

ANALOGIEN UND UNTERSCHIEDE ZWISCHEN ORGANOMETALLISCHEN VERBINDUNGEN DES SILIZIUMS, GERMANIUMS UND ZINNS

MAX SCHMIDT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Röntgenring, Germany*

Dem Kohlenstoff als erstem Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems kommt unter allen bekannten 103 Elementen eine einzigartig bevorzugte Sonderstellung zu. Die riesige Zahl seiner Verbindungen wird nur noch von denen des Wasserstoffs übertroffen. Sie sind die Domäne der organischen Chemie. Trotzdem oder gerade deshalb ist nicht Kohlenstoff, sondern sein schwereres Homologes Silizium das für die vierte Hauptgruppe "typische" Element. Wie wir heute wissen, gilt diese Gesetzmäßigkeit wegen des anormal großen Eigenschaftssprunges zwischen erstem und zweitem Element ganz allgemein für alle Hauptgruppen des Periodensystems. Erst von der Ordnungszahl 11 ab stehen ja den Atomen in ihrer Außenschale energetisch günstige *d*-Zustände zur Verfügung, die den zehn leichtesten Atomsorten fehlen.

Wenn also Silizium das charakteristische Element der IVb-Gruppe darstellt, dann erscheint es wohl gerechtfertigt, auf einem Symposium über Organosiliziumverbindungen auch einmal die Frage aufzuwerfen: wie weit sind die durch das Studium an Organosiliziumverbindungen erarbeiteten Erkenntnisse und Gesetzmäßigkeiten auch auf die homologen Elemente Germanium und Zinn übertragbar? Daß wir bei den folgenden Überlegungen das Element Blei zwar manchmal mit einbeziehen, es im Titel des Vortrages aber nicht erwähnt haben, ist eine willkürliche Beschränkung, die eine gewisse Berechtigung vielleicht dadurch erlangt, daß Blei als letztes Element—abgesehen vom Kohlenstoff—am wenigsten "typisch" für die Gruppe als Ganzes ist.

Wir müssen aber noch drastischere, absolut willkürliche Einschränkungen machen, wenn das sehr allgemein formulierte Thema in einem einzelnen Vortrag einigermaßen sinnvoll erörtert werden soll—sonst könnte es das Thema eines eigenen Symposiums sein.

Diese willkürlichen Beschränkungen sind im wesentlichen folgende: In den hier betrachteten Verbindungen geht von dem IVb-Element immer mindestens eine kovalente Bindung zu einem Element der V., VI. oder VII. Hauptgruppe. Zur Blockierung der übrigen reaktiven Funktionen dienen, besonders auch aus Vergleichsgründen, als organische Reste vornehmlich Methylgruppen.

Unter diesen Voraussetzungen sollen die folgenden Ausführungen verstanden werden. Die dabei betrachteten experimentellen Ergebnisse basieren fast ausschließlich auf selbständigen Untersuchungen der Arbeitskreise um Ingeborg Ruidisch, Otto Scherer, Hubert Schmidbaur, Herbert Schumann und Markus Wieber aus unserem Würzburger Institut—eine

weitere willkürliche Einschränkung, angesichts der Fülle an interessanten neuen Untersuchungen auf dem behandelten Gebiet aus vielen Laboratorien.

Eine große Zahl von Veröffentlichungen über Methylsilizium- und Methylzinn-Verbindungen beweist überzeugend das große und allgemeine Interesse an deren Chemie. Besonders erfreulich erscheint die Tatsache, daß im Zusammenhang mit dem großartigen Aufschwung der metallorganischen Chemie ganz allgemein auch das sehr lange recht stiefmütterlich behandelte Germanium in jüngster Zeit sich anschickt, den ihm gebührenden Platz einzunehmen und damit eine für Theorie und Praxis gleichermaßen schmerzliche Lücke allmählich auszufüllen†.

Wir sind uns in diesem Kreis wohl alle darüber im Klaren, daß wir trotz der großen Bereicherung unserer Kenntnisse über die IVb-Elemente in den vergangenen Jahren erst am Anfang eines wirklichen Verständnisses ihrer fundamentalen Chemie stehen—die Zahl der noch offenen Fragen übersteigt die der bereits gelösten Fragen erheblich. Die Renaissance der anorganischen und elementorganischen Chemie zeigt nicht nur Merkmale einer fruchtbaren Evolution, sondern oft auch solche einer wilden Revolution. Das gilt besonders für das Gebiet der anorganischen Polymeren, wo dem ersten großen Erfolg, der Entdeckung der Silikone, bis heute noch nichts Gleichwertiges an die Seite gestellt werden konnte. Mit ungeduldigen Anstrengungen wurde versucht, Erfolge zu erzielen, die beim jeweiligen Entwicklungsstand einfach noch nicht möglich waren. Dabei wurden die in den stürmischen Anfangserfolgen verborgenen Erkenntnisse nicht zur vollen Entfaltung gebracht. Erst die bitteren Erfahrungen anhaltender Mißerfolge in praktischer Hinsicht haben allmählich die Forschung zu Umkehr und Besinnung veranlaßt. Gerade in jüngster Zeit ist erfreulicherweise die Rückkehr zur Grundlagenforschung zu beobachten, die in gesunder Entfaltung sicher ihre Früchte tragen wird.

Auch wir haben versucht, in dieser Richtung einen Beitrag zu leisten. Wir hoffen, daß die Synthese von mehreren Hundert neuen Modells-substanzen auf dem Gebiet der Silizium-, Germanium- und Zinn-Verbindungen und deren genaues chemisches, n.m.r. und i.r.-spektroskopisches Studium in dem angedeuteten Sinn vergleichende Studien ermöglicht und so schließlich zur Bereicherung unserer Kenntnisse beitragen wird.

Die Chemie der Elemente einer Gruppe wird von einer Reihe von Faktoren bestimmt, die sich mit einer gewissen Regelmäßigkeit mit zunehmendem Atomgewicht verändern. Die Konfiguration der Außenelktronen bleibt dabei gleich—in unserem Falle im Grundzustand vier Elektronen in *s* und *p* Bahnen, die zu vier gleichen sp^3 -Hybridbindungen führen. Eine höhere Koordination ist durch Einbeziehung der unbesetzten *d*-orbitale möglich—praktisch immer in einer sp^3d oder sp^3d^2 Hybridisierung—wenigstens bietet diese Vorstellung eine befriedigende Deutungsmöglichkeit experimenteller Befunde. Die vom Zinn an vorhandenen freien *f*-Bahnen in der zweitäußersten Schale sollen hier unberücksichtigt bleiben.

Die veränderlichen Faktoren sind im Wesentlichen Atomradien, Ionisierungspotential, Elektronegativität, Polarisierbarkeit, Elektronendonator

† F. Rijkens und G. J. M. van der Kerk. *Organogermanium Chemistry* (Institut für Organische Chemie T.N.O., Utrecht), 1964.

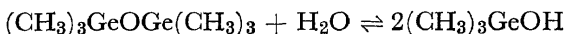
bzw. Acceptoreigenschaft und weitere damit zusammenhängende Eigenschaften. Sie bedingen die Unterschiede zwischen den Elementen einer Gruppe. Das Zusammenwirken dieser Faktoren im jeweiligen konkreten Fall einer bestimmten Verbindung ist äußerst kompliziert, wobei die Einflüsse der einzelnen Faktoren immer verschieden stark zur Geltung kommen. Der allgemeine Trend innerhalb der Gruppe Si-Ge-Sn- ist im Prinzip in großen Zügen oft richtig voraussagbar. Die geniale Prognose der Eigenschaften des "Eka-Siliziums" durch Mendelejeff vor 95 Jahren ist dafür das schönste Beispiel. Diese Tatsache wurde aber gerade beim Germanium dann eine Zeit lang so überschätzt, daß die Erforschung seiner Chemie bis vor kurzem recht vernachlässigt wurde. Erst in jüngster Zeit hat sich dann herausgestellt, daß diesem zwischen Silizium und Zinn stehenden Element durchaus ein sogar recht charakteristisches "Eigenleben" zuzusprechen ist, das wir erst in den wenigsten Zügen allmählich verstehen lernen. Es gibt Fälle, in denen es—wir beschränken uns hier ja immer auf Derivate des Tetramethylgermans—sehr dem Silizium ähnlich ist, andere, in denen es mehr dem Zinn ähnelt, und wieder andere, in denen es ein charakteristisches eigenes Verhalten zeigt. Die Frage nach Analogien und Unterschieden zwischen organometallischen Verbindungen des Siliziums, Germaniums und Zinns läßt sich—wieder etwas einschränkend und vereinfachend—auch formulieren als Frage nach der Stellung des Germaniums zwischen Silizium und Zinn.

Das von Fall zu Fall verschiedene Verhalten des Germaniums ist einfach so zu verstehen, daß die sein Verhalten bestimmenden vielerlei Faktoren sich zwar beim Übergang Si-Ge-Sn recht regelmäßig ändern, doch nicht alle im gleichen Maße—manchmal sogar gegenläufig—die Eigenschaften der konkreten Verbindungen beeinflussen. So kommt es in dem komplizierten Zusammenspiel von Faktoren nicht selten zu unerwarteten, scheinbar qualitativen Eigenschaftsänderungen, wenn auch nur einer der sich quantitative ändernden Faktoren das Übergewicht über die anderen erlangt. Erst das eingehende Studium sehr vieler einfacher Modellsubstanzen wird uns schließlich zwingende Rückschlüsse erlauben auf die einzelnen bestimmenden Faktoren. Deren Kenntnis—darum geht es ja bei aller Grundlagenforschung letztlich—wird uns dann ein besseres Verständnis der stofflichen Eigenschaften und die Voraussage neuer Verbindungen und ihres Verhaltens ermöglichen.

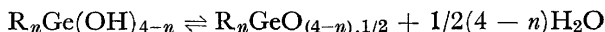
Unter den bisher angedeuteten Gesichtspunkten darf ich Ihnen im folgenden einige willkürlich ausgewählte Ergebnisse aus unserem Institut kurz schildern. Daß dies in einem knappen Übersichtsreferat nur grob qualitativ, ohne jedes Detail geschehen kann, ist klar.

Zunächst ein paar Worte zum Problem des in Substanz nicht isolierbaren Trimethylgermanols. Trimethylsilanol ist leicht darstellbar. Es stellt, wohl wegen der ausgeprägten ($p \rightarrow d$)_n-Bindung zwischen Sauerstoff und Silizium, eine vergleichsweise überraschend starke Säure dar und ist demzufolge über starke Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert. Unter dem katalytischen Einfluß von Säuren und Basen kondensiert es leicht und irreversibel zum wasserunlöslichen Disiloxan. Die technisch so bedeutungsvolle Synthese der unlöslichen Silikone beruht auf der gleichen Verhaltensweise des Dimethylsilandiolis. Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Germanium. Sowohl

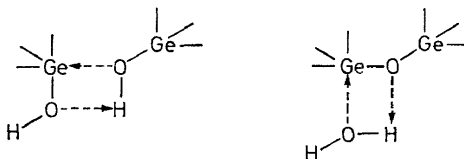
Digermoxan als auch tetrameres Dimethylgermaniumoxid lösen sich relativ leicht in kaltem Wasser. Das reversible Gleichgewicht



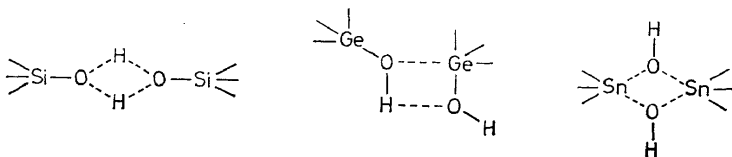
liegt, wie Molgewichtsbestimmungen zeigen, völlig auf der rechten Seite. Alle Versuche zur Isolierung des freien Germanols führen aber nur zur rückläufigen Reaktion, also zur Isolierung des Digermoxans^{1, 2}. Germanol ist, ebenso wie die nach



im Gleichgewicht mit Wasser vorliegenden mehrwertigen "Alkohole", nicht isolierbar. Der Übergangszustand solcher Reaktionen läßt sich darstellen als



Für die Beweglichkeit solcher Gleichgewichte ist neben den geringen Energie—differenzen zwischen Ausgangs—und Endprodukt sicher eine niedrige Aktivierungsenergie verantwortlich. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen schwächt einerseits die, verglichen mit Si—O, schwächere Ge—O-Bindung zusätzlich. Andererseits ist die Bereitschaft zur Erhöhung der Koordinationszahl beim nucleophilen Angriff des Sauerstoffs an Germanium erheblich größer als an Silizium. Das Zusammenspiel dieser beiden Effekte erklärt das hier noch einmal dargestellte, zunächst überraschende Phänomen, einfach:

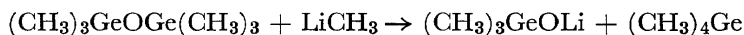


Die vor allem von Kriegsmann³ geklärten Verhältnisse beim entsprechenden Trimethylstannol stellen zum Silanol das andere Extrem dar. Die Tendenz zur Ausbildung eines dimeren Komplexes mit der Koordinationszahl 5 am Zinn überwiegt jene zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken weit—Stannol ist ja auch weit weniger sauer als Silanol. Dieser Komplex ist so stabil, daß eine Bildung von Distannoxan nur mit Gewalt erzwungen werden kann. Eine intermediäre Wasserstoffbrückenbindung kann dabei keine Hilfestellung leisten.

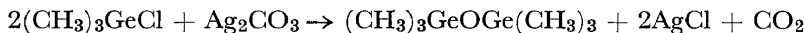
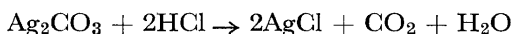
Die unglückliche Mittelstellung des Germaniums zeigt in diesem Fall wohl überzeugend drastische Unterschiede zwischen Silizium, Germanium und Zinn. Dieser Befund hatte auch praktische Konsequenzen. Herr Schmidbaur hat sich intensiv mit den Alkali-trimethylsilanolaten beschäf-

tigt⁴. Nicht zuletzt seine Studien zu ihrer Darstellung, über ihr chemisches Verhalten und über ihre spektroskopischen Eigenschaften machen sie heute zu einer wohlbekannten Stoffklasse. Unter anderem haben sie sich als sehr vielseitig verwendbare Ausgangsmaterialien zur Synthese einer großen Zahl interessanter neuer silizium-organischer Modellverbindungen als ausgezeichnet geeignet erwiesen. Ihre genauen Kenntnisse ermöglichten die Voraussagen, daß entsprechende Alkali-Germanolate und Alkali-Stannolate vergleichbar gute präparative Eigenschaften haben sollten. Von ihnen würde—wie sich später zeigte, mit Recht—ein zwar abgestuftes (wegen der abnehmenden Stabilität der Bindungen Si—O, Ge—O, Sn—O), aber doch analoges Verhalten erwartet im Gegensatz zu den großen Unterschieden zwischen den freien Muttersubstanzen.

Fräulein Ruidisch konnte das Problem ihrer Synthese lösen⁵—eine den Silanolaten analoge Darstellung aus Metall und "Alkohol" schied wegen der Nichtexistenz des Germanols und des basischen Charakters des Stannols von vorne herein aus. Die ganz allgemein—auch auf Siliziumverbindungen—anwendbare Reaktion lautet für Digermoxan:



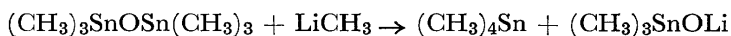
Diese Metalloxanspaltung mit Methyllithium hat sich bei uns als Schlüsselreaktion für viele Synthesen sehr bewährt. Das Digermoxan stellten wir nach



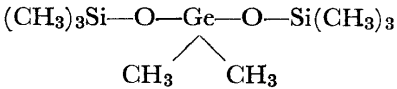
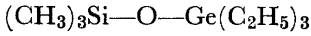
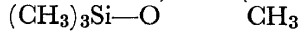
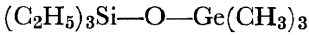
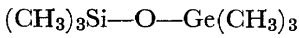
aus Trimethylchlorgerman, Silberkarbonat und etwas Wasser in guten Ausbeuten dar⁵. Noch besser—weil dabei nicht die Hälfte des Germaniums als Tetramethyl verloren geht—erhält man das Germanolat durch Lithiummethyl-Spaltung von tetramerem Dimethylgermaniumoxid in quantitativer Ausbeute:



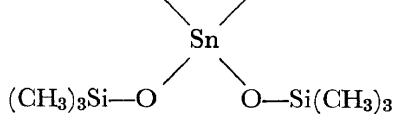
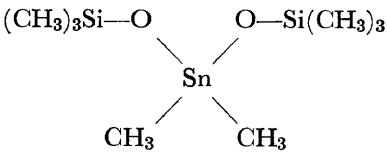
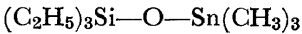
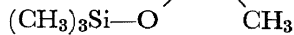
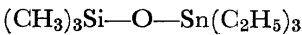
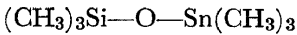
Diese allgemeingültige Reaktion ließ sich auch auf Stannoxane übertragen, wodurch sich eine erstmalige Synthese für Trimethylstannolat ergibt⁶:



In dieser allgemeingültigen Synthese—ihre weitere Anwendbarkeit auch auf Verbindungen der schwereren Chalkogene soll später noch gezeigt werden—haben wir einen typischen Fall von echter Analogie zwischen Silizium, Germanium und Zinn vor uns. Er gilt auch für die Reaktionsprodukte, die zwar graduell abgestufte Eigenschaften wie thermische Stabilität, Solvolyseempfindlichkeit usw., prinzipiell aber doch ähnliches Verhalten aufweisen. Besonders wichtig erscheint uns, daß sie sich alle in gleichem Maße zur Synthese der besonders interessanten einfachen Heterosiloxane und ihrer Homologen eignen⁷. Reaktionen von Silanolaten mit Alkylchlorgermanen führen zu neuen Germanosiloxanen, von denen einige Vertreter dargestellt seien:

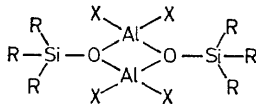


Die entsprechende Synthese von Stannosiloxanen lieferte u. a. die folgenden Verbindungen:



Auch verschiedene Plumbosiloxane wurden so erhalten.

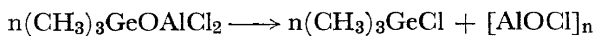
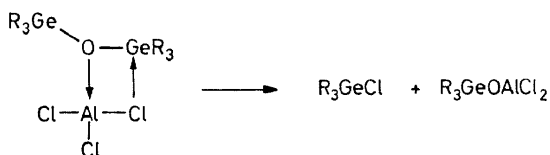
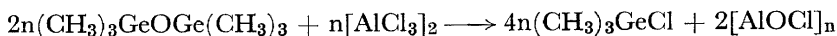
Man weiß schon länger, daß sowohl Disiloxane⁸ als auch Digerfoxane⁹—das gleiche gilt übrigens auch für die polymeren Metalloxane—von Lewis-Säuren wie wasserfreien Aluminiumhalogeniden glatt und quantitativ gespalten werden. Hier haben wir ein Beispiel für Analogie und Unterschied auf einmal zwischen Silizium und Germanium. Praktisch gleich leichte Spaltung von Si—O—Si und Ge—O—Ge— auf die mögliche Feststellung unterschiedlicher Bindungsstärken durch Studien an den Si—O—Ge-Bindungen des Germanosiloxans werde ich gleich noch kurz eingehen—aber voneinander verschiedene Reaktionsprodukte.



zeigt die von Herrn Schmidbaur aufgeklärte Struktur der aus Disiloxanen und Aluminiumhalogeniden neben Triorganylsiliziumhalogeniden gebildeten dimeren Triorganylsiloxyaluminiumdihalogenide⁸. Der ebene Aluminium-Sauerstoff-Vierring liegt allen Verbindungen dieser ungewöhnlich interessanten Stoffklasse von Alumosiloxanen zugrunde—die Halogenatome

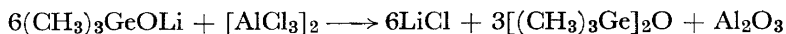
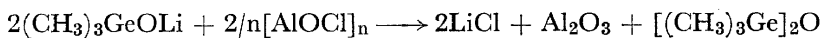
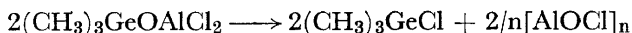
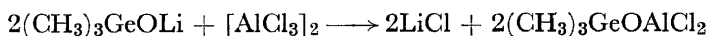
können dabei ganz oder teilweise durch Wasserstoff¹⁰, Alkylgruppen¹¹, Trialkylsiloxigruppen¹² usw., die Aluminiumatome etwa durch gallium oder auch Eisen¹³ und Kobalt ersetzt werden. Diese neue Stoffklasse sprengt aber den Rahmen meines Vortrages und soll nur als Spaltprodukt des Disiloxans erwähnt werden.

Behandelt man Digermoxan unter den gleichen Bedingungen mit Aluminiumchlorid, dann erhält man quantitativ Trimethylchlorgerman und Aluminiumoxichlorid, nicht aber den gesuchten Vierring mit Germanium anstelle von Silizium an den beiden Sauerstoffatomen⁹:



Der hier gezeigte Primärangriff sollte wegen der stärkeren Donoreigenschaften des Sauerstoffs und der erhöhten Bereitschaft des Germaniums zur Ausbildung der Koordinationszahl 5 gegenüber der Siliziumverbindung erleichtert sein. Andererseits führt aber offensichtlich der Elektronenzug des Cl_3Al -Restes auf die verstärkt polare $\text{Ge}-\text{O}$ -Bindung zum spontanen Zerfall des Primärproduktes, wie er in der letzten Gleichung angeschrieben ist.

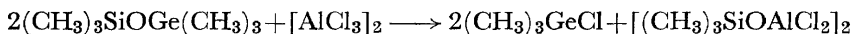
Zum gleichen Ergebnis führte die Umsetzung von Lithiumgermanolat mit Aluminiumchlorid:



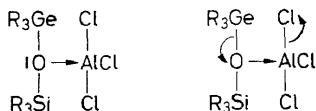
Mit Silizium anstelle von Germanium entsteht Tris-trimethylsiloxialuminium das wieder in dimerer Form mit einem Aluminium-Sauerstoff-Vierring sehr beständig ist. Wegen der vorhin erwähnten Instabilität des primären Reaktionsproduktes im Falle von Germanium, dessen Zerfall in der zweiten Zeile noch einmal angeschrieben ist, findet man dabei aber nur Lithiumchlorid, Digermoxan und Aluminiumoxid. Gleiche Primärreaktion also an der $\text{Si}-\text{O}$ - und $\text{Ge}-\text{O}$ -Bindung, wegen deren unterschiedlicher Reaktivität und Beständigkeit aber völlig verschiedene Produkte!

Wie kann dieser Unterschied der Stabilität zwischen $\text{Si}-\text{O}$ - und $\text{Ge}-\text{O}$ -Bindung experimentell untersucht werden, wenn man nicht einfach rein qualitativ sehr ähnliche Reaktionsbedingungen miteinander willkürlich vergleichen will? Die vorhin erwähnten Heterosiloxane erlaubten einen

sicheren Vergleich dieser beiden Bindungen miteinander in einem einzelnen Molekül. Ihre Gleichung



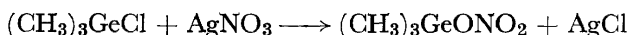
zeigt den glatten und quantitativen Verlauf der Aluminiumchloridsplaltung von Germanosiloxan¹⁴, der eindeutig zu Chlorgerman und Siloxialuminiumdichlorid führt. In einem Mehrzentrenprozeß, dessen Übergangszustand durch



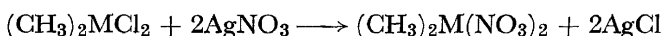
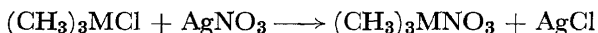
symbolisiert ist, wird also ausschließlich die schwächere Germanium-Sauerstoff-Bindung gespalten, während Si—O-erhalten bleibt.

Prinzipiell gleiche Ergebnisse erhielt Herr Schmidbaur auch bei der Spaltung von Stanno- und Plumbo-siloxanen, wenn dabei auch die Primärreaktion zunächst durch leicht erklärbare Folgereaktionen etwas verschleiert wird. Sie zeigen eindeutig zunehmende Polarität und abnehmende Stabilität der Metall-Sauerstoffbindung in der Reihenfolge Si—Ge—Sn—Pb. Auf analoge Spaltungsreaktionen von Metalloxanen durch andere Lewis-Säuren wie SO_3 , POCl_3 usw. kann hier ebensowenig eingegangen werden, wie auf deren interessante Reaktionsprodukte.

Die gegenüber Si—O verminderte Stabilität der Ge—O-Bindung, die durch eine drastische Reduzierung des Doppelbindungsanteils zwischen Metall und Sauerstoff und damit erhöhte Donorfähigkeit des Brückensauerstoffs bewirkt wird, kann sich aber nicht nur, wie eben gezeigt, in einem Abfall der Beständigkeit von Organogermaniumverbindungen äußern. Sie kann umgekehrt auch zur Stabilisierung von Verbindungen beitragen. Das ist immer dann der Fall, wenn die am Sauerstoff durch die Bindungsschwächung zum Germanium hin freier verfügbaren p -Elektronen zur Mesomeriestabilisierung des anderen an Sauerstoff gebundenen Restes beitragen können. Ein einfaches Beispiel dafür: Das von uns vor einigen Jahren dargestellte Trimethylsilylnitrat ist thermisch recht unbeständig^{15, 16}. Es spaltet bereits bei Zimmertemperatur langsam N_2O_5 ab. Dagegen kann das nach



erhältliche Germanylnitrat¹⁷—der Nitratrest ist mesomeriestabilisiert und hat auf das n.m.r.-Spektrum etwa den gleichen Einfluß wie ein Cl-Atom—bei 60° unzersetzt destilliert werden. Noch beständiger sind die entsprechenden Zinn und Bleiverbindungen, die nach

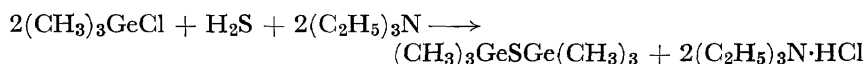


M = Sn und Pb

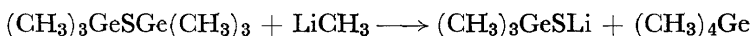
leicht darstellbar sind. Dabei sind, wie auch bei Germanium¹⁷, die mesomeriestabilisierten Dinitrate ebenfalls noch stabil und leicht zu handhaben.

Sie sollen als Beispiel dafür aufgezeigt werden, daß die Schwächung der Metall-Sauerstoffbindung von Si über Ge zu Sn unter Umständen auch zur Stabilisierung neuer Verbindungen dieser Elemente beitragen kann—ein merkwürdiges Integral über die verschiedenartigen Einflüsse mehrerer eingangs erwähnter Faktoren auf das Verhalten konkreter Verbindungen.

Nun ein paar Worte zu formalen Metalloxanderivaten, in denen der Sauerstoff durch seine schwereren Homologen Schwefel, Selen und Tellur ersetzt ist. Nach



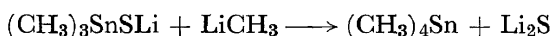
gelingt die Synthese von Digermanylnsulfid. Das dem Germanolat entsprechende Thiolat kann daraus nach Ruidisch erhalten werden¹⁸.



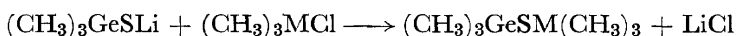
Die entsprechende Siliziumverbindung ist nach¹⁹



ebenfalls durch die vielseitige Methyllithiumspaltung zugänglich, die auch zur entsprechenden Zinnverbindung führt:



Diese neuen Verbindungen eignen sich ausgezeichnet zur Synthese von Analoga der Heterosiloxane und ihrer Derivate, in denen der Brückensauerstoff durch Schwefel¹⁸ oder Selen²⁰ ersetzt ist. Solche doppelten Umsetzungen seien an der Germanium-Schwefel-Verbindung dargestellt:



M = Si, Ge und Sn

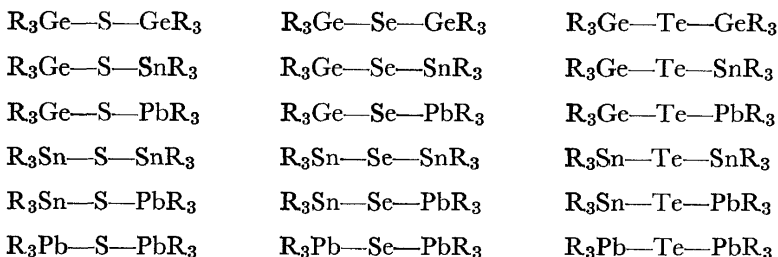
Sie lieferten uns viele neue Substanzen, von denen die einfachsten hier aufgeführt sind (*Tabelle 1*).

In diesem speziellen Fall hat Herr Schumann—auf ganz verschiedenem

Tabelle 1

<i>Verbindung</i>	<i>Schmp.</i> (°C)	<i>Sdp.</i> (°C./Torr)
(CH ₃) ₃ SiSSi(CH ₃) ₃	−31·0	163/760
(CH ₃) ₂ GeSGe(CH ₃) ₃	−22·0	68/12
(CH ₃) ₃ SnSSn(CH ₃) ₃	—	118/18; 70/2
(CH ₃) ₃ SiSeSi(CH ₃) ₃	—	31/2
(CH ₃) ₂ GeSeGe(CH ₃) ₃	−12·0	50/1
(CH ₃) ₃ SnSeSn(CH ₃) ₃	−5·0	72/1
(CH ₃) ₃ SiSGe(CH ₃) ₃	−27·0	63/11
(CH ₃) ₃ SiSSn(CH ₃) ₃	−36·0	75/12
(CH ₃) ₃ GeSSn(CH ₃) ₃	−8·0	51/1; 89/12
(CH ₃) ₃ SiSeGe(CH ₃) ₃	−18·0	79/12

Weg—auch die entsprechenden Phenylverbindungen synthetisiert und die Serie dabei auch auf Tellur ausgedehnt²¹. Seine Ergebnisse sind für allgemeinere Betrachtungen von besonderem Interesse. Die neuen Heterosiloxan-Analoga sind:



Die aufgeführten Hexaphenylverbindungen sind alle gut kristallisierbar. Die Schwefelverbindungen sind farblos, die Selenverbindungen gelbstichig und die Tellurverbindungen gelb. In trockenen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Dioxan, Tetrahydrofuran und Chloroform sind sie gut löslich. Besonders bemerkenswert ist ihre thermische Beständigkeit und—in vielen Fällen—auch ihre Stabilität gegen Solvolyse.

Endgültige Aussagen über die interessanten Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen können zur Zeit noch nicht gemacht werden. Sie sollten erleichtert werden durch die in Angriff genommene röntgenographische Bestimmung der Winkel am Chalkogenatom, deren Kenntnis auch eine weitere Auswertung der (im NaCl-Bereich praktisch identischen) Infrarotspektren ermöglichen wird. Die Gerüstschwingungen der Schwefelverbindungen treten im Bereich zwischen 250 und 400 cm^{-1} (CsBr-Bereich) auf²². Entsprechende Banden der Se- und Te-Verbindungen sind im noch langwelligeren Bereich zu erwarten und zur Zeit noch nicht vermessen.

Die für die unbelebte Natur so bedeutungsvolle, hervorragende Stabilität der Si—O—Si-Bindung wird auf beachtliche ($p-d$) $_{\pi}$ -Bindungsanteile zwischen Sauerstoff und Silizium zurückgeführt. Ersetzt man in Disiloxanen das Brückenatom O durch das größere Schwefelatom, dann wird die Beständigkeit drastisch vermindert (Si—S-Bindungen sind extrem hydrolyseanfällig). Das Studium der neuen Chalkogenderivate zeigt aber, daß bei gleichzeitiger Vergrößerung der Brückenkopfatome mit dem Brückenatom die Beständigkeit zunimmt: Ge—S—Ge ist beständiger als Ge—O—Ge! Ge—Se—Ge ist dagegen sehr hydrolyse-empfindlich. Sn—Se—Sn-Verbindungen reagieren wieder nicht mit Wasser und sind sogar aus Alkoholen umkristallisierbar. Sn—Te—Sn verhält sich zu Sn—Se—Sn wie Si—S—Si zu Si—O—Si. Pb—Te—Pb ist dafür wieder sehr beständig. Das Hexaphenylderivat wird selbst von kochendem Wasser nicht angegriffen.

Die gleichen Beobachtungen gelten auch für die unsymmetrischen "Äther" (z.B. sind Ge—Se—Pb und Sn—Te—Pb hydrolysebeständig, während Ge—Se—Ge und Sn—Te—Sn nur in trockener Atmosphäre zu handhaben sind). Ähnliche Eigenschaften sind bei den Hexamethylverbindungen zu beobachten.

Eine auf den ersten Blick vielleicht naheliegende Deutung dieser Experimentalbefunde durch ($p-d$) $_{\pi}$ -Bindungsanteile auch bei den schwereren

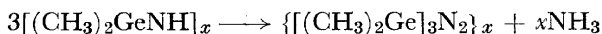
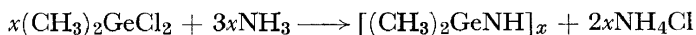
Si—O—Si—Homologen (bei geeigneten ähnlichen Größenverhältnissen) ist angesichts der minimalen Energiebeiträge der Überlappung mit *d*-Orbitalen großer Atome sicher zu primitiv. Eine bessere Deutung muß weiteren physikalischen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Dieses Problem von Analogien und Unterschieden zwischen Organometallverbindungen des Siliziums, Germanium und Zinns müssen wir—so interessant es auch vom praktischen Standpunkt aus erscheinen mag—noch offen lassen.

Nun noch kurz zu einigen Stickstoffverbindungen—auf viele von uns ebenfalls untersuchte entsprechende Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen kann ich aus zeitlichen Gründen hier nicht eingehen.

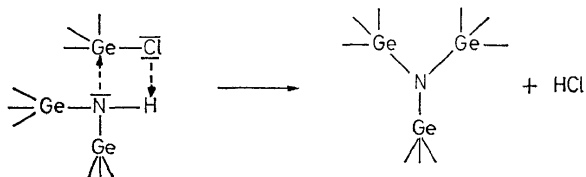
Das äußerst interessante Gebiet siliziumorganischer Stickstoffverbindungen ist bereits durch viele Untersuchungen—erwähnt seien etwa die hervorragenden Arbeiten von Wannagat und von Rochow—gut erschlossen. Wesentliche Züge dieser Chemie sind wohl bestimmt durch den nur noch schwach basischen Charakter des Aminstickstoffs dieser Verbindungen. Dieser Befund läßt sich, ähnlich wie in der Siloxanchemie, durch einen starken "Doppelbindungsanteil" zwischen Silizium und Stickstoff deuten. Angesichts der offensichtlich abgeschwächten Fähigkeit des Germaniums und noch mehr des Zinns zur Rückbindung freier Elektronenpaare von Elementen der ersten Periode, war für Organostickstoffverbindungen dieser Elemente eine beachtliche Abstufung der Eigenschaften zu erwarten. Leider konnten bis vor kurzem auf diesem Gebiet praktisch keine Vergleiche angestellt werden—einfach weil die Chemie dieser Stoffklassen noch kaum erforscht war. So war beim Beginn der Untersuchungen von Fräulein Ruidisch noch kein einziges Aminderivat von Methylgermaniumverbindungen bekannt. Ähnlich war die Lage auf dem Gebiet der Zinn-Stickstoffverbindungen, bevor Lappert in England und Scherer in unserem Institut unabhängig voneinander ihre Untersuchungen begonnen hatten. Für eine vergleichende Betrachtung zwischen Silizium, Germanium und Zinn, wie wir sie hier anstellen wollen, war daher zunächst die Synthese einer möglichst großen Zahl von Modellsubstanzen und deren genaues Studium erforderlich. Ich will Ihnen im folgenden an Hand einer Reihe von Lichtbildern ganz knapp und ohne Details einige der Ergebnisse veranschaulichen, die Fräulein Ruidisch bei ihren Arbeiten erhalten konnte.

Während Dimethyldichlorsilan mit Ammoniak cyclische Dimethylsilazane liefert, führt die gleiche Umsetzung mit Methylchlorstannanen wegen der ausgeprägten Acceptoreigenschaft des Zinns zur Bildung stabiler Addukte, nicht aber zur Substitution der Halogenatome durch Aminogruppen. Ein auffallender Unterschied also wieder zwischen Silizium und Zinn. Wie verhält sich das dazwischenstehende Germanium? Nach

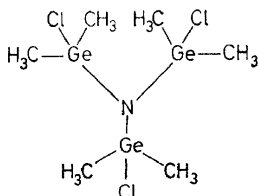


entsteht dabei zwar Germazan in Lösung, das aber sehr leicht unter Bildung polymerer Dimethylgermanyamine Ammoniak abspaltet und sich deshalb einer Isolierung in reiner Form entzieht²³. Die Bildung des tertiärenamins kann als Disproportionierung bereits gebildeten Germazans, oder

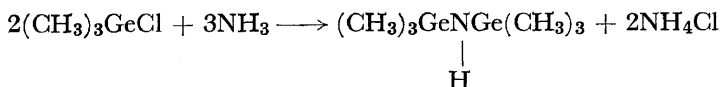
als nucleophiler Angriff des im Gegensatz zur Siliziumverbindung noch basischen Iminstickstoffs gedeutet werden:



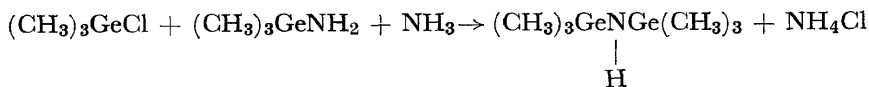
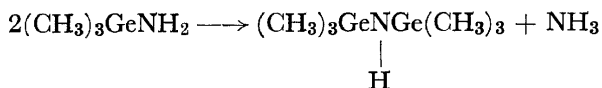
Für letztere Annahme würde sprechen, daß bei der Umsetzung in Äther unter bestimmten Bedingungen Tris-dimethylchlorgermylamin isolierbar ist²³:



Bei der Umsetzung von Trimethylchlorgerman zeigte sich, daß nicht etwa die Stöchiometrie der Ausgangsmaterialien, sondern allein die Stabilität und Basizität der auftretenden Zwischenverbindungen das isolierbare Endprodukt bestimmen. So war von vorne herein eine Isolierung von primärem Trimethylgermylamin nicht zu erwarten. Die Bruttoreaktion

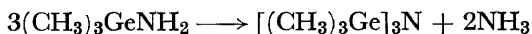
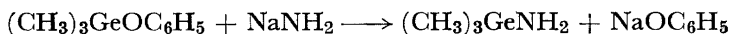
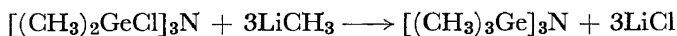


die auch bei Ammoniaküberschuß zum Digermazan führt, das durch intramolekulare Kondensation des Primärproduktes oder nach



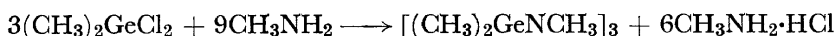
durch dessen Reaktion mit Chlorgerman entstehen kann. Die Bildung von Tris(trimethylgermyl)amin ist dabei nicht zu beobachten. Diese interessante Verbindung haben wir auf zwei Wegen erhalten, nämlich durch Methylierung der vorhin gezeigten chlorhaltigen Verbindung²³ und nach der von Herrn Scherer²⁴ aufgefundenen Natriumamidspaltung von Trimethylphenoxigerman:

ORGANOMETALLISCHE VERBINDUNGEN DES Si, Ge, UND Sn



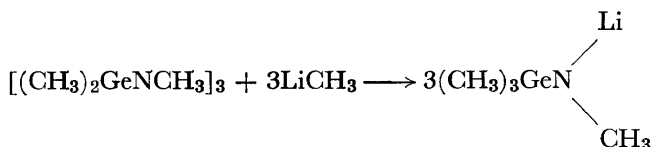
Diese unzersetzt destillierbare und schön kristallisierende Verbindung ist zwar nicht, wie die entsprechende Siliziumverbindung, gegen Wasser beständig, aber auch nicht so extrem hydrolyseempfindlich wie die anderen Methylgermanyamine.

Das primäre Methylamin reagiert mit Dimethyldichlorgerman bereits unter viel milderem Bedingungen als die entsprechende Siliziumverbindung nach

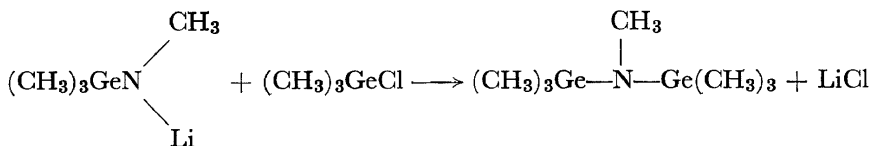


unter Bildung von trimerem Dimethylgermanyl-methylamin²⁵. Hieraus ergibt sich wieder die unterschiedliche Basizität der Zwischenprodukte und die erhöhte Bereitschaft des Germaniums zur Koordinationszahlerhöhung.

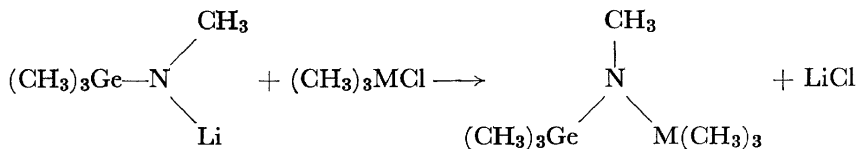
Besonders reizvoll ist die Spaltung der neuen Verbindung durch Lithiummethyl, die glatt zur Lithium-trimethylgermanyl-methylamin führt:



Dieses lösliche Salz stellt angesichts seiner Reaktivität in doppelten Umsetzungen ein äußerst wertvolles Ausgangsmaterial für Synthese vieler neuer Methylgermanylstickstoffverbindungen dar²⁵. Die entsprechende, ebenso reaktive und vielseitig einsetzbare Siliziumverbindung konnte Herr Scherer kürzlich synthetisieren²⁶. Auf die vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten kann ich hier nicht eingehen. Als Beispiel sei nur die Umsetzung mit Chlorgerman gezeigt, die zu Bis-trimethylgermanyl-methylamin führt:



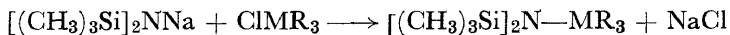
Gemischte Verbindungen, an denen nun wieder, wie früher bei den Heterosiloxanen, die unterschiedliche Reaktivität der Metall-Stickstoff-Bindung in einem Molekül studiert werden kann, entstehen analog:



M = Si, Sn und Pb.

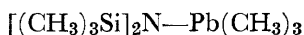
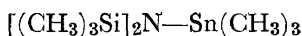
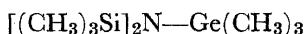
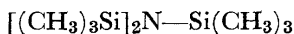
Die Besprechung der dabei entstehenden interessanten neuen Verbindungen—sie sind alle unzersetzt destillierbar—muß ich mir aus Zeitmangel ersparen. Sie werden sicher verstehen, daß ihr Studium zum Thema dieses Vortrages wesentliche Gesichtspunkte beitragen kann.

Entsprechende tertiäre Amine, in denen die Methylgruppe durch eine dritte Trimethylmetallgruppe ersetzt ist, konnte Herr Scherer nach



(M = Ge, Sn, Pb; R = CH₃)

synthetisieren aus Trimethylmetallchloriden und dem so vielseitig einsetzbaren "Wannagat-Salz"²⁷. Er erhielt dabei die Verbindungen

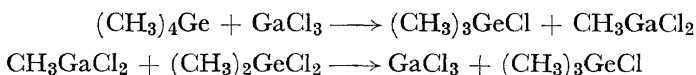


Ihr chemisches und physikalisches Studium ermöglichte eine Aussage zum relativen induktiven Effect der Trimethylmetall-Gruppen in der vierten Hauptgruppe, der danach in diesen vergleichbaren Verbindungen klar in der Reihenfolge Blei, Zinn, Germanium, Silizium abnimmt. Je schwerer das Heteroatom in diesen Verbindungen, desto stärker ist mit anderen Worten die Si—N-Bindung darin. Daß die Germaniumverbindung gegenüber Hydrolyse als einzige bisher bekannte Methylgermanylstickstoffverbindung beständig ist, dürfte sicher sterisch bedingt sein. Die Zinn- und Bleiverbindung sind extrem hydrolyse-empfindlich.

Abschließend zu diesem nur streiflichtartigen Überblick über einige Stickstoffverbindungen ist vielleicht festzustellen, daß zwischen Silizium, Germanium und Zinn deutlich abgestufte Unterschiede bestehen, die einerseits durch die in dieser Reihenfolge zunehmende Basizität des Stickstoffs—wegen der stark verminderten oder fast ganz ausgeschlossenen Rückbindungsmöglichkeit zum Metall—und andererseits durch die in der gleichen Reihenfolge zunehmende Bereitschaft zur Erhöhung der Koordinationszahl in der gleichen Richtung bedingt sind. Auf diesem Gebiet der kovalenten Metall-Stickstoffverbindungen stehen wir aber, wie schon einmal angedeutet, erst am allerersten Anfang der Studien. Noch sehr viel Vergleichsmaterial muß synthetisiert und untersucht werden, bevor endgültigere Aussagen möglich werden. Die in vielen Laboratorien zu beobachtende rege Aktivität auf diesem Gebiet weckt berechtigte Hoffnungen darauf.

Vielleicht darf ich in diesem Zusammenhang kurz eine Bemerkung einschleichen, die mit dem Thema meines Referates nicht direkt zusammenhängt. Die besonders stiefmütterliche Behandlung von Methylgermaniumverbindungen hängt sicher nicht nur damit zusammen, daß diese Verbindungen experimentell nur sehr schwierig zu handhaben sind. Der enorme Preisunterschied zwischen Silizium und Zinn einerseits und Germanium andererseits—eine absolut unregelmäßige Eigenschaftsänderung und damit auch ein, sogar besonders unangenehmer Unterschied in dieser periodischen Gruppe—kann heute in vielen Fällen wohl auch nicht mehr als

Hauptgrund dafür angesehen werden: wir haben es hier mit der einzig bisher aufgefundenen absolut veränderlichen Eigenschaft des Germaniums zu tun, die aber prinzipiell die Forschung nicht beeinflussen sollte. Einen wesentlichen Grund sehen wir vielmehr in der Tatsache, daß Methylgermaniumchloride bisher weder von der Industrie als Geschenk, noch im Handel käuflich erhältlich waren. Für die entscheidende Schlüsselverbindung Trimethylchlorgerman gilt dies auch heute noch. Man muß sie sich selbst ziemlich mühsam darstellen—Fräulein Ruidisch hat darauf in der Tat in den vergangenen Jahren viel Zeit und Geduld verwenden müssen. Dimethyldichlorgerman und—durch eine von Herrn Wieber aufgefundene Verbesserung jetzt sehr gut—auch Methyltrichlorgerman werden am besten durch die von Rochow aufgefundene direkte Synthese aus Germanium und Methylchlorid dargestellt. Die Trimethylverbindung muß daraus durch Methylierung—wir haben das mit Lithiummethyl gemacht¹—mühsam in reiner Form dargestellt werden. Offensichtlich haben bis jetzt nur sehr wenig Arbeitskreise die reine Verbindung in vernünftigen Mengen in Händen gehabt. Ich freue mich besonders darüber, daß Fräulein Ruidisch—in Anlehnung neuer Untersuchungen von Herrn Schmidbaur zur Synthese von Methylgalliumverbindungen²⁸—in den letzten Wochen eine elegante Synthese für reinstes Trimethylchlorgerman ausarbeiten konnte, die sicher die weiteren Untersuchungen auf dem Gebiet von Methylgermaniumverbindungen wesentlich erleichtern und beschleunigen wird. Trimethylchlorgerman ist damit—abgesehen einmal vom Preis—genau so leicht zugänglich geworden wie die Silizium- und Zinn-Verbindung:



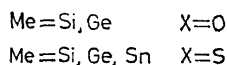
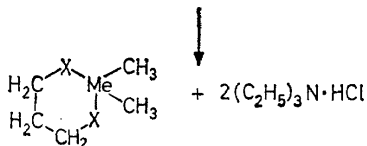
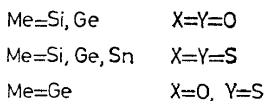
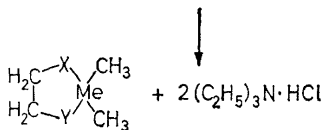
Tetramethylgerman reagiert bei Zimmertemperatur mit Galliumtrichlorid eindeutig zu Trimethylchlorgerman und Methylgalliumdichlorid. Dieses methyliert Dimethyldichlorgerman wieder eindeutig zu Trimethylchlorgerman. In der Praxis wird einfach ein stöchiometrisches Gemisch von Tetramethyl- und Dimethyldichlorgerman mit ca. 10 % GaCl₃ zusammengegeben und das reine Trimethylchlorgerman abschließend abdestilliert.

Es wäre schön, wenn dieses einfache Verfahren auch in anderen Arbeitskreisen die Forschung über Trimethylgermanylylverbindungen aktivieren und inspirieren würde.

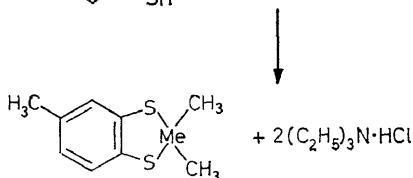
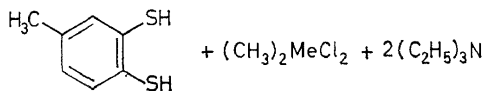
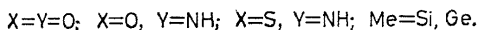
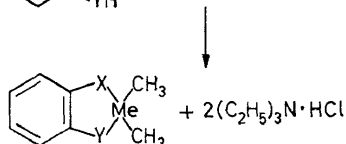
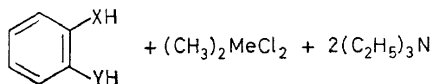
Ein paar Worte zum Schluß noch zu einer Reihe zunächst scheinbar ganz anderer Versuche. Herr Wieber hat aus Dimethylsilizium-Germanium und Zinndichlorid etwa 80 verschiedene neue Heterocyclen synthetisiert²⁹. Dabei wurden keine drastischen Unterschiede zwischen den drei Elementen festgestellt—hier liegt in sehr vielen neuen Molekülen echte Analogie vor. Genaue chemische und spektroskopische Untersuchungen erlauben aber gerade in diesen Fällen, zu feineren und detaillierteren Aussagen zu kommen. Diese Untersuchungen sind auf der Basis der vielen neuen Verbindungen im Gang. Aus Zeitmangel und auch, weil sie noch nicht abgeschlossen sind, kann ich hier noch nicht darauf eingehen. Die nächsten Bilder sollen nur das Prinzip der Synthesen skizzieren. Die Bildung vieler einkerniger 5- und

MAX SCHMIDT

6-gliedriger Ringe, die neben dem IVb-Element noch Sauerstoff und Schwefel enthalten, gelang nach

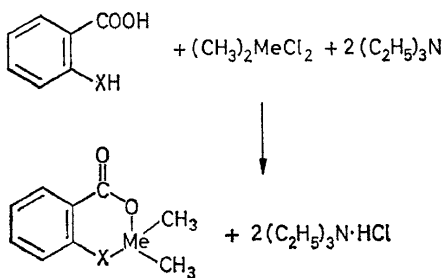
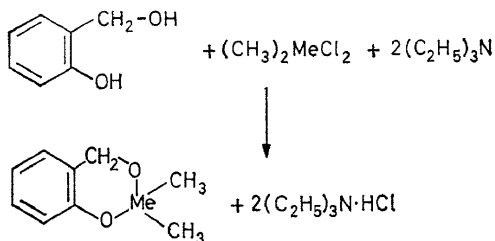


Entsprechende Ringe mit ankondensiertem Benzolkern erhält man nach



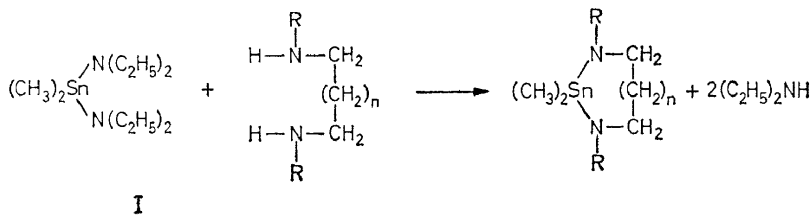
Entsprechende 6-Ringe entstehen nach

ORGANOMETALLISCHE VERBINDUNGEN DES Si, Ge, UND Sn



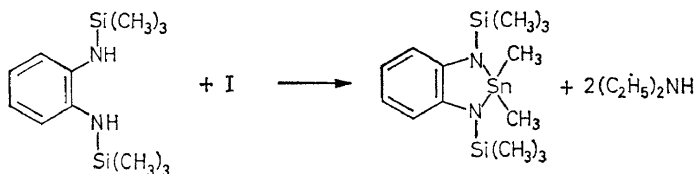
Me=Si, Ge X=O, S, NH

Entsprechende Zinn- und Stickstoffhaltige Heterocyclen hat Herr Scherer durch Umaminierungen darstellen können³⁰:



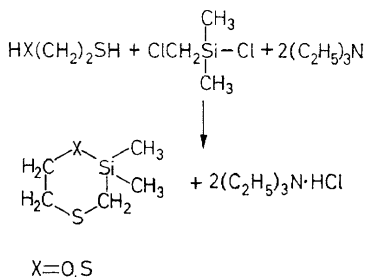
I

(R=CH₃, (CH₃)₃Si; n=0,1,2)

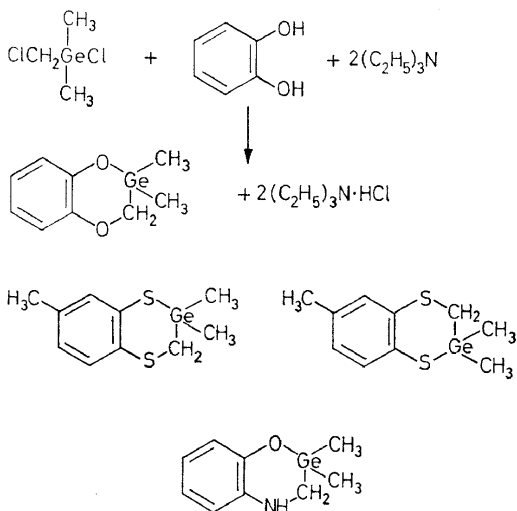


Interessante Heterocyclen erhält man auch aus Chlormethyldimethylchlorosilan anstelle von Dimethyldichlorsilan³¹:

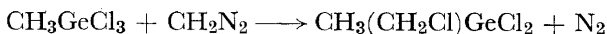
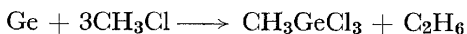
MAX SCHMIDT



Auch entsprechende Germaniumverbindungen hat Herr Wieber inzwischen dargestellt:



Voraussetzung solcher Synthesen war die präparative Darstellung von Chlormethyldimethylgerman nach folgendem Formelschema:



Mit der Beschreibung dieser Synthese einer neuen, vielseitig einsetzbaren Ausgangsverbindung für die Darstellung und Untersuchung neuer organofunktioneller Methylgermaniumverbindungen will ich meinen Bericht über experimentelle Ergebnisse aus unserem Institut abschließen. Er mußte zwangsläufig stichwortartig knapp bleiben, mußte das meiste—darunter vieles Interessante—auslassen. Auf zuweilen sogar sehr wichtige Details konnte ebensowenig eingegangen werden wie auf die oft erheblichen experimentellen Schwierigkeiten bei der Darstellung und Untersuchung der neuen Modellsubstanzen. Aber ich habe ja eingangs versucht, den Rahmen dieses knappen Übersichtsreferates über die mehrjährige Arbeit einer relativ großen Gruppe von Mitarbeitern durch drastische, willkürliche Einschränkungen abzustecken.

Daß ich bewußt vermieden habe, auf eine Reihe aktueller theoretischer Fragen im Zusammenhang mit meinem Thema einzugehen, wie etwa detaillierte Bindungsprobleme—denken Sie an die viel strapazierte ($p \rightarrow d$) $_{\pi}$ -Bindung, auf die unzähligen bei uns gemessenen und zugeordneten i.r.- und n.m.r.-Spektren, auf die umstrittene Frage des Elektronegativitätsverlaufes in der vierten Gruppe usw., ja auch auf unklare Nomenklaturprobleme, hat natürlich seinen Grund. Auch wir machen uns, wie jeder an diesen Problemen interessierte Arbeitskreis, darüber Gedanken. Derzeit sind diese Gedanken für uns aber nur Arbeitshypothesen. Diese Hypothesen zu gültigen Theorien zu erhärten, ist ja das Ziel unserer Arbeiten—das Gewicht ist dabei zur Zeit ziemlich gleichmäßig auf die präparative und die theoretische Seite gelegt. Beide sind gleichermaßen wichtig und können nur im fruchtbaren Wechselspiel miteinander zum Fortschritt führen.

Es wäre sicher reizvoll, über Analogien und Unterschiede in den Hypothesen der an unseren Problemen interessierten Forscher zu diskutieren; dies wäre aber auch gefährlich, da diese Hypothesen starken Wandlungen unterworfen sind. Mir ging es um die bleibenden, experimentell gesicherten Analogien und Unterschiede zwischen chemischen Verbindungen. Möge unser bescheidener Beitrag zu deren Erkenntnis zur Reduzierung der Unterschiede und zur Steigerung der Analogien in den Hypothesen der Forscher beitragen!

References

- ¹ M. Schmidt und I. Ruidisch. *Z. anorg. allg. Chem.* **311**, 331 (1961).
- ² H. Schmidbaur. *Chem. Ber.* **97**, 830 (1964).
- ³ H. Kriegsmann, H. Hoffmann und S. Pitschschau. *Z. anorg. allg. Chem.* **315**, 283 (1962).
- ⁴ H. Schmidbaur, I. A. Perez-Garcia und H. S. Arnold. *Z. anorg. allg. Chem.* **328**, 105 (1964).
- ⁵ I. Ruidisch und M. Schmidt. *Chem. Ber.* **96**, 821 (1963).
- ⁶ H. Schmidbaur und H. Hussek. *Angew. Chem.* **75**, 575 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 558 (1963).
- ⁷ H. Schmidbaur. *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965).
- ⁸ H. Schmidbaur, H. Hussek und F. Schindler. *Chem. Ber.* **97**, 255 (1964).
- ⁹ I. Ruidisch. Unveröffentlichte Versuche.
- ¹⁰ H. Schmidbaur und F. Schindler. *Chem. Ber.* **97**, 952 (1964).
- ¹¹ H. Schmidbaur. *J. organometal. Chem.* **1**, 26 (1963).
- ¹² H. Schmidbaur. *Chem. Ber.* **96**, 2696 (1963).
- ¹³ H. Schmidbaur. *Chem. Ber.* **97**, 836 (1964).
- ¹⁴ H. Schmidbaur und M. Schmidt. *Chem. Ber.* **94**, 1349 (1961).
- ¹⁵ M. Schmidt und H. Schmidbaur. *Angew. Chem.* **71**, 220 (1959).
- ¹⁶ M. Schmeisser und K. Brändle. Privatmitteilung.
- ¹⁷ M. Schmidt und I. Ruidisch. *Chem. Ber.* **95**, 1434 (1962).
- ¹⁸ M. Schmidt und I. Ruidisch. *Chem. Ber.* **96**, 1424 (1963).
- ¹⁹ M. Schmidt und I. Ruidisch. *Angew. Chem.* **75**, 575 (1963).
- ²⁰ M. Schmidt und I. Ruidisch. *J. organometal. Chem.* **1**, 160 (1963).
- ²¹ H. Schumann und M. Schmidt. *Angew. Chem.* **77**, 1049 (1965).
- ²² H. Schumann und M. Schmidt. *J. organometal. Chem.* **3**, 485 (1965).
- ²³ I. Ruidisch und M. Schmidt. *Angew. Chem.* **76**, 229 (1964).
- ²⁴ O. J. Scherer, J. F. Schmidt und M. Schmidt. *Z. Naturf.* **19b**, 447 (1964).
- ²⁵ I. Ruidisch und M. Schmidt. *Angew. Chem.* **76**, 686 (1964).
- ²⁶ O. J. Scherer und M. Schmidt. *J. organometal. Chem.* **3**, 156 (1965).
- ²⁷ O. J. Scherer und M. Schmidt. *J. organometal. Chem.* **1**, 490 (1964).
- ²⁸ H. Schmidbaur und W. Findeiß. *Angew. Chem.* **76**, 752, 753 (1964).
- ²⁹ M. Wieber. Habilitationsschrift, Universität Marburg (1965).
- ³⁰ O. J. Scherer, J. F. Schmidt, J. Wokulat und M. Schmidt. *Z. Naturf.* **20b**, 183 (1965).
- ³¹ M. Wieber und M. Schmidt. *J. organometal. Chem.* **2**, 129 (1964).