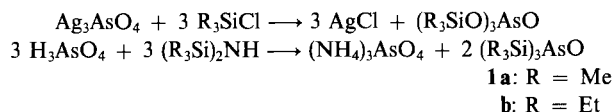
Tris(trialkylsilyl) arsenates(V) are prepared from silver arsenate(V) and chlorotrialkylsilanes or from arsenic acid and hexaalkyldisilazanes. The triethylsilyl ester **1b** is stable, but the trimethylsilyl ester **1a** undergoes condensation at ambient temperature to give hexamethyldisiloxane and trimethylsilyl polyarsenates(V), including tetrakis(trimethylsilyl) diarsenate(V) (**4a**). According to an X-ray crystal structure determination of **4a** (triclinic, space group $P\bar{1}$) centrosymmetrical dimers are present containing two edge-sharing AsO_6 octahedra

with apex-bridging by two AsO_4 tetrahedra. **1a** is converted into the salt $[(\text{Me}_3\text{SiO})_4\text{As}]^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, the cation of which is believed to be a component of the reaction chain. There is also evidence by mass spectrometry for the existence of $(\text{Me}_3\text{SiO})_5\text{As}$ (**5**). – Tris(trimethylsilyl) arsenite(III) (**6**) is prepared from AsCl_3 and NaOSiMe_3 . With modified stoichiometry, side reactions give also the byproducts $\text{Cl}_2\text{AsOSiMe}_3$, $\text{ClAs}(\text{OSiMe}_3)_2$, $\text{Cl}_2\text{AsOAsCl}_2$, $\text{Cl}_2\text{AsOAsCl}(\text{OSiMe}_3)$, $\text{O}[\text{AsCl}(\text{OSiMe}_3)]_2$, and cyclic chloroarsenosiloxanes (**12**, **13**).

Verbindungen mit dem Strukturelement $\text{Si}-\text{O}-\text{As}$ sind zwar unter den natürlich vorkommenden Silicaten praktisch nicht vertreten, im Zuge der Entwicklung der Chemie der Organosiloxan-Polymeren wurden ihnen jedoch zeitweise großes Interesse entgegengebracht^[1,2]. Durch den Einbau von Arsen-Atomen in das Grundgerüst von „Siliconen“ sollten gezielt reversible Veränderungen des Vernetzungsgrades, aber auch z. B. biocide Eigenschaften erreicht werden^[3,4], was sich jedoch letzten Endes nicht als praktikabel erwies. Das wieder aufgelebte aktuelle Interesse gilt dagegen u. a. der Abscheidung von Arsenosilicatglas und anderer oxidischer Phasen auf Oberflächen^[5] aus gasförmigen oder löslichen Vorstufen, zu denen insbesondere auch die Silylester der Arsen- und Arsenigen Säure zu zählen sind. Letztere sind darüber hinaus wie ihre Phosphor-Analoga potentielle Silylierungs-Reagentien^[6]. Wir haben uns deshalb jetzt erneut^[2,7,8] mit der Bildung und insbesondere dem Zerfall von Silyl-arsenaten und -arseniten beschäftigt.

Darstellung und Eigenschaften von Tris(trialkylsilyl)-arsenaten

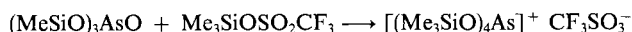
Tris(trimethylsilyl)-arsenat(V) (**1a**) entsteht in übersichtlicher Weise aus Silberarsenat(V) und Chlortrimethylsilan in einem inerten Lösungsmittel^[8]. Diese Umsetzung ist auf das Ethyl-Homologe (**1b**) übertragbar, und schonende Behandlung der thermolabilen Produkte erlaubt eine Ausbeute-steigerung gegenüber früheren Ergebnissen auf fast 50%. Als überlegenes Verfahren erwies sich aber jetzt trotzdem die Umsetzung von „Arsensäure(V)“ (einem Hydrat des Arsensäureanhydrids As_2O_5 ^[9]) mit den Hexaalkyldisilazanen in Dichlormethan (Ausbeute ca. 65%).



Die Silyl-arsenate **1a**, **b** sind farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. Nur **1b** ist unzersetzt destillierbar und

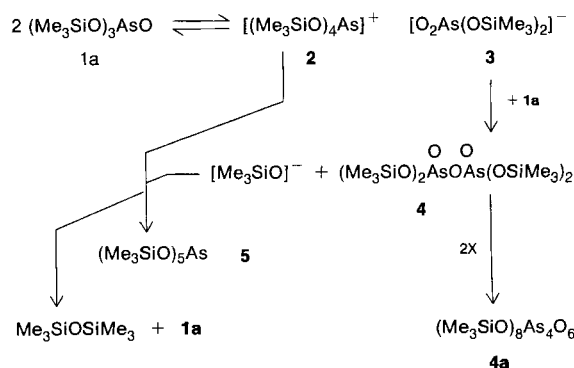
längere Zeit lagerfähig, während **1a** bei Raumtemperatur der intermolekularen Kondensation unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan und Abscheidung farbloser Kristall-haufen von Silyl-polyarsenaten und deren Oligomeren (Schmelzbereich 70–75 °C) unterliegt.

Das genauere Studium dieser Vorgänge unter Einsatz flüssig- und gaschromatographischer Methoden sowie der Massen-, NMR- und IR-Spektroskopie ergab, daß für **1a** die Gleichgewichte in Schema 1 eine plausible Beschreibung des Systems ermöglichen. Unter den dort aufgeführten Zwischen- und Endprodukten konnte das Kation **2** in einer unabhängigen Synthese aus **1a** und Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat als „Triflat“ dargestellt werden. Es handelt sich um ein As-Analoges der schon früher beschriebenen Tetrakis(trimethylsilyloxy)phosphonium-Salze^[10], die als Silylierungsmittel einige Bedeutung erlangt haben.



Tetrakis(trimethylsilyl)-diarsenat(V) (**4**) wurde in einer der kristallinen Produkte in Form seines Dimeren (**4a**) entdeckt

Schema 1. Mechanismus des Zerfalls von Tris(trimethylsilyl)-arsenat (**1a**)



und elementaranalytisch, massenspektrometrisch sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse identifiziert (s. u.). Pentakis(trimethylsiloxy)arsen(V) (**5**) war in kleinen Konzentrationen ebenfalls massenspektrometrisch nachweisbar ($m/z = 505 [M^+ - Me]$). Die Existenz einer pentakoordinierten Species des Arsens (**5**) neben dem zugehörigen tetrakoordinierten Eliminierungsprodukt (**1a**) hat in der Arsen-Chemie viele Parallelen, u. a. z. B. beim Verbindungspaar Me_3As und $Me_3AsCH_2^{[11]}$.

Molekülstruktur des dimeren Tetrakis(trimethylsilyl)-diarsenats(V), $[(CH_3)_3Si)_4As_2O_7]_2$ (**4a**)

Ein aus dem beim Stehenlassen von destilliertem **1a** gebildeten Kristallinat abgetrennter Einkristall ergab bei der Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung das in Abb. 1 dargestellte Resultat. Es liegt der Trimethylsilylester einer dimeren Diarsensäure $(H_4As_2O_7)_2$ vor. Deren Grundgerüst entspricht einer auch bei einem Bariumsalz $BaH_6(As_4O_{14})$ gefundenen Struktureinheit^[12], die ausgezeichnet ist durch die Gegenwart zweier kantenverknüpfter AsO_6 -Oktaeder, deren Spitzen beidseitig von AsO_4 -Tetraedern überbrückt sind. Das dimere **4** enthält damit sowohl vier- als auch sechsfach koordinierte Arsen(V)-Atome als Bestandteile eines fast planaren achthgliedrigen As_4O_4 -Rings, der durch zwei Sauerstoff-Atome überbrückt ist. Man beachte, daß die biologisch und technisch so bedeutsame Di- oder Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$, ihre Ester und die Anionen ihrer Salze nicht dimer, sondern gar oligomerisieren!

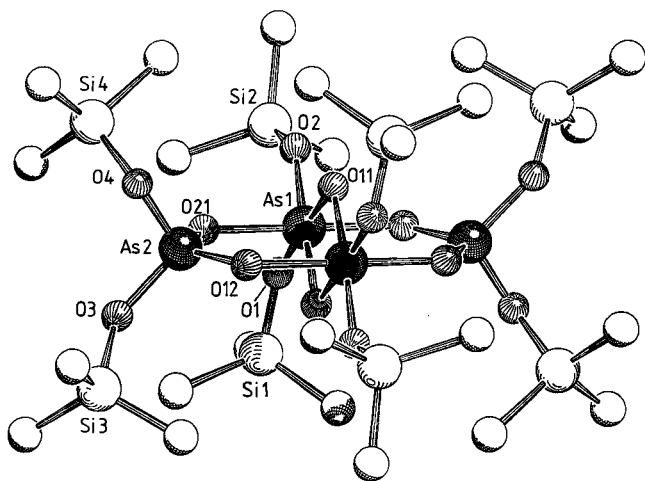


Abb. 1. Molekülstruktur des dimeren Tetrakis(trimethylsilyl)-diarsenats(V) $[(Me_3Si)_4As_2O_7]_2$ (**4a**) mit Atomnumerierung (ohne H-Atome; das Molekül ist centrosymmetrisch); ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel $[\circ]$: As1–O1 1.747(3), As1–O2 1.749(3), As1–O12 1.914(3), As1–O21 1.939(3), As1–O11 1.812(3), As2–O3 1.685(4), As2–O4 1.680(3), As2–O12 1.664(4), As2–O21 1.661(4), As1–As1' 2.7547(7), O1–As1–O2 94.0(1), O21–As1–O12 177.1(1), As1–O11–As1' 98.7(2), O11–As1–O11' 81.3(2), O3–As2–O12 109.3(2), O3–As2–O4 104.8(2), O4–As2–O12 107.4(2), As1–O12–As2 120.3(2)

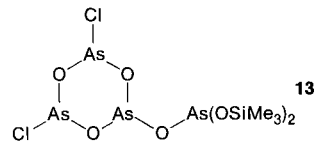
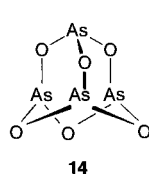
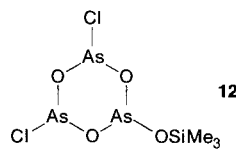
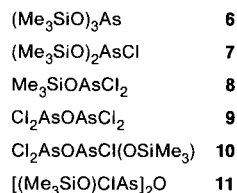
Die ^{29}Si -NMR-Spektren benzolischer Lösungen von **4** zeigen bei hoher Auflösung zwei getrennte Signale für die beiden verschiedenen Silylgruppen. Dimeres **4** ist nicht die einzige Komponente des Kristallgemisches aus der Autokondensation von **1a**. NMR-, IR- und Massenspektren zeigen

das Vorliegen noch weiterer Trimethylsilyl-polyarsenate(V) an, die aber noch nicht isoliert werden konnten.

Trimethylsilyl-arsenite(III) und -chlorarsenite(III)

Der Trimethylsilylester der Arsenigen Säure $(Me_3SiO)_3As$ (**6**) wird am besten aus Arsentrichlorid und Natrium-trimethylsilanolat bereitet^[13]. Dabei sind, wie jetzt gezeigt werden konnte, bei entsprechender Abwandlung der Stöchiometrien der Ansätze auch die Zwischenstufen **7** und **8** faßbar (Schema 2). Die nicht sehr guten Ausbeuten an **6** (ca. 40–60%) sind eine Folge von Nebenreaktionen, bei denen der Angriff des Nucleophils Me_3SiO^- nicht nur zur Cl-Substitution am Arsen führt, sondern auch zur Abspaltung von $Me_3SiOSiMe_3$ aus den Vorstufen und aus **6**. Man kann deshalb in den Reaktionslösungen massenspektrometrisch auch die Verbindungen $Cl_2AsOAsCl_2$, $Cl_2AsOAsClOSiMe_3$ und $(Me_3SiO)ClAsOAsCl(OSiMe_3)$ sowie die Ringverbindungen **7** und **8** nachweisen. Aus diesen gemischt-substituierten Intermediaten kommt es schließlich auch folgerichtig zur Bildung der kubischen Form des Arsentrioxids, dem Urotropin-konfigurierten As_4O_6 . Es kommt danach auch nicht unerwartet, daß die Reaktion von Ag_3AsO_3 mit Me_3SiCl keine nennenswerten Mengen **6** liefert, da dieses in Gegenwart von überschüssigem Me_3SiCl laufend zu $Me_3SiOSiMe_3$ und Chlorarsenigsäure-silylestern verbraucht wird. Der analoge Abbau mit Me_3SiI liefert sogar reines AsI_3 .

Schema 2. Reaktionsprodukte aus Umsetzungen von $AsCl_3$ mit $NaOSiMe_3$, von Ag_3AsO_3 mit Me_3SiCl und $(Me_3SiO)_3As$ mit Me_3SiCl



Reines **6** ist im Vakuum unzersetzt destillierbar und bei Raumtemperatur lagerfähig. Beim raschen Erhitzen entstehen jedoch Me_3As und $(Me_2SiO)_3$. Diese Methylierung des Arsens durch die Trimethylsilyl-Gruppe hat ihre Entsprechung z. B. bei der analogen Antimonverbindung^[14] und bei der Bildung von $MeGaCl_2$ aus $GaCl_3$ und $Me_3SiOSiMe_3$ ^[15].

Diese Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und – durch Chemikalienspenden – von der Wacker-Chemie GmbH.

Experimenteller Teil

Die Experimente wurden unter trockenem Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Lösungsmittel und Glasgeräte waren entsprechend

vorgetrocknet und mit Stickstoff beschickt. — NMR: Jeol JNM-PMX 60, JNM-GX 270 und JNM-GX 400. — MS: MAT 90 und MAT 311 A (Fa. Varian). — IR: Nicolet 5DX (FT).

Tris(trimethylsilyl)-arsenat(V) (1a): Eine Suspension von 15.0 g (32.4 mmol) trockenem Ag_3AsO_4 in 40 ml CH_2Cl_2 wird bei 20°C mit 12.4 g (97.3 mmol) Me_3SiCl versetzt. Es wird 2 Stunden gerührt, dann filtriert und das Filtrat i. Vak. rasch bei einer Badtemp. von 120°C destilliert. Sdp. 66°C/0.01 Torr, Schmp. 3°C, Ausb. 6.4 g (55%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.25$, s. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.33$, $J(\text{SiC}) = 59.5$, $J(\text{CH}) = 119.8$ und 1.5 Hz. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 24.57$, $J(\text{SiH}) = 6.9$ Hz. — IR (Film, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 976$, $\nu_{\text{As=O}}$; 906, ν_{SiOAs} . — MS (EI): m/z (%) = 358 (28.0) [M^+]. — Das gleiche Produkt wird erhalten aus 4.62 g (33.3 mmol) $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und 10.4 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (50 mmol) in 40 ml CH_2Cl_2 , wobei 4 Stunden gerührt wird. Ausb. nach Filtrieren und Destillation 4.85 g (61%). Elementaranalysen liegen aus früheren Arbeiten vor^[8].

Bis[tetrakis(trimethylsilyl)-diarsenat(V)] (4a): Beim Stehenlassen von farblosem, flüssigem **1a** bei 20°C entstehen im Laufe mehrerer Tage farblose Kristallhaufen einer Mischung aus kondensierten Arsensäure-silylestern (**4**), Schmp. 70–75°C. Die größeren Einkristalle stellen **4a** dar: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.28$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 25.33$, 25.77. — MS (FD): $m/z = 1004$ [$\text{M}^+ - \text{Me} - \text{Me}_3\text{SiO}$]. In der Mutterlauge läßt sich über GC/MS-Analyse, NMR- und IR-Spektren $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ nachweisen. Daneben finden sich zahlreiche ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Resonanzen mit geringen Differenzen der chemischen Verschiebungen um $\delta = 0.25$, 1.30 bzw. 24.7. — MS (FI): $m/z = 505$ [$5^+ - \text{Me}$], 431 [2^+], 343 [6^+]. Elementaranalyse: Lit.^[8].

Tetrakis(trimethylsilyloxy)arsonium-trifluormethansulfonat [2 · CF_3SO_3^-]: Zu einer Lösung von 2.00 g (5.85 mmol) **1a** in 5 ml *n*-Hexan werden bei 20°C 1.24 g $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ (5.60 mmol) gegeben. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird, Ausb. 3.08 g (95%). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.21$, $J(\text{CH}) = 119.8$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.92$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 33.75$, $J(\text{SiH}) = 6.9$ Hz. — IR (Nujol, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 937$, ν_{SiOAs} .

Tris(triethylsilyl)-arsenat(V) (1b): Aus 7.50 g (16.2 mmol) Ag_3AsO_4 und 23.56 g (48.6 mmol) Et_3SiCl entstehen (wie oben) 5.49 g (70%) **1b**, Sdp. 133°C/0.01 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.01$, t, $J(\text{HH}) = 7.9$ Hz, CH_3 ; 0.75, q, CH_2 . — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 6.63$, q, $J(\text{CH}) = 126.3$ und 5.0 Hz; 6.29, t, $J(\text{CH}) = 117.5$, $J(\text{SiC}) = 59.5$ Hz. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 26.53$. — IR (Film, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 898$, ν_{SiOAs} . — MS (EI): $m/z = 484$ [M^+]. — Das gleiche Produkt entsteht aus 4.62 g (33.3 mmol) Arsensäure und 8.23 ml (50 mmol) $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 40 ml CH_2Cl_2 (wie oben); Ausb. 16.16 g (70%).

Tris(trimethylsilyl)-arsenit(III) (6), *Bis(trimethylsilyl)-chloroarsenit(III) (7)* und *Trimethylsilyl-dichloroarsenit(III) (8)* sowie *kondensierte Produkte*: Umsetzungen von AsCl_3 mit Me_3SiONa (in CH_2Cl_2 bei 0°C) im Molverhältnis 1:3 ergeben nach Lit.^[13] **6** [Sdp. 100°C/32 Torr, Ausb. 40–60%. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.21$, s. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.53$, s, $J(\text{SiC}) = 58.7$, $J(\text{CH}) = 118.5$ und 1.5 Hz. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 13.16$, s, $J(\text{SiH}) = 6.4$ Hz. — MS (EI): m/z (%) = 327 (1.2) [$\text{M}^+ - \text{Me}$]]. 1:2- und 1:1-Ansätze liefern entsprechend **7** und **8** (Ausb. 30–40%, Sdp. 65–67°C/30 Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.11/0.21$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.14/2.24$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 19.42/26.90$. — MS (EI): m/z (%) = 273 (30.61) [$\text{M}^+ - \text{Me}$] für **7**, 219 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$] für **8**. Diese und alle anderen Produkte nach Schema 2 wurden vor allem gaschromatographisch/massenspektrometrisch identifiziert. Gleiches gilt für die kondensierten Verbindungen **9–14**. Gaschromatograph: Fa. Hewlett Packard Modell GC 5890 A, Detektor

MSD 5970 (EI, 70 eV), Säulen SIL 5. **9**: $m/z = 307$ [M^+]; **10**: 345 [$\text{M}^+ - \text{Me}$]; **11**: 414 [M^+]; **12**: 433 [M^+]; **12**: 613 [M^+].

Röntgenstrukturanalyse von 4a: Farbloser Kristall (0.25 × 0.45 × 0.45 mm); Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 11.423(2)$, $b = 11.615(2)$, $c = 12.233(2)$ Å, $\alpha = 66.68(1)$, $\beta = 70.76(1)$, $\gamma = 64.36(1)^\circ$, $V = 1318.9$ Å³, $Z = 1$; Diffraktometer Syntex P2₁; Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, ω -Scan, 4791 gemessene, 4673 unabhängige Reflexe im Bereich $2\theta = 2-25^\circ$, davon 3644 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F_o)$]; Zahl der Variablen 226; empirische Absorptionskorrektur; maximale/minimale Transmission: 1.000/0.685. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst; Verfeinerung aller Nicht-H-Atome anisotrop. Die Positionen der H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet, auf optimale Deckung mit der vorhandenen Restelektronendichte einrotiert und mit konstantem U -Wert von 0.05 bei der Verfeinerung berücksichtigt. — $R = 0.045$, $R_w = 0.044$, $w = 2.1618/\sigma^2(F_o)$; Programme: SHELX-76, SHELXS-86; (shift/error)_{max} = 0.002; Restelektronendichte +0.51/−0.61 e/Å³. Die Atomkoordinaten und Temperaturparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt^[16].

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter von **4a**

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
AS1	−0.51339(5)	0.39947(5)	−0.39374(4)	0.031
AS2	−0.50950(5)	0.65360(6)	−0.36871(5)	0.037
SI1	−0.2425(2)	0.1908(2)	−0.3144(1)	0.042
SI2	−0.6726(2)	0.2499(2)	−0.1662(1)	0.045
SI3	−0.7521(2)	0.7456(2)	−0.1780(2)	0.053
SI4	−0.2586(2)	0.7127(2)	−0.3968(2)	0.053
O1	−0.4027(3)	0.2584(4)	−0.3101(3)	0.039
O2	−0.6539(4)	0.3679(4)	−0.2938(3)	0.039
O3	−0.6453(4)	0.7654(4)	−0.3112(4)	0.050
O4	−0.3832(4)	0.6551(5)	−0.3284(3)	0.051
O11	−0.3835(3)	0.4520(3)	−0.5091(3)	0.034
O12	−0.5191(4)	0.5014(4)	−0.3005(3)	0.045
O21	−0.5056(4)	0.2879(4)	−0.4811(3)	0.043
C11	−0.1845(7)	0.2907(8)	−0.2729(7)	0.073
C12	−0.1464(7)	0.1711(8)	−0.4647(6)	0.071
C13	−0.2196(7)	0.0253(7)	−0.2012(8)	0.073
C21	−0.8544(6)	0.2903(7)	−0.1213(6)	0.059
C22	−0.5931(6)	0.0820(6)	−0.1900(6)	0.058
C23	−0.6090(7)	0.2539(7)	−0.0486(5)	0.065
C31	−0.8572(6)	0.6664(8)	−0.1832(6)	0.064
C32	−0.8470(7)	0.9178(9)	−0.1703(9)	0.080
C33	−0.6578(9)	0.640(1)	−0.0586(8)	0.096
C41	−0.1681(6)	0.6526(9)	−0.5294(6)	0.071
C42	−0.1575(7)	0.6433(9)	−0.2809(7)	0.078
C43	−0.324(1)	0.895(1)	−0.450(1)	0.128

CAS-Registry-Nummern

1a: 17921-76-5 / **1b**: 137823-33-7 / **2** · CF_3SO_3^- : 137823-35-9 / **2** · CF_3SO_3^- [As(V)]: 137823-44-0 / **4a**: 137823-45-1 / **5**: 137823-43-9 / **6**: 55429-29-3 / **7**: 137823-36-0 / **8**: 137823-37-1 / **9**: 137823-38-2 / **10**: 137823-39-3 / **11**: 137823-40-6 / **12**: 137823-41-7 / **13**: 137823-42-8 / **14**: 12505-67-8 / Ag_3AsO_4 : 13510-44-6 / As_2O_5 : 1303-28-2 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$: 999-97-3 / Et_3SiCl : 994-30-9 / $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{NH}$: 2117-18-2 / Me_3SiONa : 18027-10-6 / AsCl_3 : 7784-34-1

[1] S. N. Borisov, M. G. Woronkov, E. Ya. Lukevits, *Organosilicon Heteropolymers and Heterocompounds*, Plenum, New York, 1970.

[2] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 206 (Übersicht); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 201.

[3] R. M. Kary, K. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2140.

[4] US Pat. 2863893 (1958); *Chem. Abstr.* **1959**, 53, 9148.

[5] F. S. Becker, H. Treichel, Proc. VI. Europ. Conf. Chem. Vap. Depos., Jerusalem, 1987.

[6] G. Look, *Silylating Agents*, Fluka Chemie AG, Buchs, 1988.

- [7] M. Schmidt, I. Ruidisch, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2451; M. Schmidt, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 553.
- [8] H. Schmidbaur, H. S. Arnold, E. Beinhofer, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 449.
- [9] E. Thilo, *Rev. Chim. Miner.* **1968**, 5, 179.
- [10] H. Schmidbaur, R. Seeber, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1731.
- [11] K.-H. Mitschke, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3645; W. Richter, Y. Yamamoto, H. Schmidbaur, *ibid.* **1977**, 110, 1312; H. Schmidbaur, W. Tronich, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 168.
- [12] P. D. Blum, A. Durif, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1977**, 33, 3222.
- [13] P. Aslanidis, F. Kober, *Chem.-Ztg.* **1990**, 114, 71.
- [14] M. G. Woronkov, S. V. Basenko, V. Yu. Vitkovskii, S. M. Nozdrya, R. G. Mirsov, *Organomet. Chem. USSR* **1989**, 2, 145.
- [15] H. Schmidbaur, W. Findeiß, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 752 und 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 696.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55783, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[369/91]