

## Stufenweise Synthese ketten- und ringförmiger Siloxane – Kristallstrukturen

Onno Graalmann, Uwe Klingebiel\*, William Clegg, Martin Haase und George M. Sheldrick\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

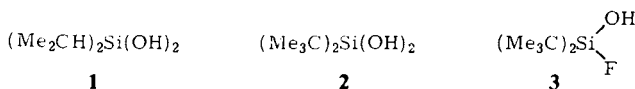
Eingegangen am 9. November 1983

Disilane des Typs  $R_2Si(OH)_2$  (**1**, **2**;  $R = CHMe_2, CMe_3$ ) und das Fluorsilanol  $(Me_3C)_2Si(OH)F$  (**3**) dienen in Reaktionen mit Halogensilanen als Startmaterial zum stufenweisen Aufbau von kettenförmigen Siloxanen (**4**–**15**, **16**–**20**). Auch Siloxane mit voluminösen *tert*-Butyl- oder Silylaminogruppen sind leicht zugänglich (**10**, **16**, **17**, **20**). Kristalline Silandiole (**2**, **14**, **19**) sind über Wasserstoff-Brückenbindungen ketten- (**19**) oder dimer-ringförmig (**2**, **14**) verknüpft. Aus der Reaktion von  $F_2Si(CHMe_2)_2$  mit Kaliumhydroxid wurde das 1,3-Difluor- (**18**), 1,3-Dihydroxy- (**19**), 1-Fluor-3-hydroxydisiloxan **6** sowie das Cyclotrisiloxan **21** isoliert. Die Si–O-Sechsringe **21**–**24** können gezielt aus den 1,3-Dihydroxydisiloxanen **19**, **20** mit Di- und Trihalogensilanen erhalten werden. Die Kristallstrukturen von **2**, **14** und **24** werden diskutiert.

### Stepwise Synthesis of Chain and Ring Siloxanes – Crystal Structures

Disilanes of the type  $R_2Si(OH)_2$  (**1**, **2**;  $R = CHMe_2, CMe_3$ ) and the fluorosilanol  $(Me_3C)_2Si(OH)F$  (**3**) serve as starting materials in the reaction with halosilanes for the stepwise construction of chain siloxanes (**4**–**15**, **16**–**20**). Even siloxanes with bulky *tert*-butyl or silylamino groups are easily prepared (**10**, **16**, **17**, **20**). Crystalline silanediols (**2**, **14**, **19**) are connected in chains (**19**) or dimeric rings (**2**, **14**) by hydrogen bonding. The 1,3-difluoro- (**18**), 1,3-dihydroxy- (**19**), and 1-fluoro-3-hydroxydisiloxane **6** as well as the cyclotrisiloxane **21** were isolated from the reaction of  $F_2Si(CHMe_2)_2$  with potassium hydroxide. Directed synthesis of Si–O six-membered rings (**21**–**24**) is possible via reaction of 1,3-dihydroxydisiloxanes **19**, **20** with di- and trihalosilanes. The crystal structures of **2**, **14**, and **24** are discussed.

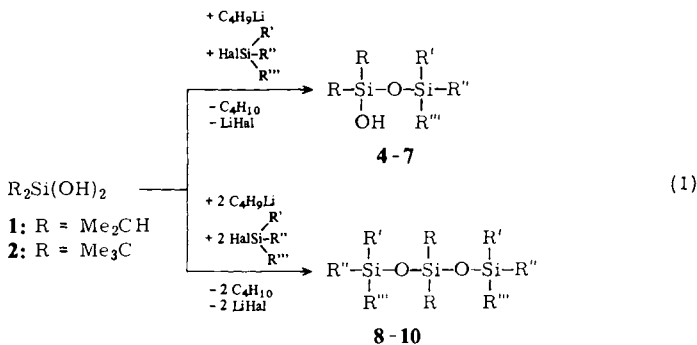
Die Hydrolyse von Chlorsilanen als Methode zur Synthese ketten- und ringförmiger Siloxane versagt mit zunehmender Größe der Substituenten. Neigen Methylsilanole zur sofortigen Kondensation, so erfordert bereits die  $H_2O$ -Abspaltung aus Isopropylsilanolen drastische Bedingungen<sup>1–3</sup>). *tert*-Butylgruppen stabilisieren, wie wir kürzlich zeigen konnten, bereits Fluorsilanole und deren Lithiumsalze<sup>4</sup>). Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, Isopropyl- und *tert*-Butylsubstituenten zur stufenweisen Darstellung acyclischer und cyclischer Siloxane zu nutzen. Zu diesem Zweck werden Lithiumsalze der Silandiole **1**<sup>5</sup>, **2** und des Fluorsilanols **3**<sup>4</sup>) mit Halogensilanen umgesetzt. Bei niederen



Halogensilanen können, wie die präparative Erfahrung zeigt, die Chlorverbindungen eingesetzt werden. Mit zunehmender Substituentengröße reagieren jedoch nur die entsprechenden Fluorsilanen mit lithiiertem **1–3** zufriedenstellend. Auf diesem Wege sind 1,3- und 1,5-Silandiole ebenso leicht zugänglich wie die entsprechenden Fluorverbindungen.

**Ergebnisse und Diskussion**

Monolithiiertes **1** und **2** reagieren mit Halogensilanen im Molverhältnis 1 : 1 glatt zu **4–7**. Die 1-Fluor-3-hydroxysiloxane **6** und **7** sind thermisch stabil und neigen weder zu H<sub>2</sub>O- noch zu HF-Abspaltung.

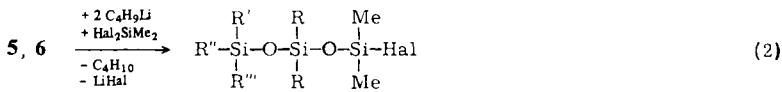


	R	R'	R''	R'''	Hal		R	R'	R''	R'''	Hal
<b>4</b>	Me <sub>2</sub> CH	Me	Me	Me	Cl	<b>8</b>	Me <sub>2</sub> CH	Me	Me	Me	Cl
<b>5</b>	Me <sub>3</sub> C	Me	Me	Me	Cl	<b>9</b>	Me <sub>2</sub> CH	Me	Me	F	F
<b>6</b>	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>2</sub> CH	F	F	<b>10</b>	Me <sub>3</sub> C	N(CMe <sub>3</sub> )SiMe <sub>3</sub>	F	F	F
<b>7</b>	Me <sub>3</sub> C	Me	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F	F						

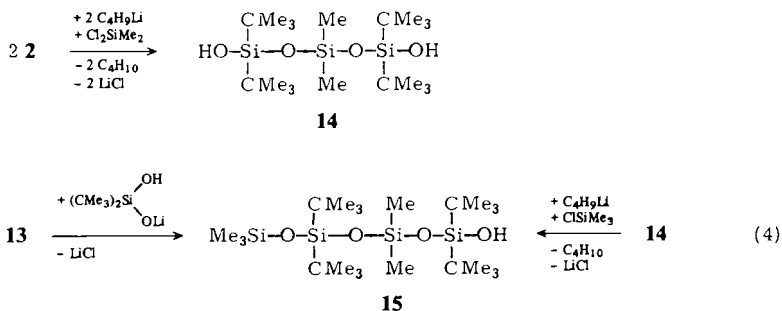
Dilithiiertes **1** und **2** reagieren mit Halogensilanen (→ **8, 9**), aber auch mit Silylaminofluorsilanen (→ **10**) im Molverhältnis 1 : 2 unter Bildung von Trisiloxanen (Gl. (1)).

Das 3-Fluor-1-silanol **6** ergibt wie **5** mit C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li ein stabiles Lithiumsalz, das in erneuter Umsetzung mit Halogensilan die Erweiterung der Si – O-Kette ermöglicht (Gl. (2)).

Trisiloxan-1,5-diole werden in glatter Reaktion aus Dihalogensilanen und lithiiertem Disilanol, wie die Reaktion von Cl<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> mit lithiiertem **2** zu **14** zeigt, erhalten.

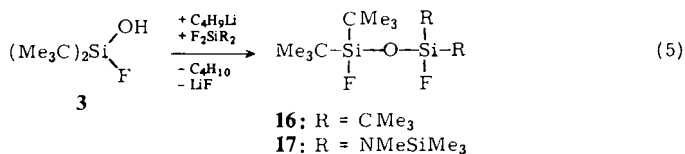


	R	R'	R''	R'''	Hal
<b>11</b>	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>2</sub> CH	F	Cl
<b>12</b>	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>2</sub> CH	Me <sub>2</sub> CH	F	F
<b>13</b>	Me <sub>3</sub> C	Me	Me	Me	Cl



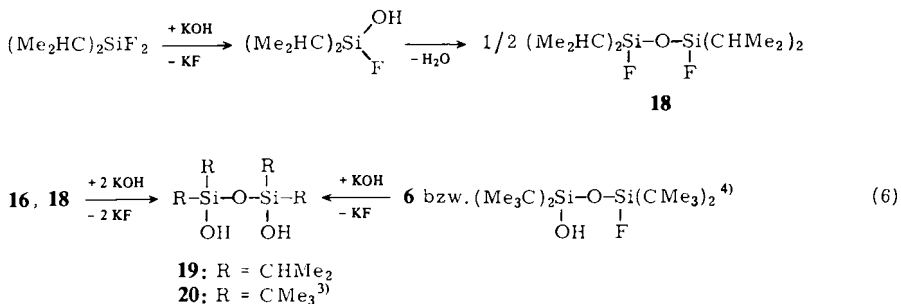
Sowohl **14** als auch **13** sind wieder Bausteine zur Kettenverlängerung. **13** reagiert mit lithiiertem **2** zum Tetrasiloxan **15**. Ebenso reagiert lithiiertes **14** mit  $\text{ClSiMe}_3$  zu **15**, einem Siloxan mit funktioneller, endständiger Hydroxygruppe.

Eine gute Synthese für 1,3-dihalogenfunktionelle Disiloxane ist die Reaktion von lithiiertem **3** mit Dihalogensilanen<sup>4)</sup>. Selbst sehr voluminöse Di-*tert*-butyl- oder Bis(silylamino)silylgruppen können, wie die Darstellung von **16** und **17** zeigt, auf diese Weise in Si-O-Ketten eingebaut werden.



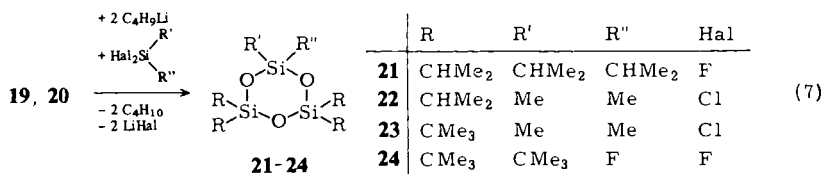
1,3-funktionelle Siloxane haben sich als wirksame, selektive Schutzgruppen für Hydroxyfunktionen bei der Synthese von Nucleosiden, z. B. der RNA-Synthese, erwiesen<sup>6,7)</sup>.

Werden bei der Hydrolyse von  $\text{F}_2\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$  nur **2** und **3** gebildet, so reagiert  $\text{F}_2\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$  mit einem Überschuß KOH weniger übersichtlich. Neben **1** werden die Kondensationsprodukte **6**, **18**, **19**<sup>5)</sup>, **21** nachgewiesen, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit gezielt synthetisiert wurden. Das 1,3-Difluorsiloxan **18** entsteht bei der Umsetzung von  $\text{F}_2\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$  mit KOH im Molverhältnis 1:1, d. h. das primär entstehende Fluorsilanol kondensiert. **19**<sup>5)</sup> entsteht aus **6** mit KOH im äquimolaren oder aus **18** und KOH im bimolaren Verhältnis.



1,1,3,3-Tetra-*tert*-butyldisiloxan-1,3-diol (**20**), das Kondensationsprodukt von **2**, wurde kürzlich als Nebenprodukt bei der Hydrolyse von Di-*tert*-butylchloresilan isoliert<sup>3)</sup>. In guten Ausbeuten entsteht **20** bei der Hydrolyse von **16** oder von 1,1,3,3-Tetra-*tert*-butyl-3-fluordisiloxan-1-ol<sup>4)</sup> (Gl. (6)).

Die 1,3-Dihydroxydisiloxane **19** und **20** sind geeignete Materialien zum Aufbau sechsgliedriger Si–O-Ringsysteme. **19** und **20** reagieren mit Di- und Trihalogensilanen zu den Cyclotrisiloxanen **21**–**24**.



Erfolglos verliefen Versuche zur Synthese eines Cyclodisiloxans. Sowohl die LiF-Abspaltung aus lithiiertem **3**, als auch die Reaktion von dilithiiertem **2** mit Halogensilanen führten nicht zum gewünschten Ergebnis.

### Kristallstrukturen von **2**, **14** und **24**

Im Kristall von **2** befinden sich das zentrale Si-Atom und die damit verbundenen C-Atome auf einer Spiegelebene. Über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (O···O 278.5 pm) bildet **2** Ketten entlang der *b*-Achse (Abb. 1).

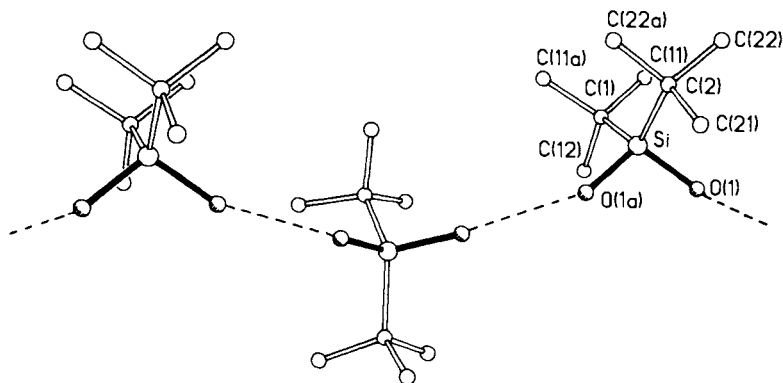


Abb. 1. Kristallstruktur von **2**

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **2**

	x	y	z	U		x	y	z	U
Si	737(1)	3486(1)	0	51(1)	C(2)	1811(4)	3986(6)	0	78(3)
C(1)	563(4)	2040(5)	0	64(3)	C(21)	1752(5)	5201(7)	0	120(4)
C(11)	933(4)	1505(4)	1185(5)	100(3)	C(22)	2292(4)	3661(6)	1180(6)	128(3)
C(12)	-357(5)	1858(6)	0	97(4)	O(1)	273(2)	3979(2)	1248(2)	68(1)

$U = \frac{1}{3}(\text{Spur des orthogonalen } U_{ij} \text{ Tensors})$

**14** liegt im Festkörper dimer vor (Abb. 2). Die Abstände zwischen den durch Wasserstoffbrücken verbundenen O-Atomen (277.3, 282.4 pm) und zwischen O-Atomen innerhalb der  $\text{Si}_3\text{O}_4$ -Ketten (257.8–274.5 pm) sind vergleichbar. Die Ketten bilden jeweils eine Zange. Diese dimere Anordnung der Moleküle ist anders als bei **21**, wo die Ketten über O–H···O-Brücken gebildet werden<sup>5)</sup>.

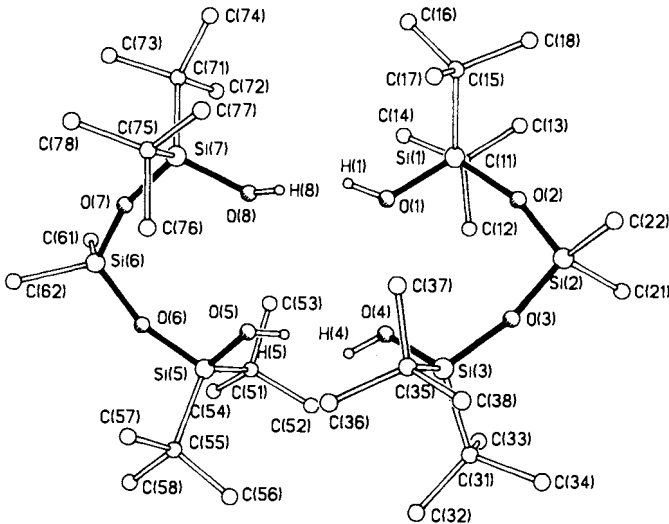


Abb. 2. Struktur der zwei Moleküle von **14** in einer Dimereneinheit

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **14**

	x	y	z	U		x	y	z	U
O(1)	-1453(3)	6652(3)	2492(3)	98(2)	O(5)	-1078(3)	9166(2)	2731(2)	69(2)
H(1)	-1994(30)	7174(24)	2396(25)	80	H(5)	-1029(36)	8749(26)	3058(22)	80
Si(1)	-1628(1)	5589(1)	2699(1)	67(1)	Si(5)	-1656(1)	10223(1)	3335(1)	62(1)
C(11)	-2761(5)	5787(4)	3764(4)	94(3)	C(51)	-2365(5)	10000(5)	4407(4)	99(3)
C(12)	-2258(7)	6046(6)	4369(4)	149(5)	C(52)	-1458(7)	9208(7)	4746(4)	156(6)
C(13)	-2993(7)	4849(6)	4003(5)	140(5)	C(53)	-3238(8)	9526(8)	4365(5)	187(7)
C(14)	-3991(5)	6706(6)	3863(5)	143(5)	C(54)	-3070(10)	10961(7)	4978(5)	229(7)
C(15)	-1916(5)	5098(5)	1819(4)	85(3)	C(55)	-461(5)	10739(4)	3139(4)	88(3)
C(16)	-3204(7)	5687(8)	1818(6)	191(7)	C(56)	659(6)	10014(6)	3303(6)	160(6)
C(17)	-1036(8)	5197(8)	1034(4)	179(7)	C(57)	-118(8)	10934(7)	2235(5)	160(6)
C(18)	-1622(10)	3961(6)	1838(6)	177(7)	C(58)	-944(8)	11776(6)	3614(6)	172(6)
O(2)	-337(3)	4765(2)	2731(2)	82(2)	O(6)	-2732(3)	11024(3)	3047(2)	85(2)
Si(2)	1067(1)	4257(1)	2679(1)	88(1)	Si(6)	-3766(2)	11459(1)	2615(1)	102(1)
C(21)	1147(6)	3711(6)	3647(5)	147(5)	C(61)	-5289(6)	11987(7)	3417(6)	206(6)
C(22)	1949(6)	3266(5)	1795(6)	170(6)	C(62)	-3561(10)	12447(6)	2001(7)	232(10)
O(3)	1606(3)	5128(2)	2537(2)	86(2)	O(7)	-3634(3)	10545(3)	2024(2)	80(2)
Si(3)	1705(1)	6217(1)	2502(1)	71(1)	Si(7)	-3303(1)	9433(1)	1611(1)	65(1)
C(31)	2411(5)	6290(4)	3302(4)	89(3)	C(71)	-4803(5)	9354(5)	1753(4)	97(4)
C(32)	2764(8)	7194(5)	3267(6)	154(6)	C(72)	-5333(7)	9183(8)	2612(5)	184(7)
C(33)	1476(7)	6398(6)	4153(4)	142(5)	C(73)	-5647(6)	10306(6)	1511(5)	140(5)
C(34)	3528(6)	5298(5)	3242(5)	139(5)	C(74)	-4665(8)	8406(7)	1186(6)	181(7)
C(35)	2485(6)	6339(5)	1417(4)	116(4)	C(75)	-2231(6)	9281(5)	540(4)	105(4)
C(36)	2408(9)	7438(7)	1279(6)	180(7)	C(76)	-1136(6)	9434(8)	615(5)	168(6)
C(37)	1821(9)	6124(8)	899(5)	180(8)	C(77)	-1693(11)	8216(8)	114(6)	222(8)
C(38)	3780(7)	5563(9)	1078(6)	250(8)	C(78)	-2776(8)	10093(7)	27(5)	179(7)
O(4)	311(3)	7087(2)	2797(2)	77(2)	O(8)	-2613(3)	8624(3)	2151(2)	79(2)
H(4)	259(36)	7673(20)	2771(25)	80	H(8)	-2062(36)	8052(26)	1946(31)	80

$$U = \frac{1}{3}(\text{Spur des orthogonalen } \underline{U}_{ij} \text{ Tensors})$$

24 ist grundsätzlich mit  $(t\text{Bu}_2\text{SiO})_3^{\text{8}}$  vergleichbar. Das fluorgebundene Si-Atom ragt jedoch wegen des sterisch weniger anspruchsvollen F-Atoms aus der planaren  $\text{Si}_2\text{O}_2$ -Einheit um 24 pm heraus (Abb. 3).

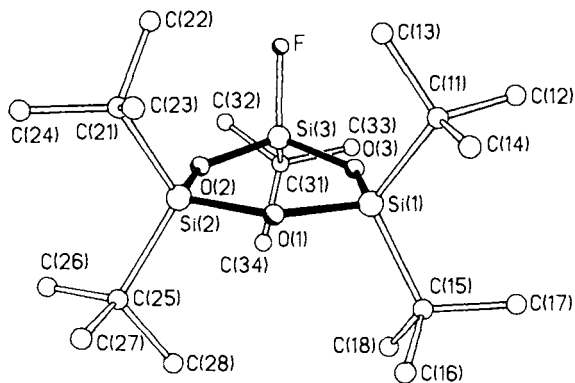


Abb. 3. Struktur von 24 im Kristall

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 24

	x	y	z	U		x	y	z	U
Si(1)	2338(1)	4124(1)	4249(1)	43(1)	C(24)	4671(4)	6688(6)	2448(4)	88(3)
C(11)	2721(3)	2577(4)	4192(3)	52(2)	C(25)	3363(3)	7538(4)	3991(3)	56(2)
C(12)	2005(3)	1722(5)	4048(5)	81(2)	C(26)	3355(4)	8505(5)	3273(5)	92(3)
C(13)	3198(4)	2449(5)	3341(5)	89(3)	C(27)	4153(4)	7664(6)	4694(4)	94(3)
C(14)	3297(4)	2246(6)	5075(5)	92(3)	C(28)	2629(4)	7732(6)	4530(5)	101(3)
C(15)	1805(3)	4457(5)	5314(4)	60(2)	O(2)	2490(2)	6053(3)	2602(2)	50(1)
C(16)	2444(4)	4823(7)	6136(4)	105(3)	Si(3)	1743(1)	5130(1)	2370(1)	48(1)
C(17)	1286(4)	3469(6)	5616(5)	94(3)	C(31)	751(3)	5810(4)	1898(4)	60(2)
C(18)	1202(4)	5467(6)	5088(5)	92(3)	C(32)	816(4)	6283(7)	917(5)	113(3)
O(1)	3101(2)	5052(2)	4170(2)	42(1)	C(33)	61(3)	4917(6)	1842(5)	100(3)
Si(2)	3302(1)	6061(1)	3416(1)	42(1)	C(34)	546(4)	6835(6)	2510(5)	107(3)
C(21)	4258(3)	5646(4)	2860(3)	53(2)	F	1981(2)	4277(3)	1580(2)	74(1)
C(22)	4026(3)	4806(5)	2042(4)	70(2)	O(3)	1680(2)	4357(3)	3301(2)	50(1)
C(23)	4895(3)	5043(6)	3588(4)	80(2)					

$$U = \frac{1}{3} \{\text{Spur des orthogonalen } U_{ij} \text{ Tensors}\}$$

Tab. 4. Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von 2

Si-C(1)	187.0(7)	Si-C(2)	188.3(7)	Si-O(1)	164.6(3)
C(1)-C(11)	154.8(7)	C(1)-C(12)	153.5(10)	C(2)-C(21)	155.6(11)
C(2)-C(22)	153.1(8)				
C(1)-Si-C(2)	118.7(3)	O(1)-Si-O(1)	107.8(2)	C(2)-Si-O(1)	107.9(2)
O(1)-Si-O(1a)	106.0(2)	Si-C(1)-C(11)	112.1(3)	Si-C(1)-C(12)	107.6(5)
C(11)-C(1)-C(12)	108.8(4)	O(11)-C(1)-C(11a)	107.4(6)	Si-C(2)-C(21)	106.2(5)
Si-C(2)-C(22)	113.3(4)	C(21)-C(2)-C(22)	107.7(5)	C(22)-C(2)-C(22a)	108.5(7)

Tab. 5. Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von **14** (C-C-Abstände sowie Winkel um C-Atome wurden weggelassen)

Si(1)-O(1)	163.5(4)	Si(1)-O(2)	161.6(3)	Si(2)-O(2)	160.9(4)
Si(2)-O(3)	162.0(4)	Si(3)-O(3)	161.1(4)	Si(3)-O(4)	163.3(3)
Si(5)-O(5)	162.7(3)	Si(5)-O(6)	161.2(4)	Si(6)-O(6)	162.0(5)
Si(6)-O(7)	160.6(5)	Si(7)-O(7)	160.3(4)	Si(7)-O(8)	162.5(4)
Si(1)-O(11)	187.8(5)	Si(1)-O(15)	188.7(8)	Si(2)-O(21)	183.9(9)
Si(2)-O(22)	183.7(8)	Si(3)-O(31)	189.6(8)	Si(3)-O(35)	185.3(7)
Si(5)-O(51)	185.6(6)	Si(5)-O(55)	186.7(7)	Si(6)-O(61)	184.6(7)
Si(6)-O(62)	179.3(10)	Si(7)-O(71)	188.5(7)	Si(7)-O(75)	186.6(6)
O(1)-H(1)	084.9(34)	O(4)-H(4)	081.7(32)	O(5)-H(5)	080.8(37)
O(8)-H(8)	083.3(31)				
O(1)-Si(1)-O(11)	109.0(2)	O(1)-Si(1)-O(15)	109.2(3)	O(11)-Si(1)-O(15)	118.2(3)
O(1)-Si(1)-O(2)	106.5(2)	O(11)-Si(1)-O(2)	106.4(2)	O(15)-Si(1)-O(2)	107.0(2)
O(2)-Si(2)-O(3)	108.7(3)	O(2)-Si(2)-O(22)	109.3(3)	O(21)-Si(2)-O(22)	111.0(3)
O(2)-Si(2)-O(3)	109.0(2)	O(21)-Si(2)-O(3)	110.5(4)	O(22)-Si(2)-O(3)	108.4(3)
O(3)-Si(3)-O(4)	106.1(3)	O(3)-Si(3)-O(35)	108.4(3)	O(31)-Si(3)-O(35)	118.5(3)
O(3)-Si(3)-O(4)	106.5(2)	O(31)-Si(3)-O(4)	108.3(2)	O(35)-Si(3)-O(4)	108.4(2)
O(5)-Si(5)-O(51)	109.2(3)	O(5)-Si(5)-O(55)	108.0(2)	O(51)-Si(5)-O(55)	118.0(3)
O(5)-Si(5)-O(6)	106.6(2)	O(51)-Si(5)-O(6)	107.5(2)	O(55)-Si(5)-O(6)	107.0(2)
O(6)-Si(6)-O(61)	109.5(4)	O(6)-Si(6)-O(62)	110.2(5)	O(61)-Si(6)-O(62)	109.0(4)
O(6)-Si(6)-O(7)	108.9(2)	O(61)-Si(6)-O(7)	110.7(4)	O(62)-Si(6)-O(7)	108.5(4)
O(7)-Si(7)-O(71)	106.1(2)	O(7)-Si(7)-O(75)	107.1(3)	O(71)-Si(7)-O(75)	118.2(3)
O(7)-Si(7)-O(8)	106.0(2)	O(71)-Si(7)-O(8)	108.9(3)	O(75)-Si(7)-O(8)	109.9(2)
Si(1)-O(2)-Si(2)	161.1(3)	Si(2)-O(3)-Si(3)	162.5(2)	Si(5)-O(6)-Si(6)	159.9(3)
Si(6)-O(7)-Si(7)	162.9(3)	Si(1)-O(1)-H(1)	122.8(29)	Si(3)-O(4)-H(4)	114.4(29)
Si(5)-O(5)-H(5)	101.3(25)	Si(7)-O(8)-H(8)	122.7(38)		

Tab. 6. Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von **24** (C-C-Abstände sowie Winkel um C-Atome wurden weggelassen)

Si(1)-O(1)	165.5(3)	Si(1)-O(3)	164.7(3)	Si(2)-O(1)	165.1(3)
Si(2)-O(2)	165.2(3)	Si(3)-O(2)	161.9(3)	Si(3)-O(3)	162.3(3)
Si(1)-O(11)	189.6(5)	Si(1)-O(15)	189.4(6)	Si(2)-O(21)	190.0(5)
Si(2)-O(25)	189.2(5)	Si(3)-O(31)	184.7(5)	Si(3)-O(3)	158.8(3)
C(11)-Si(1)-O(1)	114.4(2)	C(11)-Si(1)-O(3)	110.6(2)	C(15)-Si(1)-O(1)	110.4(2)
C(11)-Si(1)-O(3)	107.5(2)	C(15)-Si(1)-O(3)	108.6(2)	O(1)-Si(1)-O(3)	104.7(2)
O(1)-Si(2)-O(2)	109.9(2)	O(1)-Si(2)-O(25)	110.6(2)	C(21)-Si(2)-O(25)	114.2(2)
O(1)-Si(2)-O(2)	104.8(1)	C(21)-Si(2)-O(2)	108.9(2)	C(25)-Si(2)-O(2)	108.0(2)
O(2)-Si(3)-O(3)	113.3(2)	O(2)-Si(3)-F	108.1(2)	C(31)-Si(3)-F	106.3(2)
O(2)-Si(3)-O(3)	108.4(2)	C(31)-Si(3)-O(3)	113.1(2)	F-Si(3)-O(3)	107.2(2)
Si(1)-O(1)-Si(2)	135.5(2)	Si(2)-O(2)-Si(3)	131.5(2)	Si(1)-O(3)-Si(3)	132.1(2)

Die Arbeit wurde durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. P. G. Jones danken wir für seine Hilfe bei der Zweikreisdatensammlung.

## Experimenteller Teil

Massenspektren: CH<sub>5</sub>-Spektrometer Varian MAT. - <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: 30proz. Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS und C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> int., Bruker 60E. - <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: 50proz. Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, TMS int., Varian FT 80 Kernresonanzgerät. - Die Reinheit von **4**, **5**, **8-10**, **12-15**, **18-21**, **23** wurde NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch überprüft.

**Siloxane 4-10**: Die Lösung von 50 mmol **1**<sup>5</sup> oder **2** in 100 ml *n*-Hexan wird mit 50 mmol (**4-7**) bzw. 100 mmol *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (**8-10**) (15proz. in *n*-Hexan) versetzt und ca. 4 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Aufschlammung mit 50 mmol (**4-7**) bzw. 100 mmol (**8-10**) der entsprechenden Halogensilane versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Rohprodukt vom Lithiumhalogenid abgetrennt und destillativ gereinigt.

**1,1-Diisopropyl-3,3,3-trimethylsiloxan-1-ol (4)**: Sdp. 81 °C/12 mbar; Ausb. 6.0 g (55%). - MS (rel. Int. %): *m/e* = 220 (35) M<sup>+</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.14 SiMe<sub>3</sub>, 1.14-0.9 CHMe<sub>2</sub>, 2.56 OH. - <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 7.3 SiMe<sub>3</sub>, -13.4 SiOH.

*1,1-Di-tert-butyl-3,3,3-trimethyldisiloxan-1-ol* (**5**): Sdp. 45 °C/0.01 mbar; Ausb. 8.0 g (65%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 248$  (6)  $M^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.16$   $\text{SiMe}_3$ , 1.02  $\text{CMe}_3$ , 2.07 OH. –  $^{29}\text{Si-NMR}$ : 6.9  $\text{SiMe}_3$ , –16.6  $\text{SiOH}$ .

*3-Fluor-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxan-1-ol* (**6**): Sdp. 44 °C/0.01 mbar; Ausb. 8.0 g (58%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 237$  (100)  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ ; 280 (FJ-Messung)  $M^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.2$  bis 0.9  $\text{CHMe}_2$ , 2.97 OH. –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 12.9$ . –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -12.8$  SiF ( $J_{\text{SiF}} = 301.8$  Hz); –12.7  $\text{SiOH}$  ( $^3J_{\text{SiF}} = 0.7$  Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{FO}_2\text{Si}_2$  (280.5) Ber. C 51.38 H 10.42 Gef. C 51.25 H 10.26

*1,1-Di-tert-butyl-3-fluor-3-methyl-3-phenyldisiloxan-1-ol* (**7**): Sdp. 77 °C/0.01 mbar; Ausb. 9.0 g (55%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 314$  (7)  $M^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.95$   $\text{SiMe}$  ( $^3J_{\text{HF}} = 5.9$  Hz), 1.04  $\text{CMe}_3$ , 2.5 OH, 7.7  $\text{C}_6\text{H}_5$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 28.2$ . –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -14.3$   $\text{SiOH}$  ( $^3J_{\text{SiF}} = 0.6$  Hz), –23.6 SiF ( $J_{\text{SiF}} = 277.5$  Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{FO}_2\text{Si}_2$  (314.5) Ber. C 57.28 H 8.65 Gef. C 56.93 H 8.45

*3,3-Diisopropyl-1,1,1,5,5,5-hexamethyltrisiloxan* (**8**): Sdp. 133 °C/86 mbar; Ausb. 9.0 g (64%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 292$  (3)  $M^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.14$   $\text{SiMe}_3$ , 1.1–0.9  $\text{CHMe}_2$ . –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 5.9$   $\text{SiMe}_3$ , –23.3  $\text{SiCHMe}_2$ .

*1,5-Difluor-3,3-diisopropyl-1,1,5,5-tetramethyltrisiloxan* (**9**): Sdp. 26 °C/0.01 mbar; Ausb. 9.0 g (60%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 300$  (6)  $M^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.23$   $\text{SiMe}_2$  ( $J_{\text{HF}} = 6.3$  Hz), 1.1–0.9  $\text{CHMe}_2$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 32.9$ . –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -8.7$  SiF ( $J_{\text{SiF}} = 276.7$  Hz); 20.6  $\text{SiCHMe}_2$  ( $^3J_{\text{SiF}} = 0.5$  Hz).

*3,3-Di-tert-butyl-1,5-bis(tert-butyl(trimethylsilyl)amino)-1,1,5,5-tetrafluortrisiloxan* (**10**): Sdp. 115 °C/0.01 mbar; Ausb. 19 g (65%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 580$  (83)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.29$   $\text{SiMe}_3$  ( $J_{\text{HF}} = 1.2$  Hz), 1.1  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ , 1.45  $\text{NCMe}_3$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 36.1$ . –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 4.5$ , –22.2, –85.4 ( $J_{\text{SiF}} = 120$  Hz).

*Siloxane 11–13*: 50 mmol **5** bzw. **6** in 50 ml Petrolether wurden bei 0 °C mit 50 mmol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (15proz. in  $n$ -Hexan) lithiiert. Dann wurde noch 1 h gerührt und mit 50 mmol  $\text{Cl}_2\text{SiMe}_2$  (**11**, **13**) bzw.  $\text{F}_2\text{SiMe}_2$  (**12**) versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog **4–10**. **13** kristallisierte nach der Destillation aus und wurde aus  $n$ -Heptan umkristallisiert.

*1-Chlor-5-fluor-3,3,5,5-tetraisopropyl-1,1-dimethyltrisiloxan* (**11**): Sdp. 60 °C/0.01 mbar; Ausb. 13 g (72%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 358$  (2)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.50$   $\text{SiMe}_2$ , 1.2–1.0  $\text{CHMe}_2$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 12.6$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{ClFO}_2\text{Si}_3$  (373.1) Ber. C 45.07 H 9.18 Gef. C 44.85 H 9.56

*1,5-Difluor-3,3,5,5-tetraisopropyl-1,1-dimethyltrisiloxan* (**12**): Sdp. 40 °C/0.01 mbar; Ausb. 12 g (68%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 341$  (4)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.23$   $\text{SiMe}_2$  ( $J_{\text{HF}} = 6.32$  Hz), 1.2–1.0  $\text{CHMe}_2$ . –  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = 33.2$   $\text{SiMe}_2$ , 12.4  $\text{SiCHMe}_2$ .

*3,3-Di-tert-butyl-1-chlor-1,1,5,5,5-pentamethyltrisiloxan* (**13**): Sdp. 70 °C/0.01 mbar, Schmp. 54 °C, Ausb. 9.0 g (55%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 340$  (1)  $M^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.16$   $\text{SiMe}_3$ , 0.49  $\text{SiMe}$ , 0.99  $\text{CMe}_3$ . –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 6.7$   $\text{SiMe}_3$ , 1.5  $\text{SiMe}_2$ , –24.7  $\text{SiCMe}_3$ .

*1,1,5,5-Tetra-tert-butyl-3,3-dimethyltrisiloxan-1,5-diol* (**14**): Die Lösung von 0.10 mol monolithiiertem **2** in 100 ml  $n$ -Hexan wird bei Raumtemp. unter Rühren mit 0.050 mol  $\text{Cl}_2\text{SiMe}_2$  versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. kristallisiert **14** aus und wird aus  $n$ -Hexan umkristallisiert, Schmp. 112 °C; Ausb. 14 g (70%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 408$  (62)  $M^+$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.20$   $\text{SiMe}_2$ , 1.1  $\text{CMe}_3$ , 4.3 OH.



*1,1,5,5-Tetra-tert-butyl-3,3,7,7,7-pentamethyltetrasiloxan-1-ol (15)*: Darstellung analog **14** aus lithiiertem **2** und **13**. Sdp. 110°C/0.01 mbar, Ausb. 9.0 g (40%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 465$  (2)  $[M - CH_3]^+$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.15$  SiMe<sub>3</sub>, 0.19 SiMe<sub>2</sub>, 0.99, 1.03 CMe<sub>3</sub>, 2.3 OH. –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = 5.37$  SiMe<sub>3</sub>,  $-16.88$  SiMe<sub>2</sub>,  $-24.39$ ,  $-26.85$  SiCMe<sub>3</sub>.

*Siloxane 16, 17*: Die Lösung von 50 mmol lithiiertem **3** in 100 ml Petrolether wird zu 50 mmol des Difluorsilans in 50 ml Petrolether/20 ml THF getropft. Anschließend wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. **16** und **17** werden destillativ gereinigt. **16** kristallisiert nach der Destillation aus.

*1,1,3,3-Tetra-tert-butyl-1,3-difluordisiloxan (16)*: Sdp. 60°C/0.01 mbar, Schmp. 33°C, Ausb. 10 g (60%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 338$  (47) M<sup>+</sup>. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.1$  CMe<sub>3</sub> ( $J_{HF} = 1.1$  Hz). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 10.1$ .

C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (338.6) Ber. C 56.75 H 10.72 Gef. C 56.66 H 10.40

*1,1-Di-tert-butyl-1,3-difluor-3,3-bis[methyl(trimethylsilyl)amino]disiloxan (17)*: Sdp. 71°C/0.01 mbar, Ausb. 10 g (45%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 428$  (85) M<sup>+</sup>. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.14$  SiMe<sub>3</sub> ( $J_{HF} = 1$  Hz), 1.1 CMe<sub>3</sub> ( $J_{HF} = 1$  Hz), 2.51 NMe ( $J_{HF} = 1.5$  Hz). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 7.4$ . –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = 7.45$  SiMe<sub>3</sub>,  $-16.1$  SiFCMe<sub>3</sub> ( $J_{SiF} = 311.8$  Hz),  $-63.2$  SiFN ( $J_{SiF} = 219.9$  Hz).

C<sub>16</sub>H<sub>42</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (428.8) Ber. C 44.81 H 9.87 Gef. C 44.94 H 9.72

*1,3-Difluor-1,1,3,3-tetraisopropylidisiloxan (18)*: Die Lösung von 50 mmol F<sub>2</sub>Si(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in 100 ml Petrolether wird mit 50 mmol KOH versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die organische Phase abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt und **18** destilliert. Sdp. 70°C/2 mbar, Ausb. (bezogen auf eingesetztes KOH) 10 g (70%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 282$  (15) M<sup>+</sup>. –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 11.7$ .

*1,1,3,3-Tetraisopropylidisiloxan-1,3-diol (19)*<sup>5)</sup>: (Bereits Nebenprodukt – ca. 10% – bei der Synthese von **18**). – Die Lösung von 50 mmol **18** in 100 ml *n*-Hexan wird mit 0.1 mol KOH versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen KF wird die Lösung eingeeengt. **19** kristallisiert aus und wird aus *n*-Hexan umkristallisiert. Schmp. 68°C, Ausb. 9.0 g (65%). – MS (FJ-Messung bei 50°C Quelltemperatur):  $m/e = 278$  M<sup>+</sup>.

*1,1,3,3-Tetra-tert-butylidisiloxan-1,3-diol (20)*<sup>3)</sup>: Die Lösung von 50 mmol (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si(OH)-OSiF(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>4)</sup> und 0.05 ml KOH in 5 ml *n*-Heptan wird 4 h bei ca. 100°C gerührt. Anschließend wird das gebildete **20** von der verbliebenen Ausgangssubstanz durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan getrennt. Schmp. 144°C, Ausb. 10 g (62%). – MS (rel. Int. %, bei 45°C Quelltemperatur):  $m/e = 334$  (7) M<sup>+</sup>. –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = -11.6$ .

*Cyclotrisiloxane 21–24*: Die Lösung von 50 mmol dilithiiertem **19** bzw. **20** in 100 ml *n*-Hexan wird bei Raumtemp. unter Rühren mit 50 mmol des entsprechenden Fluorsilans [F<sub>2</sub>Si(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**21**), F<sub>3</sub>SiCMe<sub>3</sub> (**24**) bzw. Cl<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> (**22**, **23**)] versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird vom Lösungsmittel getrennt und destillativ (**21**, **22**) sowie durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan (**21**, **23**, **24**) gereinigt.

*2,2,4,4,6,6-Hexaisopropylcyclotrisiloxan (21)*: Sdp. 105°C/0.01 mbar, Schmp. 66°C, Ausb. 10 g (50%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 390$  (4) M<sup>+</sup>. –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = 13.2$ .

*2,2,4,4-Tetraisopropyl-6,6-dimethylcyclotrisiloxan (22)*: Sdp. 60°C/0.6 mbar, Ausb. 9.0 g (55%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 334$  (4) M<sup>+</sup>. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.18$  SiMe<sub>2</sub>, 1.1–0.9 CHMe<sub>2</sub>. –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = -9.0$  SiMe<sub>2</sub>,  $-12.4$  SiCHMe<sub>2</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (334.7) Ber. C 50.25 H 10.24 Gef. C 48.71 H 10.54

*2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-6,6-dimethylcyclotrisiloxan (23)*: Schmp. 144°C, Ausb. 12 g (65%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 390$  (2) M<sup>+</sup>. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.21$  SiMe, 1.1 CMe<sub>3</sub>. –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = -9.55$  SiMe<sub>2</sub>,  $-15.16$  SiCMe<sub>3</sub>.

*2,2,4,4,6-Penta-tert-butyl-6-fluorocyclotrisiloxan (24)*: Schmp. 145°C, Ausb. 12 g (54%). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 436(1) M^+$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.1$  SiFCMe<sub>3</sub> ( $J_{HF} = 1$  Hz); 1.13 SiCMe<sub>3</sub>. –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 27.5$ . –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = -12.9$  Si(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $^3J_{SiF} = 1.1$  Hz); –55.8 SiF ( $J_{SiF} = 285.8$  Hz).

#### Kristallstrukturanalysen<sup>9)</sup>

Die Intensitäten für **24** wurden auf einem Stoe-Zweikreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm) bei Raumtemperatur gemessen. Die Datensammlungen für **2** und **14** wurden auf einem Stoe-Siemens AED-Vierkreisdiffraktometer ebenfalls mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur vorgenommen.

**24**: Kristallgröße  $0.3 \times 0.25 \times 0.9$  mm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1628.6(3)$ ,  $b = 1154.1(10)$ ,  $c = 1438.7(4)$  pm,  $\beta = 97.24(6)^\circ$ ,  $V = 2.683$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{ber} = 0.794$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.93$  cm<sup>-1</sup>. Von 6943 gemessenen Intensitäten ( $2\Theta_{max} = 50^\circ$ ; Kristall um  $b$  montiert) verblieben für die Strukturlösung mit direkten Methoden 3071 mit  $I \geq 2\sigma(I)$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Methylgruppen wurden als starre Gruppen (C–H = 96 pm,  $\angle H-C-H = 109.5^\circ$ ) behandelt. Für H-Atome galt:  $U(H) = 1.2 U(C)$  und  $U(C) = 1/3$  (Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors).  $R = 0.066$ ,  $R_w = 0.064$  ( $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ ,  $g = 0.001$ ).

**14**: Kristallgröße  $0.51 \times 0.51 \times 0.73$  mm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1266.9(3)$ ,  $b = 1432.8(5)$ ,  $c = 1725.4(4)$  pm,  $\alpha = 81.36(3)$ ,  $\beta = 71.19(2)$ ,  $\gamma = 66.97(2)^\circ$ ,  $V = 2.711$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{ber} = 1.031$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.86$  cm<sup>-1</sup>. Aus 7462 gemessenen Intensitäten<sup>10)</sup> ( $2\Theta_{max} = 45^\circ$ ) ergaben sich 4826 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  für die Strukturlösung mit direkten Methoden. Die Struktur wurde in der Verfeinerung wie **24** behandelt. Aus einer Differenz-Fourier-Analyse konnten die Brückenwasserstoffatome an den terminalen Sauerstoffatomen gefunden werden.  $R = 0.075$ ,  $R_w = 0.079$  ( $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ ,  $g = 0.001$ ).

**2**: Kristallgröße  $0.20 \times 0.20 \times 0.60$  mm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $Ibam$ ,  $a = 1053.3(2)$ ,  $b = 1277.5(2)$ ,  $c = 1648.9(2)$  pm,  $V = 2.219$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_{ber} = 1.308$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.56$  cm<sup>-1</sup>. Für die Strukturlösung mit direkten Methoden wurden von 1902 gemessenen Intensitäten<sup>10)</sup> ( $2\Theta_{max} = 45^\circ$ ) 776 symmetrieunabhängige verwendet (Verfeinerung siehe **24** und **14**). Der zur OH-Gruppe gehörende Wasserstoff konnte in einer Differenz-Fourier-Analyse nicht gefunden werden.  $R = 0.098$ ,  $R_w = 0.083$  ( $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ ,  $g = 0.001$ ).

<sup>1)</sup> I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Part I, Wiley-Interscience, London 1970.

<sup>2)</sup> C. Eaborn, J. Chem. Soc. **1952**, 2840.

<sup>3)</sup> M. Weidenbruch, H. Pesel und D. V. Hieu, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 31 (1981).

<sup>4)</sup> U. Klingebiel, Chem. Ber. **114**, 3366 (1981); Angew. Chem. **93**, 696 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 678 (1981); W. Clegg, U. Klingebiel und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 423 (1982).

<sup>5)</sup> W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. C **39**, 901 (1983).

<sup>6)</sup> W. T. Markiewicz, J. Chem. Res. (S) **1979**, 24; (M) **1979**, 0181.

<sup>7)</sup> C. Gioeli, M. Kwiatkowski, B. Öberg und J. B. Chattopadhyaya, Tetrahedron Lett. **22**, 1741 (1981).

<sup>8)</sup> W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. B **38**, 1648 (1982).

<sup>9)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50696, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>10)</sup> W. Clegg, Acta Crystallogr., Sect. A **37**, 22 (1981).