

# Über die Synthese und Molekülstruktur von $\text{CH}_3\text{M}(\text{SiH}_3)_3$ ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )

Thomas Lobreyer<sup>a</sup>, Johannes Oeler<sup>a</sup>, Wolfgang Sundermeyer<sup>\*a</sup> und Heinz Oberhammer<sup>\*b</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg 1

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen<sup>b</sup>,  
Auf der Morgenstelle 8, W-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 10. September 1992

**Key Words:** 2-Isotetrasilanyl-sodium salt / Trisilylgermyl(alkali metal) salt / 2-Methylisotetrasilane / Methyltrisilylgermane / Electron diffraction

## Synthesis and Molecular Structure of $\text{CH}_3\text{M}(\text{SiH}_3)_3$ ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ )

A solution of 2-isotetrasilanyl-sodium (**1a**) was obtained in good yield from silane and sodium under special conditions. Methylation of **1a** with methyl *p*-toluenesulfonate yields 2-methylisotetrasilane (**1b**). The corresponding methyltrisilylgermane

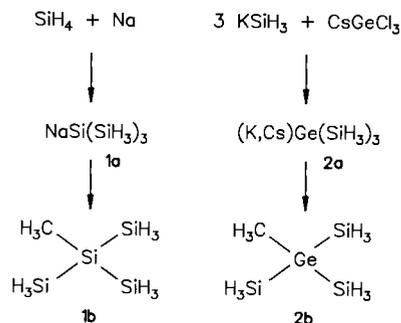
(**2b**) was synthesized via  $(\text{K,Cs})\text{Ge}(\text{SiH}_3)_3$  (**2a**) resulting from the reaction of cesium trichlorogermanide with  $\text{KSiH}_3$  followed by methylation. The molecular structures of **1a** and **1b** were determined by electron diffraction analyses.

Die Steigerung des Wirkungsgrades von Dünnschicht-Solarzellen aus amorphem Silicium (a-Si:H) scheint an eine Grenze gestoßen zu sein<sup>[1]</sup>. Es wird daher versucht, neben dem schichtweisen Aufbau aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien auch durch Abscheidung von Legierungs- oder Mischhalbleitern eine effektivere Nutzung weiterer spektraler Bereiche der Sonnenstrahlung zu erreichen, wobei zur Zeit vor allem Kohlenstoff (a-SiC:H) und Germanium (a-SiGe:H) zur Variation des optischen Bandabstandes untersucht werden. Allerdings sind die Ergebnisse bei Abscheidung aus  $\text{SiH}_4/\text{CH}_4$ - oder  $\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ -Gemischen aus verschiedenen Gründen noch nicht befriedigend. Verbesserungen werden von neuen chemischen Verbindungen erwartet, bei denen ein Teil der bei der plasmachemischen Abscheidung aus der Gasphase (PE-CVD) zu bildenden Bindungen des amorphen Netzwerkes bereits teilweise im Prozeßgas vorgegeben sind. So wurden mehrfach silylierte Alkane<sup>[2]</sup> sowie (Organo)silylgermane<sup>[3]</sup> speziell für diesen Zweck synthetisiert. Wir berichten über neue Ergebnisse aus diesem Arbeitsgebiet.

### 2-Methylisotetrasilan (**1b**)

Im Anschluß an unsere Arbeiten über die Umsetzung von Monosilan mit dispergiertem Kalium in einem speziell von uns entwickelten Reaktor<sup>[3]</sup>, erschien es erfolgversprechend, die Reaktion auf eine Dispersion von billigem Natrium zu übertragen. Alle bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Silylnatrium erbringen bei langen Reaktionszeiten sehr schlechte Ausbeuten. Wie im Falle von Kalium beschrieben, erzeugt man mit Hilfe eines Begasungsrührers oberhalb des Schmelzpunktes von Natrium eine hochreaktive Dispersion. Um die Agglomeration der feinen Metallkügelchen zu verhindern, wird die Temperatur im Reaktor während der gesamten Reaktion konstant bei 100°C gehalten. Die Umsetzung von Monosilan mit der Dispersion er-

folgt unter heftiger Entwicklung von Wasserstoff, der kontinuierlich abgeführt wird. Durch spektroskopische Untersuchung der Lösung konnten wir überraschenderweise neben Silylnatrium überwiegend höhere Natriumsilylanyle des Typs  $\text{NaSiH}_3 - \text{n}(\text{SiH}_3)_n$  ( $n = 1 - 3$ ) nachweisen. Im Gegensatz zu früheren Befunden<sup>[4]</sup> erzielten wir mit unserer Reaktionsführung bei wesentlich geringerer Reaktionsdauer eine erstaunlich hohe Konzentration von 0.1 mol/l an 2-Isotetrasilanyl-natrium (**1a**). Neben dem spektroskopischen erfolgte der chemische Nachweis von **1a** durch Methylierung der Reaktionsmischung mit *p*-Toluolsulfonsäuremethylester zum 2-Methylisotetrasilan (**1b**), dessen Gasphasenstruktur auch durch Elektronenbeugung ermittelt werden konnte. Über Ergebnisse zur Aufbaureaktion von Silylalkalimetall-Verbindungen aus Silan und Natrium, sowie über die Isolierung weiterer Verbindungen aus der Methylierungs-Reaktion<sup>[5]</sup> berichten wir in anderem Zusammenhang.



### Methyltrisilylgerman (**2b**)

Im Gegensatz zu Silylalkalimetall-Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{MSiH}_3 - \text{n}(\text{SiH}_3)_n$  ( $n = 1 - 3$ ), die bereits seit längerer Zeit spektroskopisch charakterisiert sind<sup>[6-8]</sup>, wurden bisher keine gemischten Silylgermyl-Anionen in der Li-

teratur beschrieben. Die mögliche Eignung solcher gemischten Anionen als Bausteine zur Wurtz-analogen Synthese von Silylgermanen veranlaßte uns, Versuche zu deren Darstellung durchzuführen. Ausgehend von Silylkalium und Cäsiumtrichlorgermanid<sup>[9]</sup>, erhielten wir Alkalimetalltrisilylgermanid (**2a**) als unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen instabile Zwischenstufe. Die Verbindung wurde IR-, <sup>1</sup>H-, und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Existenz dieses ersten Vertreters gemischter Silylgermyl-Anionen konnte chemisch ebenfalls durch Methylierung mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester zum Methyltrisilylgerman (**2b**) bewiesen werden, dessen Gasphasenstruktur ebenso durch Elektronenbeugung bestimmt wurde.

Eine weitaus geringere Stabilität zeigt das aus KSiH<sub>3</sub> und SnCl<sub>2</sub> in Lösung durch Vergleich mit **1a/1b** nachweisbare KSn(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.08). Nach seiner Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäure-methylester konnte mittels GC-MS- und GC-IR-Kopplung die Existenz von Methyltrisilylstannan bisher nur wahrscheinlich gemacht werden.

### Gasphasenstrukturen von **1b** und **2b**

Die Molekülstrukturen dieser beiden Verbindungen wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen bestimmt. Die durch Fourier-Transformation der molekularen Streuintensitäten berechneten Radialverteilungsfunktionen sind in Abb. 1 und 2 gezeigt; interatomare Abstände sind durch Striche angegeben. Die Strukturbestimmung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dabei wurden lokale C<sub>3v</sub>-Symmetrien für die Silyl-Gruppen und C<sub>3v</sub>-Gesamtsymmetrie angenommen. Eine geringfügige Verdrehung der Silyl-Gruppen aus der gestaffelten Lage bezüglich der Bindungen am Zentralatom, d. h. eine Erniedrigung der Gesamtsymmetrie auf die Punktgruppe C<sub>3</sub> beeinflußt die Anpassung der experimentellen Streuintensitäten kaum und kann nicht ausgeschlossen werden. Eine solche Verdrehung ist jedoch nicht zu erwarten, da die kürzesten H...H-Kontakte zwischen benachbarten Silyl-Gruppen mit 3.76 Å in

**1b** und 3.83 Å in **2b** erheblich länger sind als der entsprechende van-der-Waals-Abstand von 2.40 Å. Schwingungsamplituden für ähnliche interatomare Abstände wurden

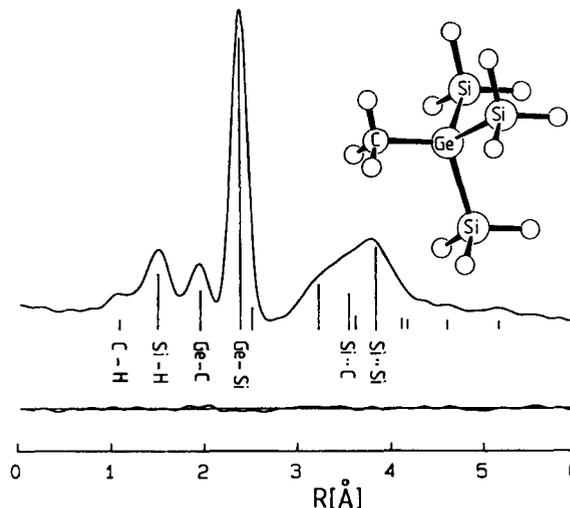


Abb. 2. Experimentelle Radialverteilungsfunktion für **2b** und Differenzkurve; interatomare Abstände sind durch senkrechte Striche angegeben

Tab. 1. Ergebnisse der Elektronenbeugungsanalyse von **1b** und **2b**

Geometrische Parameter <sup>[a]</sup>				
	CH <sub>3</sub> Si(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> Ge(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
C - H	1.103(18)	1.099(22)	(ρ <sub>1</sub> )	
Si - H	1.489(6)	1.503(9)	(ρ <sub>2</sub> )	
M - C	1.883(6)	1.947(8)	(ρ <sub>3</sub> )	
M - Si	2.332(2)	2.366(2)	(ρ <sub>4</sub> )	
∠ SIMSi	107.7(3)	108.0(4)	(ρ <sub>5</sub> )	
∠ CMSi	111.1(3)	110.9(3)		
∠ HSiH	108.0(13)	108.1(17)	(ρ <sub>6</sub> )	
∠ HCH	112(3)	113(4)	(ρ <sub>7</sub> )	

Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden <sup>[b]</sup>					
	CH <sub>3</sub> Si(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub> Ge(SiH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
	Abstand	Amplitude	Abstand	Amplitude	
C - H	1.10	0.070 <sup>[c]</sup>	1.10	0.070 <sup>[c]</sup>	
Si - H	1.49	0.090(6)	1.50	0.088(9)	(a <sub>1</sub> )
M - C	1.88	0.046(7)	1.95	0.056(10)	(a <sub>2</sub> )
M - Si	2.33	0.053(2)	2.37	0.055(2)	(a <sub>3</sub> )
M...H <sub>Me</sub> <sup>[d]</sup>	2.43	0.145(20)	2.48	0.171(32)	(a <sub>4</sub> )
M...H <sub>Si</sub> <sup>[e]</sup>	3.18		3.22		
Si...C	3.48	0.108(11)	3.56	0.130(38)	(a <sub>5</sub> )
Si...Si	3.77	0.146(8)	3.83	0.148(33)	(a <sub>6</sub> )
(X...H) <sup>[f]</sup> gauche	3.56-4.09	0.46(8)	3.62-4.15	0.46(12)	(a <sub>7</sub> )
(X...H) <sup>[f]</sup> trans	4.43-5.08	0.15(5)	4.49-5.15	0.15(7)	(a <sub>8</sub> )

<sup>[a]</sup> r<sub>a</sub>-Abstände in Å und Winkel in Grad; Fehlergrenzen sind 3σ-Werte und beziehen sich auf die letzte Stelle. — <sup>[b]</sup> Abstände zwischen Wasserstoff-Atomen sind nicht angegeben, Fehlergrenzen wie oben. — <sup>[c]</sup> Nicht verfeinert. — <sup>[d]</sup> H<sub>Me</sub> = Methylwasserstoff-Atome. — <sup>[e]</sup> H<sub>Si</sub> = Silylwasserstoff-Atome. — <sup>[f]</sup> X = Si oder C.

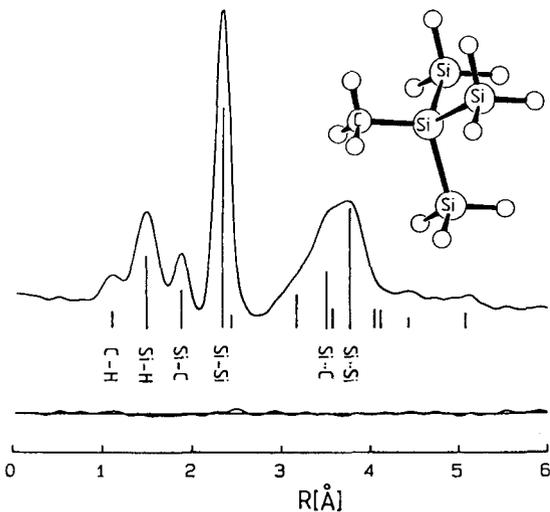


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion für **1b** und Differenzkurve; interatomare Abstände sind durch senkrechte Striche angegeben

gleichgesetzt (Tab. 1). Mit diesen Annahmen wurden sieben geometrische Parameter  $P_i$  und acht Schwingungsamplituden  $a_k$  gleichzeitig verfeinert. Folgende Korrelationen besitzen Absolutwerte größer als 0.5:  $a_5/a_6 = 0.61$  für **1b**,  $p_5/a_5 = 0.89$ ,  $p_5/a_6 = 0.87$ ,  $a_4/a_5 = -0.68$  und  $a_5/a_6 = 0.82$  für **2b**. Die Ergebnisse für beide Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Für die Bindungslängen in diesen Verbindungen werden „typische“ Werte erwartet. Die Si–C- und Si–Si-Abstände in **1b** entsprechen tatsächlich den mit Hilfe der Schomaker-Stevenson-Regel<sup>[10]</sup> vorhergesagten Werten, wenn die Kovalenzradien  $r_{\text{C}} = 0.77 \text{ \AA}$  und  $r_{\text{Si}} = 1.17 \text{ \AA}$  und die Paulingschen Elektronegativitäten  $\chi_{\text{C}} = 2.5$  und  $\chi_{\text{Si}} = 1.8$  eingesetzt werden. Der Si–C-Abstand in **1b** [1.883(6) Å] ist geringfügig länger als die entsprechenden Abstände in Trisilylmethan [1.878(1) Å]<sup>[2]</sup> und Tetrasilylmethan [1.8751(7) Å]<sup>[11]</sup>, und die Si–Si-Abstände [2.332(2) Å] entsprechen genau dem für Disilan bekannten Wert von 2.331(3) Å<sup>[12]</sup>.

Die Ge–C- und Ge–Si-Bindungslängen in **2b** werden durch die Schomaker-Stevenson-Regeln nur dann richtig wiedergegeben, wenn die von Pauling vorgeschlagene Elektronegativität für Germanium von  $\chi = 1.8$  auf  $\chi = 2.0$  erhöht wird ( $r_{\text{Ge}} = 1.21 \text{ \AA}$ ). Der Ge–Si-Abstand in **2b** [2.366(2) Å] stimmt mit der einzigen bisher für die Gasphase berichteten derartigen Bindungslänge in  $\text{H}_3\text{GeSiH}_3$  [2.357(20) Å] überein, die allerdings mit einer großen Fehlergrenze versehen ist<sup>[13]</sup>.

Unerwartet sind die Bindungswinkel am Zentralatom Si oder Ge. Die Si–M–Si-Winkel sind in beiden Verbindungen um ca. 3° kleiner als die Si–M–C-Winkel. Dieses Ergebnis widerspricht den VSEPR-Regeln, wonach Bindungswinkel zwischen elektropositiveren Atomen oder Gruppen größer sein sollten. Es ist unwahrscheinlich, daß sterische Wechselwirkungen diese Abweichung vom Tetraederwinkel bedingen. Im diesem Fall müßte die Methyl-Gruppe einen größeren Raumbedarf besitzen als die Silyl-Gruppen. Eine mögliche Erklärung ist ein höherer p-Charakter der M–Si-Bindungen im Vergleich zu den M–C-Bindungen.

Herrn Dr. R. Geist danken wir für die massenspektrometrischen Messungen. Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (Projekt Nr. 0328980 A) sowie des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Degussa AG und die BASF AG stellten dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in trockenem Rein-Stickstoff durchgeführt. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte mit Kalium. Die Apparaturen wurden vor Beginn der Reaktion i. Vak. ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. – IR: IFS 88 Bruker. – NMR (TMS als interner Standard, Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Jeol FX-90 Q. – MS: VG 7070. – GC: Präparativer Gaschromatograph F 21 Perkin-Elmer, SE-30-gepackte Säule; Trägergas Helium; Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Detektortemp. 150°C; Säulenofentemp. 30°C, isotherm).

**2-Isotetrasilanylnatrium (1a):** Ein spezieller Reaktor, mit Begasungsrührer und Trombenbrecher<sup>[3]</sup>, wird mit 10.0 g (0.44 mol) Natrium und 600 ml entgastem, über Kalium getrocknetem Diglyme beschickt. Der Reaktorinhalt wird mittels eines Thermostaten auf

100°C erwärmt. Der mit 1500 U/min bewegte Rührer erzeugt eine sehr feine Dispersion des geschmolzenen Metalls. Bei 100°C leitet man nun kontinuierlich Monosilan in den Reaktor ein. Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff entweicht über eine Kühlfalle (–196°C), in der unumgesetztes, wiederverwertbares Monosilan aufgefangen wird. Die Reaktion wird nach 3 h abgebrochen und die entstandene gelbe Lösung durch eine G4-Fritte filtriert. Die Lösung enthält neben 7.90 g (18%) **1a** weitere Silyl-Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{NaSiH}_3 - n(\text{SiH}_3)_n$  ( $n = 1 - 3$ ).

**2-Methylisotetrasilan (1b):** In einen mit Stickstoff gefüllten 1-l-Kolben mit Septum, Magnetrührer und nachgeschalteter Kühlfalle werden zu einer Lösung von 2.60 g (18.0 mmol) **1a** in 200 ml Diglyme bei 0°C 18.6 g (0.10 mol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, gelöst in 40 ml Diglyme, mittels einer Spritze rasch getropft. Nach erfolgter Zugabe rührt man noch 10 min bei 0°C bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung. Während des Erwärms auf Raumtemp. fängt man das flüchtige Produkt i. Vak. in der Kühlfalle (–196°C) auf. Die Reinigung der Substanz erfolgt durch fraktionierende Kondensation (–196°C, –120°C), die Isolierung mittels präparativer Gaschromatographie; Ausb. 0.90 g (37%). – IR (KBr, Gas):  $\tilde{\nu} = 2968 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2911 (w), 2148 (vs), 927 (m), 909 (m), 902 (s), 867 (vs), 792 (s). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.37$  (s, 9H, SiH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 194.3 Hz), 0.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -91.27$  (s, SiH<sub>3</sub>),  $-98.12$  [s, Si(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. – MS (70 eV):  $m/z = 138 - 124$  [CSi<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 122–112 [Si<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 108–96 [CSi<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 87–84 [Si<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 76–68 [CSi<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 61–56 [Si<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 45–43 [CSiH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 32–28 [SiH<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**Alkalimetalltrisilylgermanid (2a):** 8.41 g (120 mmol) Silylkalium, gelöst in 170 ml Diglyme, werden in einem mit Stickstoff gefüllten 1-l-Kolben mit Septum, Magnetrührer und nachgeschalteter Kühlfalle vorgelegt. Nach Kühlung auf –55°C tropft man mittels einer Spritze eine Lösung von 12.5 g (40.0 mmol) Cäsiumtrichlorgermanid<sup>[9]</sup> in 100 ml Diglyme rasch zu. Die entstehende, in Lösung tiefrote Verbindung zeigt bereits bei tiefen Temperaturen (–55°C) Zersetzungserscheinungen unter Freisetzen von Monosilan. – IR (KBr, Film):  $\tilde{\nu} = 2063 \text{ cm}^{-1}$  (s). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>10</sub>]Glyme):  $\delta = 3.17$  (s, 9H, SiH<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR ([D<sub>10</sub>]Glyme):  $\delta = -79.6$ .

**Methyltrisilylgerman (2b):** Zu der nach obiger Vorschrift aus Silylkalium und Cäsiumtrichlorgermanid frisch bereiteten Lösung von **2a** werden bei –55°C in einem mit Stickstoff gefüllten 1-l-Kolben mit Septum, Magnetrührer und Kühlfalle 14.9 g (80.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, gelöst in 40 ml Diglyme, gegeben. Nach beendeter Zugabe entfernt man die Kühlung und fängt das flüchtige Produkt während des Erwärms auf Raumtemp. i. Vak. in der nachgeschalteten Kühlfalle (–196°C) auf. Nach fraktionierender Kondensation (–196°C, –120°C) wird das Produkt mittels präparativer Gaschromatographie isoliert; Ausb. 0.75 g (11%). – IR (KBr, Gas):  $\tilde{\nu} = 2942 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2160 (vs), 2153 (vs), 2144 (vs), 930 (m), 900 (m), 862 (vs), 799 (m). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.47$  (s, 9H, SiH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>SiH</sub> = 197.7 Hz), 0.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -87.56$ . – MS (70 eV):  $m/z = 184 - 166$  [CGeSi<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 164–154 [GeSi<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 153–138 [CGeSi<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 138–126 [GeSi<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 121–110 [CGeSiH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 105–98 [GeSiH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 91–85 [CGeH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 74–70 [GeH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 60–56 [Si<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 45–43 [CSiH<sub>3</sub><sup>+</sup>], 31–28 [SiH<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**Elektronenbeugungsuntersuchung an 1b und 2b:** Die Streuintensitäten wurden mit dem Gas-Diffraktograph KD-G2<sup>[14]</sup> auf Kodak-Image-Platten (13 × 18 cm) bei Kameraabständen von 25 und 50 cm und einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Elektronenwellenlänge wurde aus ZnO-Pulveraufnahmen bestimmt. Die Temperatur der Proben betrug 0°C (**1b**) bzw. –15°C (**2b**), die der Zuleitung und Düse ca. 20°C. Der Druck in der Beu-

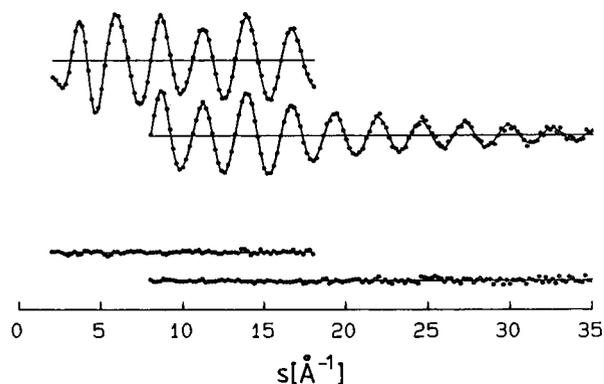


Abb. 3. Experimentelle (Punkte) und berechnete (ausgezogene Linie) molekularer Intensitäten und Differenzen für **2b**

gungsapparatur lag während des Experiments unter  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Die Reinheit der Proben wurde nach dem Experiment mit Hilfe von Gas-IR-Spektren kontrolliert. Die Aufnahme wurde mit den üblichen Methoden<sup>[15]</sup> ausgewertet. Gemittelte molekulare Streuintensitäten für **2b** sind in den Streuwinkelbereichen  $s = 2-18$  und  $8-35$  Å in Abb. 3 gezeigt.

- [<sup>11</sup>] R. D. Plättner, W. W. Krühler, *Statusbericht Photovoltaik BMFT* **1990**, 26, 1–15.
- [<sup>12</sup>] H. Schmidbaur, J. Zech, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1953–1956, und dort zitierte Literatur.
- [<sup>13</sup>] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2405–2410.
- [<sup>14</sup>] F. Fehér, M. Krancher, M. Fehér, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 7–16.
- [<sup>15</sup>] T. Lobreyer, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.
- [<sup>16</sup>] H. Bürger, R. Eujen, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1974**, 29B, 149–152.
- [<sup>17</sup>] H. Bürger, R. Eujen, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1974**, 29B, 647–653.
- [<sup>18</sup>] F. Fehér, M. Krancher, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1985**, 40B, 1301–1305.
- [<sup>19</sup>] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 2, Enke Verlag, Stuttgart, **1978**, S. 663.
- [<sup>10</sup>] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [<sup>11</sup>] R. Hager, O. Steigelmann, G. Müller, H. Schmidbaur, H. E. Robertson, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 204–206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 201–203.
- [<sup>12</sup>] B. Beagley, A. R. Conrad, J. M. Freeman, J. J. Monaghan, B. G. Norton, G. C. Holywell, *J. Mol. Struct.* **1972**, 11, 371–380.
- [<sup>13</sup>] A. P. Cox, R. Varma, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 2007.
- [<sup>14</sup>] H. Oberhammer in *Molecular Structures by Diffraction Methods*, Bd. 4, The Chemical Society, London, **1976**, S. 24.
- [<sup>15</sup>] H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273–286.

[354/92]