

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 35¹⁾

Umsetzungen von 1,2-Dihalogendisilanen mit Alkalimetallamiden: Bildung und Struktur eines Tetrahydroibenzo[*b,f*][1,5]disilocins

Manfred Weidenbruch^{**}, Youlin Pan^a, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg^a,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 2. Dezember 1988

Key Words: 1,2-Diaminodisilane derivatives / Tetrahydroibenzo[*b,f*][1,5]disilocine derivative

Umsetzung von sterisch überladenen 1,2-Dihalogendisilanen **1**, **2** mit den Alkalimetallamiden MNHR' (R' = H, Me, Et) führt zu den 1,2-Diaminodisilanen **3**–**6**. Im Falle der Reaktion von 1,2-Dichlortetramesityldisilan (**2**) mit Lithiumisopropylamid wird, vermutlich über die Stufe des Azadisilacyclopropans **8**, das umgelagerte Tetrahydroibenzo[*b,f*][1,5]disilocin **9** erhalten, dessen Aufbau durch die Röntgenstrukturanalyse gesichert wird.

1,2-Bis(organylamino)tetramethyldisilane^{2–4)} wurden überwiegend von Wannagat et al. dargestellt und als Bausteine für die Synthese einer Vielzahl neuartiger Ringsysteme^{4,5)} genutzt. In den letzten Jahren konnte eindrucksvoll gezeigt werden, daß der Ersatz von sterisch anspruchslosen Liganden am Silicium durch großvolumige Substituenten Verbindungen zugänglich macht, die bisher als nicht darstellbar galten. Zu ihnen zählen niedrig koordinierte Siliciumverbindungen mit Silicium-Element-Doppelbindungen⁶⁾ ebenso wie kleine Ringe mit Silicium als Ringglied⁷⁾.

Wir haben deshalb die Frage geprüft, ob sterisch überladene 1,2-Diaminodisilane darstellbar sind und ob diese chemisch oder thermolytisch in kleine Heterocyklen übergeführt werden können.

Ergebnisse und Diskussion

Als typische Vertreter für Disilane mit raumerfüllenden Liganden wurden Tetra-*tert*-butyl-1,2-diioddissilan (**1**)⁸⁾ und 1,2-Dichlortetramesityldisilan (**2**)⁸⁾ ausgewählt und mit Alkalimetallamiden umgesetzt. Die Präferenz für **1** ergibt sich aus der hohen Reaktivität der SiI-Bindungen, die auch bei sterischen Zwängen⁹⁾ noch gezielte Reaktionen ermöglicht. Ein entsprechendes Tetramesityldisilan existiert nicht, da ausgehend von 1,1,2,2-Tetramesityldisilan durch radikalische Chlorierung wohl **2** zugänglich ist, während bei analogen Umsetzungen der schwereren Halogene nur noch ein H-Atom substituierbar ist.

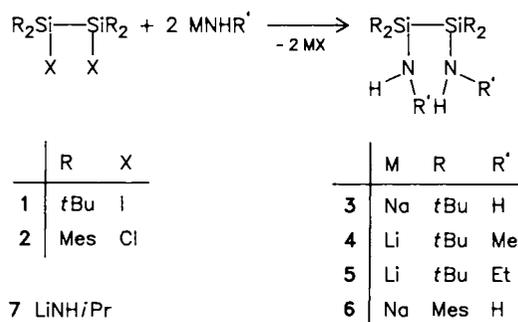
Nach Schema 1 sind aus **1** die Verbindungen **3**–**5** bequem darstellbar. Mit den verzweigten Lithiumamiden LiNHR'

Silicon Compounds with Strong Intramolecular Steric Interactions, 35¹⁾. – Reactions of 1,2-Dihalodisilanes with Alkali Metal Amides: Formation and Structure of a Tetrahydroibenzo[*b,f*][1,5]disilocine

Treatment of sterically congested 1,2-dihalodisilanes **1**, **2** with alkali metal amides MNHR' (R' = H, Me, Et) gives the corresponding 1,2-diaminodisilanes **3**–**6**. The reaction of 1,2-dichlorotetramesityldisilane (**2**) with lithium isopropylamide proceeds presumably via the azadisilacyclopropane **8** to the rearranged tetrahydroibenzo[*b,f*][1,5]disilocine derivative **9**, whose structure was determined by X-ray crystallography.

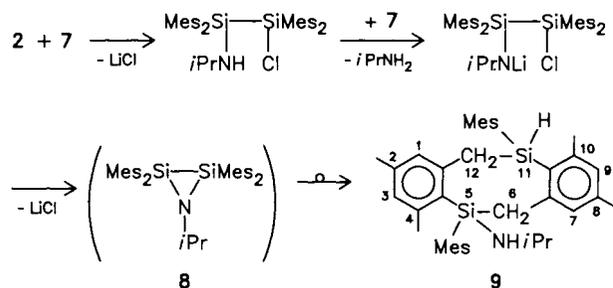
[R' = *i*Pr (**7**), *t*Bu] ist dagegen keine Umsetzung feststellbar. Der reduzierte Platzbedarf der Mesitylgruppen gegenüber dem *tert*-Butylliganden¹⁰⁾ führt dagegen bei der Einwirkung von **7** auf **2** zu einer Reaktion, die am Farbwechsel der Suspension von weiß über gelb nach rot feststellbar ist. Isoliert werden farblose Kristalle, deren C,H,N-Analyse und Massenspektrum auf das Vorliegen des Azadisilacyclopropans **8** hindeuten. Das sehr linienreiche ¹H-NMR-Spektrum weist allerdings überraschenderweise auf ein Konstitutionsisomeres von **8** hin, bei dem zwei Mesitylgruppen umgelagert wurden (Schema 2).

Schema 1



Gesichert wird der Aufbau des Umlagerungsprodukts durch die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 1, 2), die es als das 1,5-Disilacyclooctadien-Derivat **9** ausweist.

Schema 2



Die vorgelagerten Schritte bei der Bildung von **9**, Metallierung der NH-Bindung durch überschüssiges **7** und nachfolgende Lithiumhalogenid-Abspaltung, sind bekannt und wurden analog bei der Bildung eines Diazasilacyclopropans¹¹⁾ beobachtet. Die Umlagerung **8** → **9** erfordert lediglich die vermutlich Basen-induzierte Übertragung zweier *ortho*-Mesityl-Methylwasserstoffatome auf das N- und eines der Si-Atome unter gleichzeitiger Spaltung der Si-Si- und einer SiN-Bindung, gefolgt von einer Neuverknüpfung der resultierenden Molekülfragmente*).

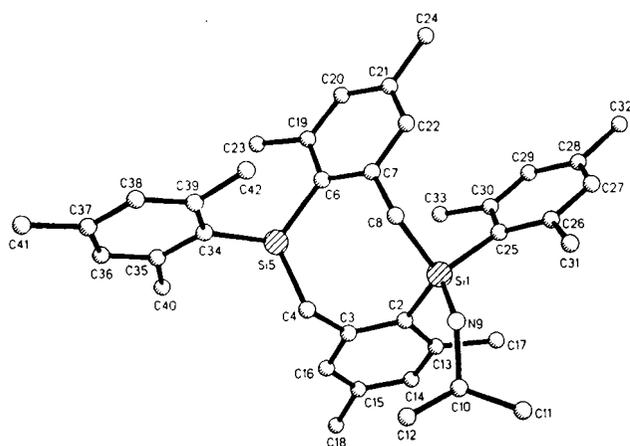


Abb. 1. Struktur von **9** im Kristall (ohne H-Atome) mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und 2

Als treibende Kraft für die Umlagerung muß die hohe Ringspannung des postulierten Intermediats **8** angesehen werden. Dennoch sind einige Si₂N-Ringe in der Literatur erwähnt worden. Das erste Molekül mit diesen Ringatomen wurde von Fink unter extremen Reaktionsbedingungen erhalten¹²⁾, ein weiteres durch [2 + 1]-Cycloaddition von Phenyl diazomethan an Tetramesityldisilen¹³⁾ gebildet. In mehreren Übersichtsartikeln wurde darauf hingewiesen, daß die Reaktion von Arylaziden mit Disilenen zunächst durch [3 + 2]-Cycloaddition Fünfringe liefert, die dann unter N₂-Abspaltung Azadisilacyclopropane ergeben¹⁴⁾. Eine Originalarbeit hierzu liegt bisher nicht vor. Ebenso wenig konnte

*) Anmerkung bei der Korrektur (7. März 1989): Inzwischen wurden fünf weitere Azadisilacyclopropane isoliert und eines durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Damit können für die Bildung von **9** auch andere Wege, als der in Schema 2 formulierte, nicht ausgeschlossen werden: R. West, persönliche Mitteilung; G. R. Gillette, R. West, zur Veröffentlichung eingereicht.

Tab. 1. Ortsparameter [$\times 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen) von **9**

Atom	x	y	z	U (eq)
Si (1)	6637 (1)	180 (1)	6951 (1)	49 (1)
Si (5)	6121 (1)	-271 (1)	4622 (1)	50 (1)
C (2)	6383 (2)	1115 (3)	6397 (4)	45 (2)
C (3)	6399 (2)	1186 (3)	5520 (4)	46 (2)
C (4)	6592 (2)	507 (3)	5520 (4)	53 (2)
C (6)	5895 (2)	-1011 (3)	5428 (4)	48 (2)
C (7)	6136 (2)	-1216 (3)	6169 (4)	48 (2)
C (8)	6628 (2)	-859 (3)	6396 (4)	52 (2)
N (9)	7233 (2)	415 (3)	7031 (4)	64 (2)
C (10)	7482 (2)	1216 (4)	6957 (5)	72 (3)
C (11)	7781 (2)	1406 (4)	7722 (5)	110 (4)
C (12)	7784 (3)	1238 (5)	6177 (5)	122 (4)
C (13)	6214 (2)	1817 (4)	6843 (4)	49 (2)
C (14)	6054 (2)	2525 (4)	6424 (4)	55 (2)
C (15)	6060 (2)	2570 (4)	5569 (4)	57 (2)
C (16)	6239 (2)	1908 (4)	5123 (4)	55 (2)
C (17)	6219 (2)	1860 (4)	7786 (4)	66 (3)
C (18)	5902 (2)	3368 (4)	5137 (4)	87 (3)
C (19)	5432 (2)	-1371 (4)	5294 (4)	59 (3)
C (20)	5230 (2)	-1885 (4)	5890 (4)	66 (3)
C (21)	5469 (3)	-2087 (4)	6617 (5)	66 (3)
C (22)	5927 (2)	-1755 (3)	6748 (4)	57 (2)
C (23)	5148 (2)	-1235 (4)	4508 (4)	79 (3)
C (24)	5250 (3)	-2656 (5)	7272 (4)	112 (4)
C (25)	6297 (2)	-90 (3)	7942 (4)	51 (2)
C (26)	6533 (2)	-384 (4)	8660 (4)	63 (3)
C (27)	6269 (3)	-649 (4)	9348 (4)	77 (3)
C (28)	5779 (3)	-654 (5)	9359 (5)	75 (3)
C (29)	5542 (3)	-383 (4)	8569 (4)	67 (3)
C (30)	5786 (2)	-112 (3)	7960 (4)	53 (2)
C (31)	7081 (3)	-442 (5)	8735 (4)	115 (4)
C (32)	5510 (3)	-957 (5)	10116 (5)	127 (4)
C (33)	5473 (2)	155 (4)	7237 (3)	60 (2)
C (34)	6344 (2)	-759 (4)	3622 (4)	50 (2)
C (35)	6237 (2)	-381 (4)	2862 (4)	53 (2)
C (36)	6430 (2)	-695 (4)	2122 (4)	60 (3)
C (37)	6729 (2)	-1395 (4)	2113 (4)	59 (3)
C (38)	6819 (2)	-1780 (4)	2861 (4)	63 (3)
C (39)	6635 (2)	-1481 (4)	3603 (4)	56 (2)
C (40)	5933 (2)	385 (3)	2784 (4)	71 (3)
C (41)	6930 (3)	-1723 (4)	1309 (4)	85 (3)
C (42)	6762 (3)	-1955 (4)	4381 (4)	90 (3)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen) von **9**

Si (1)-C (2)	188.7 (6)	Si (1)-C (8)	189.7 (5)
Si (1)-N (9)	169.7 (5)	Si (1)-C (25)	190.4 (6)
Si (5)-C (6)	187.0 (6)	Si (5)-C (4)	188.8 (6)
C (2)-C (3)	141.7 (8)	Si (5)-C (34)	189.4 (6)
C (3)-C (4)	151.2 (8)	C (2)-C (13)	141.8 (8)
C (6)-C (7)	140.7 (8)	C (3)-C (16)	139.9 (8)
C (7)-C (8)	152.1 (8)	C (6)-C (19)	142.5 (9)
N (9)-C (10)	146.6 (8)	C (7)-C (22)	140.0 (8)
C (2)-Si (1)-C (8)	118.4 (3)	C (2)-Si (1)-N (9)	102.8 (3)
C (8)-Si (1)-N (9)	104.2 (3)	C (2)-Si (1)-C (25)	113.1 (3)
C (8)-Si (1)-C (25)	100.7 (2)	N (9)-Si (1)-C (25)	118.0 (3)
H (5)-Si (5)-C (4)	104.6 (18)	H (5)-Si (5)-C (6)	103.8 (18)
C (4)-Si (5)-C (6)	116.9 (3)	H (5)-Si (5)-C (34)	107.5 (18)
C (4)-Si (5)-C (34)	107.3 (3)	C (6)-Si (5)-C (34)	115.8 (3)
Si (1)-C (2)-C (3)	121.5 (4)	Si (1)-C (2)-C (13)	121.3 (4)
C (3)-C (2)-C (13)	116.8 (5)	C (2)-C (3)-C (4)	123.1 (5)
C (2)-C (3)-C (16)	120.7 (5)	C (4)-C (3)-C (16)	116.2 (5)
Si (5)-C (4)-C (3)	114.1 (4)	Si (5)-C (6)-C (7)	125.4 (4)
Si (5)-C (6)-C (19)	117.2 (4)	C (7)-C (6)-C (19)	117.4 (5)
C (6)-C (7)-C (8)	122.7 (5)	C (6)-C (7)-C (22)	120.9 (5)
C (8)-C (7)-C (22)	116.3 (5)	Si (1)-C (8)-C (7)	117.3 (4)
N (9)-C (10)-C (12)	110.4 (6)	Si (1)-N (9)-C (10)	130.3 (4)
Si (1)-C (25)-C (26)	122.2 (5)	N (9)-C (10)-C (11)	111.7 (6)
Si (1)-C (25)-C (30)	121.2 (5)	C (11)-C (10)-C (12)	111.6 (6)

der Aufbau dieser kleinen Ringe durch Röntgenstrukturanalysen gesichert werden. Vielleicht mag die hier beobachtete Umlagerungstendenz des Intermediats **8** die Schwierigkeiten bei der Strukturermittlung verdeutlichen*).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): Bruker AM 300. — Massenspektren: Varian-Mat 212. — Infrarotspektren: Perkin-Elmer 1430. — Elementaranalysen: Analytische Laboratorien, Engelskirchen.

1,2-Diamino-1,1,2,2-tetra-tert-butylidisilan (3): Eine Suspension aus 8.1 g (15 mmol) **1** und 2.4 g (60 mmol) Natriumamid in 100 ml Toluol wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt und dann überschüssiges NaNH_2 durch Zugabe von 2-Propanol zersetzt. Die Salze wurden abfiltriert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels wurden durch fraktionierende Destillation 3.2 g (67%) **3**, Sdp. 106–108°C/0.4 mbar, erhalten und durch präparative Gaschromatographie rein isoliert. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.06$ (s, 36H), $\delta([\text{D}_6]\text{DMSO}) = 3.32$ (NH_2). — IR: $\nu(\text{NH}) = 3420 \text{ cm}^{-1}$; 3360 (m). — MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 317 (MH^+ , 100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ (316.7) Ber. C 60.68 H 12.73 N 8.85
Gef. C 60.53 H 12.55 N 8.76

1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-bis(methylamino)disilan (4) und 1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,2-bis(ethylamino)disilan (5): Zu einer Suspension von Lithium-methylamid, erhalten aus 20 mmol Methylamin und 12 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, wurden 1.64 g (3.0 mmol) **1** in 30 ml Toluol gegeben. Das Gemisch wurde 1 d unter Rückfluß erhitzt und 2-Propanol zugefügt. Nach Abfiltrieren der Salze und Abdestillieren der Lösungsmittel ergab die Kristallisation aus Aceton 0.25 g (25%) farblose Kristalle von **4**, Schmp. 128–130°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.22$ (s, 36H), 2.62 (s, 6H). — IR: $\nu(\text{NH}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (m). — MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 343 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_2$ (344.7) Ber. C 62.71 H 12.86 N 8.13
Gef. C 62.60 H 12.68 N 8.08

Die mit gleichen molaren Mengen durchgeführte Umsetzung von **1** mit Lithium-ethylamid lieferte 0.30 g (26%) farblose Kristalle von **5**, Schmp. 145°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.11$ (t, 6H); 1.23 (s, 36H); 2.98 (q, 4H). — IR: $\nu(\text{NH}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (w). — MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 371 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Si}_2$ (372.8) Ber. C 64.44 H 12.97 N 7.52
Gef. C 63.90 H 12.30 N 7.46

1,2-Diamino-1,1,2,2-tetramesityldisilan (6): Es wurden 0.92 g (1.5 mmol) **2** und 0.24 g (6.0 mmol) Natriumamid in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) 4 h unter Rückfluß erhitzt, überschüssiges NaNH_2 wurde durch Zugabe von 2-Propanol zersetzt und THF gegen Petrolether (40–60°C) ausgetauscht. Die Salze wurden abfiltriert, der Petrolether wurde abdestilliert und der Rückstand aus 2-Propanol/Pentan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.35 g (41%) farblose Kristalle von **6**, Schmp. 149–150°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.06$ (s, 6H); 2.10 (s, 6H); 2.42 (s, 12H); 2.98 (s, 12H); 6.62 (s, 4H); 6.68 (s, 4H). $\delta([\text{D}_6]\text{DMSO}) = 3.30$ (NH_2). — IR: $\nu(\text{NH}) = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (m). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 564 (M^+ , 2) 548 ($\text{M}^+ - \text{NH}_2$, 51); 428 ($\text{M}^+ - \text{NH}_3 - \text{C}_9\text{H}_{11}$, 100).

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Si}_2$ (565.0) Ber. C 76.60 H 8.51 N 4.96
Gef. C 74.46 H 8.60 N 4.73

5,6,11,12-Tetrahydro-5-(isopropylamino)-2,4,8,10-tetramethyl-5,11-dimesityldibenzo[b,f][1,5]disilolcin (9): Zu einer Suspension von Lithium-isopropylamid, hergestellt aus 10 mmol Isopropylamin und 4.5 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, wurde die Lösung von 0.76 g (1.25 mmol) **2** in 10 ml THF getropft und das Gemisch 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel wurden gegen Petrolether (40–60°C) ausgetauscht, die Salze abfiltriert, und der Pe-

trolether wurde abgetrennt. Chromatographie des Rückstands an einer Kieselgel-60-Säule mit Ether als Laufmittel und Abkühlung des Eluats auf -20°C lieferte 0.12 g (20%) farblose Kristalle von **9**, Schmp. 222–223°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.55$ (m, 1H), 0.96 (d, 3H); 1.03 [d, 3H; $J = 6$ Hz, diastereotope $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen], 1.19 (s, 3H); 1.84 (s, 3H); 2.12 (s, 9H); 2.19 (s, 3H); 2.21 (s, 3H); 2.44 (d, 1H; $J = 13.5$ Hz); 2.60 (s, 6H); 2.65 (d, 1H; $J = 14.7$ Hz); 2.75 (s, 3H); 3.05 (m, 1H); 3.68 (d, 1H; $J = 13.5$ Hz); 3.79 (dd, 1H; $J = 8$ Hz); 5.59 (d, 1H; $J = 8$ Hz); 5.90 (s, 1H); 6.39 (s, 1H); 6.53 (s, 1H); 6.63 (s, 1H); 6.80 (s, 2H); 6.85 (s, 1H); 7.07 (s, 1H). — IR: $\nu(\text{SiH}) = 2150 \text{ cm}^{-1}$ (m). — MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 590 (MH^+ , 38); 470 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_{11}$, 100).

$\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{NSi}_2$ (590.0) Ber. C 79.39 H 8.71 N 2.37
Gef. C 79.28 H 8.69 N 2.34

Tab. 3. Kristall- und Meßdaten von **9**^{a)}

Formel: $\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{NSi}_2$; Molare Masse: 590.0
Kristallgröße: 0.5 x 0.5 x 0.3 mm, farblos
$a = 2769.2(6)$, $b = 1609.6(5)$, $c = 1610.2(4)$ pm
$v = 7176(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $z = 8$; $d_{\text{ber.}} = 1.092 \text{ g cm}^{-3}$
Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: Pccn
Unabhängige Reflexe: 7017, davon beobachtet ($F > 3\sigma(F)$): 3446
Parameter/ F_o -Verhältnis: 0.113; $R = 0.087$; $R_w = 0.071$;
Nicolet R3m/V-Diffraktometer; Lösungsmethode (SHELXTL PLUS)
Direktes Verfahren.

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53462, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 89748-48-1 / 2: 84537-17-7 / 3: 118798-81-5 / 4: 118798-82-6 / 5: 118798-83-7 / 6: 118798-84-8 / 9: 118798-85-9

34. Mitteilung: M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **101** (1989) 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 95.
- U. Wannagat, M. Schlingmann, H. Autzen, *Chem. Ztg.* **98** (1974) 111.
- O. J. Scherer, W. Glässel, R. Thalacker, *J. Organomet. Chem.* **70** (1974) 61.
- U. Wannagat, H. Autzen, M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419** (1976) 41.
- Übersichten: U. Wannagat, *Chem. Ztg.* **97** (1973) 105; U. Wannagat, M. Schlingmann, H. Autzen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 621; U. Klingebiel in *The Chemistry of Inorganic Homocyclic and Heterocyclic* (I. Haiduc, D. B. Sowerby, Hrsg.), Bd. 1, S. 221, Academic Press, London 1987.
- Übersichten: ^{6a)} G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419. — ^{6b)} R. West, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1201.
- Übersicht: M. Weidenbruch, *Comments Inorg. Chem.* **5** (1986) 247.
- M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer, J. K. Blum, *Chem. Ber.* **118** (1985) 107.
- A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **96** (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 302.
- M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1129.

- ¹¹⁾ J. Hlucky, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 301; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 750.
- ¹²⁾ W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **79** (1963) 720; *Angew. Chem.* **78** (1966) 803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 760.
- ¹³⁾ H. Piana, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **348** (1988) C19.
- ¹⁴⁾ R. West et al., unveröffentlicht, zitiert in R. West, *Science* **225** (1984) 1109; *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 163; Lit.⁵⁴⁾ in Lit.^{6b)}.

[336/88]