

Strukturen und Moleküleigenschaften sterisch überfüllter Moleküle, 37^[1]**Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol** $C_6[CH_2Si(CH_3)_3]_6$ Hans Bock*, Jochen Meuret^[2] und Klaus RuppertInstitut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-60439 Frankfurt/M.

Eingegangen am 16. Juni 1993

Key Words: Sterically overcrowded organosilicon molecules / Radical cation dynamics / Silicon compounds**Structures and Molecular Properties of Sterically Overcrowded Molecules, 37^[1]. – Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzene** $C_6[CH_2Si(CH_3)_3]_6$

Both the low first vertical ionization energy of only 7.40 eV, determined by PE spectroscopy for $C_6[CH_2Si(CH_3)_3]_6$, and the blocked substituent rotation in its radical cation as proven by ESR/ENDOR spectroscopy suggest considerable steric overcrowdedness. To further substantiate this interpretation of the molecular properties, the crystal structure (hexagonal $R\bar{3}$, $Z = 2$) has been determined at 100 K. Accordingly, the bulky

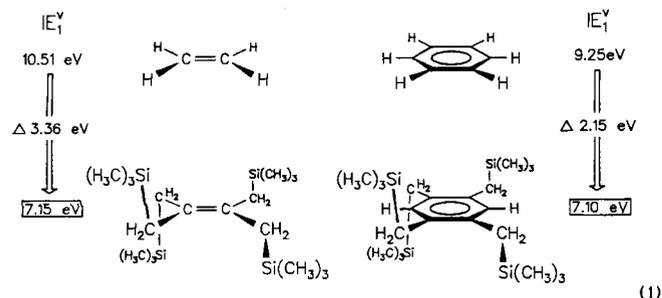
trimethylsilyl groups are arranged alternately above or below the C_6 -ring plane, out of which the methylene C centers are twisted by $\pm 9^\circ$. Due to the angles $CCSi$ widened to 115° , however, the intramolecular distances $C(H)\cdots(H)C$ between non-neighboured methyl groups of 443 and 452 pm even slightly exceed their van der Waals radii sum of 400 pm and thus avoid severe spatial congestion.

Organosilicium-Verbindungen mit π -Systemen, welche β -ständig mit Trimethylsilyl-Gruppen substituiert sind, weisen ungewöhnlich niedrige erste vertikale Ionisierungsenergien auf^[3,4]. Die Grundzustände ihrer Radikalkationen werden durch Delokalisation der positiven Ladung in die $[(H_3C)_3Si]_nCH_3 - \pi$ -Substituenten beträchtlich stabilisiert. Der starke „ σ -Donor“-Effekt wird insbesondere an den tetra-substituierten Ethen- und 1,2,4,5-Benzol-Derivaten deutlich, bei denen die voluminösen $(H_3C)_3Si$ -Gruppen oberhalb und unterhalb der zentralen Ebenen angeordnet sind [siehe (1)].

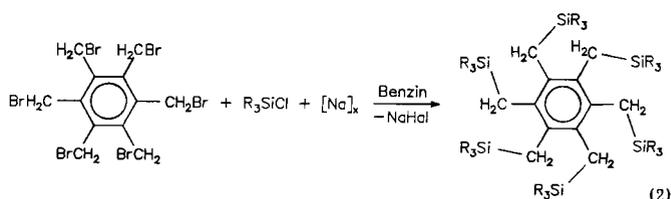
pen – thermodynamisch durch die Delokalisation der positiven Ladung in die Substituenten stabilisiert. Ihre ESR/ENDOR-Signalmuster belegen, daß auch die Spinverteilung in gleicher Richtung beeinflusst wird^[3,6]. Temperaturabhängige ESR-Spektren belegen zusätzlich, daß der Raumbedarf von $(H_3C)_3Si$ -Gruppen die Moleküldynamik von Organosilicium-Radikalkationen behindern kann.

Zu den sterisch überfüllten Organosilicium-Verbindungen^[7,8], welche – wie zahlreiche Beispiele^[1,3,8–13] belegen – interessante Moleküleigenschaften aufweisen, gehört auch die Titelverbindung Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol. Sie läßt sich durch eine Wurtz-Fittig-Synthese aus Hexa(brommethyl)benzol^[14] und Trimethylsilylchlorid mit einem Überschuß Natrium darstellen^[15] [siehe (2)].

Ihr PE-Spektrum ist im Rahmen einer Untersuchung trimethylsilylmethyl-substituierter Benzole aufgenommen^[15] und die erste vertikale Ionisierungsenergie $IE_1^V = 7.40$ eV den beiden entarteten π_s - und π_{as} -Radikalkation-Zuständen zugeordnet worden.



In den Radikalkationen dieser angenähert tetraedrischen Moleküle kann die positive Ladung optimal delokalisiert werden: Beide weisen vergleichbare erste vertikale Ionisierungsenergien auf, von denen die des substituierten Ethens um 3.36 eV (!) auf 7.15 eV und die des Benzol-Derivates um 2.15 eV auf 7.10 eV erniedrigt ist. In Lösung lassen sich Radikalkationen aus allen Verbindungen mit einer ersten vertikalen Ionisierungsenergie unter 8 eV durch das selektive Einelektronenoxidation-System $AlCl_3/CH_2Cl_2$ erzeugen^[5]. Die hier diskutierten $(H_3C)_3Si$ -substituierten Radikalkationen^[3–6] werden kinetisch durch die sterische Abschirmung und – insbesondere bei β -ständigen Trimethylsilyl-Grup-



Cyclovoltammetrische Untersuchungen^[5] ergeben eine lediglich irreversible Oxidationsstufe bei 1.02 V, jedoch läßt sich das bei Raumtemperatur persistente Radikalkation $C_6[CH_2Si(CH_3)_3]_6^{\oplus}$ mit $AlCl_3/CH_2Cl_2$ auch in Lösung erzeugen und durch seine ESR-^[15] und ENDOR-Signalmuster (Abb. 1) charakterisieren.

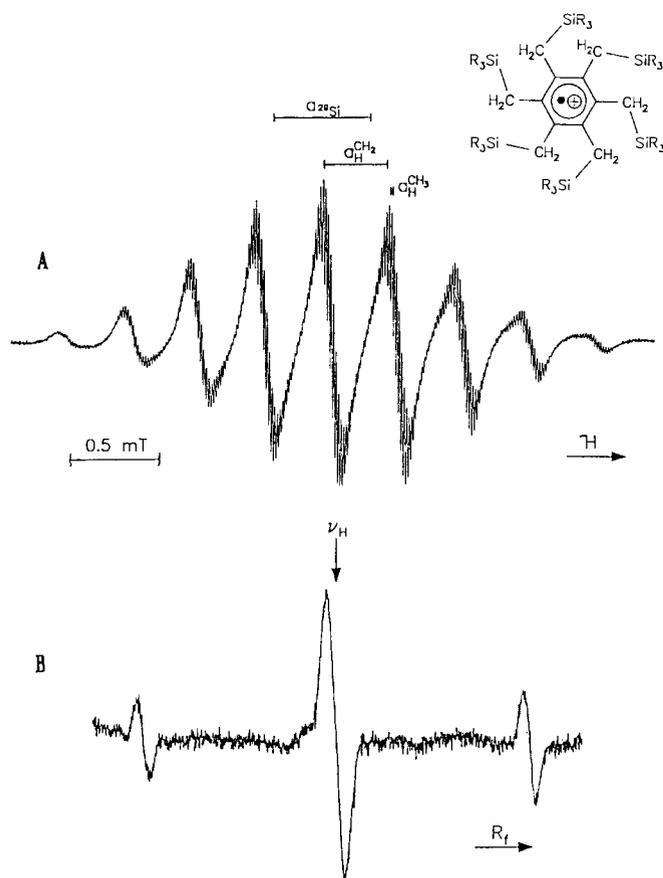
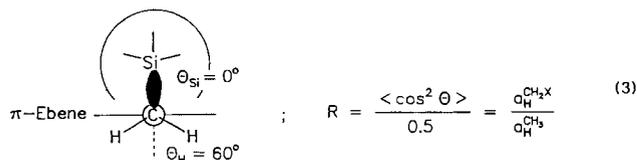


Abb. 1. Radikalkation von Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol, erzeugt durch Oxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$: (A) ESR-Spektrum und (B) ENDOR-Spektrum bei 170 K

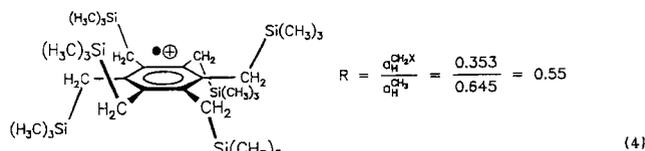
Die Titelverbindung enthält 12 äquivalente Methylenwasserstoffe, 54 äquivalente Methylenwasserstoffe sowie 6 äquivalente ^{29}Si -Kerne und für ihr Radikalkation werden daher maximal $13 \times 55 \times 7 = 5005$ ESR-Signale erwartet. Das erneut^[15] aufgenommene und zwischen 170–300 K temperaturunabhängige ESR-Spektrum (Abb. 1, A) läßt hier von ein Nonett der CH_2 -Protonen mit der Kopplungskonstante $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} = 0.353$ mT sowie dessen weitere Aufspaltung durch die kleineren CH_3 -Kopplungen $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 0.013$ mT erkennen. Zusätzlich kann die Kopplungskonstante der ^{29}Si -Kerne, $a_{29\text{Si}} = 0.54$ mT abgelesen und durch eine zufriedenstellende Spektrensimulation^[15] bestätigt werden. Im ENDOR-Spektrum (Abb. 1, B) werden die kleineren CH_3 -Kopplungen um die Larmor-Frequenz ν_{H} nicht mehr aufgelöst.



Die Kopplungskonstanten der Methylenwasserstoffe $a_{\text{H}}^{\text{CH}_2\text{X}}$ liefern Informationen über die Beweglichkeit der Substituentengruppe CH_2X . Ausgangspunkt ist die Heller/McConnell-Gleichung^[16], $a_{\text{H}(\beta)} = (B_0 + B_2 \cdot \cos^2 \Theta) q_{\pi}$, wel-

che die Abhängigkeit der aus den Kopplungskonstanten β -ständiger Wasserstoffe $a_{\text{H}(\beta)}$ berechenbaren π -Spinpopulationen q_{π} vom Winkel Θ zwischen der CH -Bindung und dem π -System erfaßt. Für Trimethylsilylmethyl-Substituenten sollten die Winkel Θ bei senkrechter Anordnung der voluminösen $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppe jeweils 60° betragen [siehe (3)].

Unter Vernachlässigung von B_0 wegen $B_0 \ll B_2$ und unter der Annahme vergleichbarer Spinpopulationen q_{π} lassen sich für Radikale mit Substituenten $-\text{CH}_2\text{X}$ sogenannte R -Werte^[17] (3) definieren, welche das Verhältnis der ^1H -Kopplungskonstanten zu denen H_3C -substituierter Derivate wiedergeben: Dabei gilt für eine innerhalb der ESR-Zeitskala frei rotierende Methylgruppe $\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.5$, während für rotationsbehinderte Substituenten $-\text{CH}_2\text{X}$ der Durchschnittswert^[18] $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ einzusetzen ist. So resultiert nach (3) für ungehinderte Rotation einer Gruppe $-\text{CH}_2\text{X}$ mit $\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.5$ der Wert $R = 1$ und für ihre vollständige Fixierung mit $\langle \cos^2 60^\circ \rangle = 0.25$ der Wert $R = 0.5$. Für das sterisch überfüllte Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol-Radikalkation wird folgendes ESR-Kopplungskonstanten-Verhältnis (4) zum Hexamethylbenzol-Radikalkation^[19] gemessen [siehe (4)].



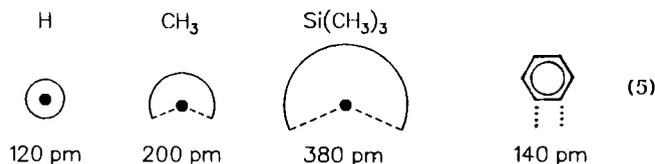
Der Wert $R=0.55$ entspricht einer weitgehend „eingefrorenen“ Konformation der Substituenten $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und ist insbesondere mit der beobachteten Temperaturunabhängigkeit des ESR-Spektrums (Abb. 1, A) im Bereich 170–300 K in Einklang.

Nach den ESR/ENDOR-Untersuchungen (Abb. 1) sind im Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol-Radikalkation Rotationen um die Substituentenachsen (C_6)– $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ weitgehend blockiert. Eine Kristallstrukturanalyse der Neutralverbindung soll über die Ursache der eingeschränkten Substituentenbeweglichkeit hinaus aufzeigen, ob und zu welchen Strukturverzerrungen die Persubstitution führt und inwieweit das Benzol- π -System durch die voluminösen Trimethylsilyl-Gruppen abgeschirmt wird^[1,7–13]. Von besonderem Interesse ist ein Vergleich mit Hexakis(trimethylsilyl)benzol^[20,21] und Hexakis(trimethylgermyl)benzol^[22], in denen die Sechsringe sesselartig verzerrt sind.

Einkristalle von Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol lassen sich aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Chloroform-Lösung durch Übersichten mit Ethanol züchten (vgl. Exp. Teil). Die Strukturanalyse ist bei 100 K durchgeführt und die Wasserstoffe sind gefunden worden; der R_w -Wert beträgt 0.030 (vgl. Exp. Teil). Einheitszelle (Abb. 2, A), Aufsicht entlang der C_3 -Achse (Abb. 2, B), Seitenansicht (Abb. 3, A) und Blick entlang einer Ring-C...C-Achse (Abb. 3, B) werden nachfolgend anhand des Meßprotokolls (Exp. Teil) sowie der Strukturdaten (Tab. 1) erläutert.

Die Einkristall-Strukturanalyse ergibt eine hexagonale Elementarzelle der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $Z = 2$ Molekülen

(Abb. 2, A). Die kürzesten intermolekularen C(H)⋯(H)C-Abstände zwischen den (H₃C)₃Si-Substituenten betragen 399 pm und entsprechen damit der van-der-Waals-Radiensumme zweier Methylgruppen^[8] von 400 pm [siehe (5)].



Die kürzesten Abstände zwischen Methylen- und Methyl-C-Zentren zweier benachbarter Moleküle unterschreiten mit 392 pm (vgl. Abb. 2, B, Zentren C11 und C34) die für 2 CH₃-Gruppen definierte Radiensumme. Die einzelnen Moleküle liegen jeweils auf einem Inversionszentrum, durch das senkrecht zur Ringebene eine C₃-Achse verläuft.

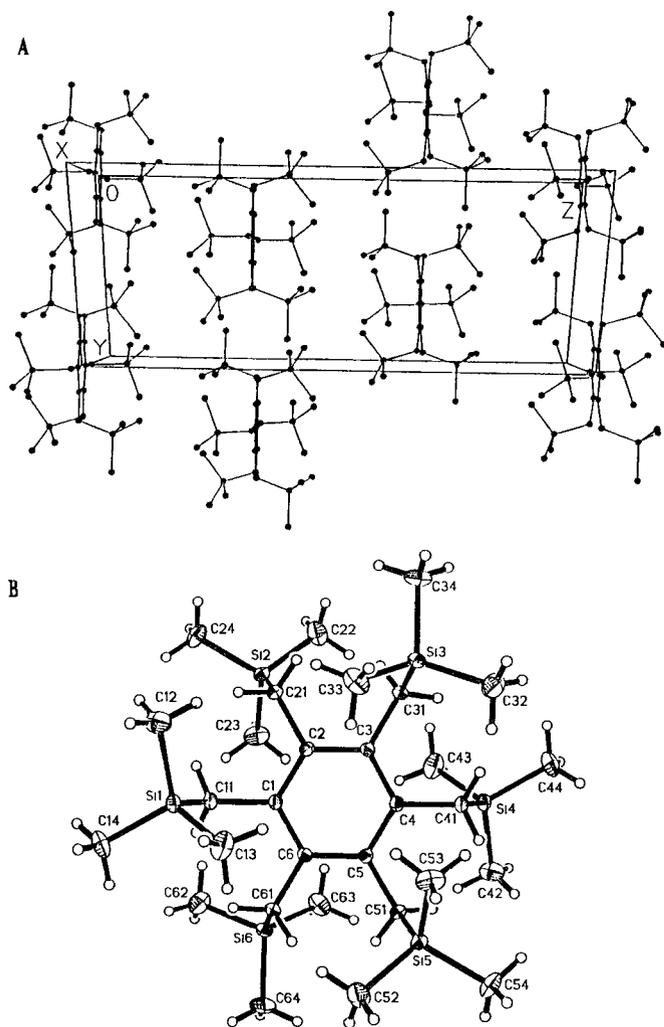


Abb. 2. Molekülstruktur von Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol: (A) Elementarzelle (Raumgruppe $R\bar{3}$) mit $Z = 2$ Molekülen in x -Richtung und (B) Blick entlang der C₃-Achse auf die Benzolringebene mit den gefundenen H-Lagen und thermischen Ellipsoiden

Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol weist ein SiC-Gerüst von C₃-Symmetrie auf (Abb. 3, A und B) und die Trime-

thylsilyl-Gruppen sind in sterisch günstiger Konformation abwechselnd oberhalb und unterhalb des Benzolringes angeordnet. Der Sechsring ist planar ($\Sigma \kappa \text{ CCC} = 720^\circ$) und die Ring-CC-Bindungen sind mit 141 pm (Tab. 1) gegenüber dem Benzol-CC-Standardwert von 139 pm^[23] geringfügig verlängert. Sie entsprechen denen in Hexakis(trimethylsilyl)benzol, in dessen Sechsring jedoch zwei gegenüberliegende C-Zentren um $+9^\circ$ und -9° aus der C₄-Ebene zur Sesselkonformation ausgelenkt sind^[20]. Im Gegensatz hierzu bewirken die flexibleren (H₃C)₃SiH₂C-Substituenten des Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzols keine Verzerrung des Ringgerüsts. Die Methylen-Kohlenstoffe liegen allerdings nicht in der π -Knotenebene, sondern sind mit Torsionswinkeln φ (C11–C1–C2–C21) = $\pm 9^\circ$ wie die (H₃C)₃Si-Gruppen abwechselnd ober- und unterhalb angeordnet. Während die SiC-Bindungslängen mit 187–190 pm im Standardbereich liegen [vgl. z. B. Si(CH₃)₄ mit $d_{\text{SiC}} = 188 \text{ pm}$ ^[24]], zeigt sich die sterische Überfüllung weiterhin in den durchschnittlich auf 115° aufgeweiteten Winkeln $\kappa \text{ CCSi}$ (Abb. 3 und Tab. 1), welche die Auslenkung der Trimethylsilyl-Gruppen aus dem sterisch überfüllten Bereich über dem Sechsring verdeutlichen. Die kürzesten intramolekularen nichtbindenden C(H)⋯(H)C-Abstände zwischen den (H₃C)₃Si-Substituenten liegen daher mit 443 und 452 pm (Abb. 3, A) außerhalb der Interferenzradien-Summe zweier Methylgrup-

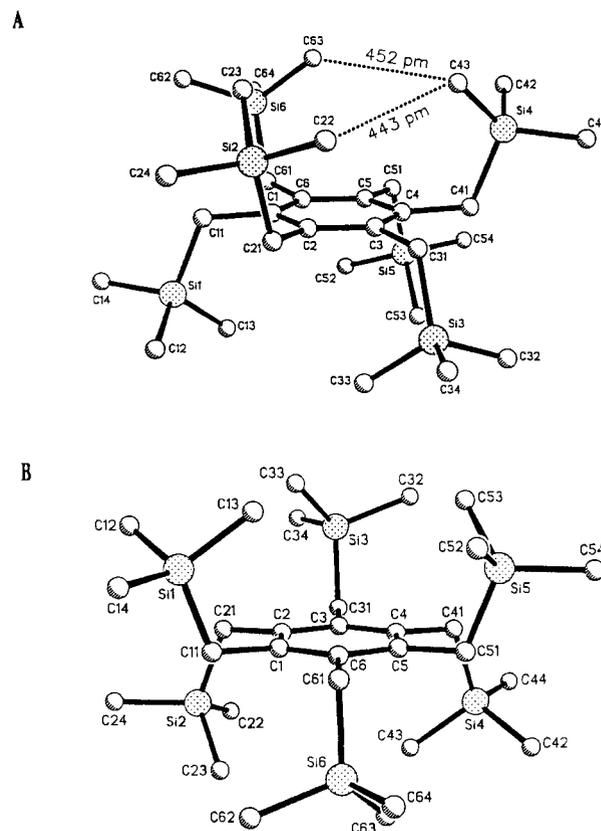
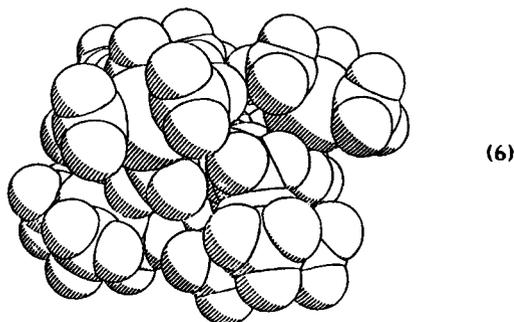


Abb. 3. Molekülstruktur von Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol ohne H-Zentren: (A) Seitenansicht des Benzolringes mit kürzesten nichtbindenden C(H)⋯(H)C-Abständen. (B) Blick entlang der Bindungen C61–C6 und C3–C31

pen von 400 pm^[8] (4). Hier zeigt das sterisch stärker komprimierte Hexakis(trimethylsilyl)benzol erneut beträchtliche Unterschiede^[20] und es betragen die Torsionswinkel $\varphi(\text{SiC}-\text{CSi})$ für die Abknickung der SiC-Bindungen durchschnittlich 61° und die Winkel χ CSiC durchschnittlich 122°.

Insgesamt ist das sechsfach $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -substituierte Hexamethylbenzol $\text{C}_6[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_6$ weit weniger sterisch überfüllt als das Benzol-Analoge $\text{C}_6[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_6$. Ein nach den Strukturdaten mit Wasserstoffradien von 52 pm Computergezeichnetes Kalottenmodell der Titelverbindung zeigt jedoch, daß das Benzol- π -System durch die 6 Trimethylsilyl-Gruppen vollständig umhüllt wird [siehe (6)].



Das Ergebnis der Einkristall-Strukturanalyse von Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol erklärt somit sowohl die kinetische Stabilität seines Radikalkations, welches in H_2CCl_2 -Lösung auch bei 300 K noch persistent ist, als auch die beobachtete Temperaturunabhängigkeit des ESR-Spektrums: Das Hexamethylbenzol-Molekülgerüst wird mit sechs voluminösen $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Gruppen sterisch überfüllt und deren weitgehende räumliche Fixierung läßt einen Substituenten-Platzwechsel zwischen Positionen beidseits der Molekülebene wie im Tris(trimethylsilylmethyl)amin-Radikalkation^[13,25] nicht mehr zu.

Die Untersuchungen sind von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der A.-Messer-Stiftung gefördert worden.

Experimenteller Teil

Darstellung von Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol: 26 g (1.13 mol) unter Petrolether kleingeschnittene Natrium-Stücke werden unter Argon zu 50 g (78.7 mmol) Hexa(brommethyl)benzol^[14] und 72 ml (61.6 g, 0.57 mol) Trimethylsilylchlorid in 370 ml Benzin (Siedebereich 100–140°C) gegeben und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der leicht gelblichen Reaktionsmischung wird vom entstandenen Salz und überschüssigen Natrium abfiltriert, und die flüchtigen Anteile werden im Vakuum entfernt. Das entstehende Öl wird mit etwa 20 ml Aceton versetzt, wobei sich weiße Kristalle bilden. Diese werden abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert; $\text{C}_6[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_6$: 2.34 g (5%) farblose Kristalle, Schmp. 444 K. – ¹H-NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.0$ (s, 54H), 1.96 (s, 12H). – Massenspektrum: $m/z = 595$ [M^\oplus], 580 [$\text{M}^\oplus - \text{CH}_3$], 565 [$\text{M}^\oplus - 2\text{CH}_3$], 522 [$\text{M}^\oplus - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 73 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^\oplus$].

Erzeugung des Radikalkations von Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol erfolgt in einer zweiteiligen Glasapparatur mit Kölbchen und Kapillare, die an eine Hochvakuum-Anlage angeschlossen ist. Die

Substanz und AlCl_3 werden im Kölbchen mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bei 10^{-2} mbar H_2CCl_2 einkondensiert und bei 10^{-5} mbar abgeschmolzen. Nach Erwärmen der Probe im Kryostaten auf 240 K entsteht eine intensiv blaue Lösung des Radikalkations, welche in der, in die Cavity des ESR/ENDOR-Spektrometers eingebrachten Kapillare gemessen wird.

Tab. 1. Ausgewählte Strukturparameter von Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol

Bindungslängen (pm)			
C(1)-C(2)	141.1 (3)	Si(1)-C(12)	186.7 (2)
C(1)-C(6)	141.1 (1)	Si(1)-C(13)	186.8 (2)
C(1)-C(11)	151.9 (3)	Si(1)-C(14)	186.5 (3)
Si(1)-C(11)	190.0 (2)		
Bindungswinkel (Grad)			
C(2)-C(1)-C(6)	120.0 (1)	C(11)-Si(1)-C(13)	111.1 (1)
C(2)-C(1)-C(11)	120.4 (1)	C(11)-Si(1)-C(14)	108.0 (1)
C(6)-C(1)-C(11)	119.4 (1)	C(12)-Si(1)-C(13)	108.6 (1)
C(1)-C(11)-Si(1)	114.9 (1)	C(12)-Si(1)-C(14)	109.2 (1)
C(11)-Si(1)-C(12)	110.9 (1)	C(13)-Si(1)-C(14)	109.0 (1)
Torsionswinkel (Grad)			
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.0 (2)	C(1)-C(11)-Si(1)-C(12)	91.8 (1)
C(11)-C(1)-C(2)-C(21)	8.9 (2)	C(1)-C(11)-Si(1)-C(13)	29.1 (2)
C(2)-C(1)-C(11)-Si(1)	89.4 (2)	C(1)-C(11)-Si(1)-C(14)	148.6 (1)
C(6)-C(1)-C(11)-Si(1)	85.7 (2)		

ESR/ENDOR-Spektren werden mit einem Spektrometer Bruker ER 220 D aufgenommen und sind mit Perylen-Radikalanion ($g = 2.002656$) geeicht.

Einkristallzüchtung: 1 g Hexakis(trimethylsilylmethyl)benzol wird in 5 ml Chloroform gelöst und vorsichtig mit 5 ml Ethanol überschichtet. Nach 2 Tagen sind an der Phasengrenze der Lösungsmittel farblose Prismen gewachsen.

Kristallstrukturdaten: $\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{Si}_6$ (595.37 g mol^{-1}), hexagonale Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 2$, $a = b = 1147.1(6)$ pm, $c = 2595.2(13)$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 2957.36 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.37$ g/cm³, Siemens AED-2 Diffraktometer, Kristallgröße 0.33 \times 0.35 \times 0.51 mm, Meßtemperatur 100 K, 2Θ -Bereich 3–48°, 2664 gemessene Reflexe, davon 795 unabhängige mit $I > \sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), C- und Si-Lagen anisotrop verfeinert, H-Lagen isotrop verfeinert; $R = 0.028$, $R_w = 0.030$; $w = 1/\sigma^2(F) + 0.0004 F^2$, $NP = 100$, Restelektronendichte: max. 0.14/min. -0.08 e/Å³. Das Molekül besitzt ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum, durch das senkrecht zur Ringebene eine C_3 -Achse verläuft.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57467, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[1] 36. Mitteilung: H. Bock, J. Meuret, H. Schödel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2227–2235; voranstehend.

^[2] J. Meuret, Teil der Dissertation, Universität Frankfurt, **1993**.

^[3] Überblick: H. Bock „Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen“, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627 und zit. Lit.

^[4] vgl. H. Bock, B. Solouki „Photoelectron Spectra of Silicon Compounds“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.:

- S. Patai, Z. Rappoport), Wiley & Sons, Chichester, **1989**, p. 555–653 und zit. Lit.
- ^[5] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 295.
- ^[6] H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 9.
- ^[7] Überblick: W. S. Sheldrick „Structural Chemistry of Organic Silicon Compounds“ in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley & Sons, Chichester, **1989**, p. 227–304 und zit. Lit.
- ^[8] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550 und zit. Lit.
- ^[9] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414.
- ^[10] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 19.
- ^[11] H. Bock, J. Meuret, R. Baur, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *446*, 113.
- ^[12] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck.
- ^[13] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert, *Progress in Organosilicon Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**, im Druck.
- ^[14] H. J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1935**, *54*, 745.
- ^[15] H. Bock, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3552.
- ^[16] Vgl. z.B. H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- ^[17] T. M. McKinney, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2806.
- ^[18] E. W. Stone, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1326.
- ^[19] R. M. Dessau, S. Shih, E. I. Heiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 412.
- ^[20] H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1799.
- ^[21] A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1464.
- ^[22] W. Weissensteiner, I. I. Schuster, J. F. Blount, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6664.
- ^[23] vgl. z.B. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Supplement, The Chemical Society, Burlington House, London, **1965**.
- ^[24] B. Beagley, J. J. Monaghan, T. G. Hewitt, *J. Mol. Struct.* **1971**, *8*, 401.
- ^[25] H. Bock, W. Kaim, M. Kira, H. Osawa, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 295.

[183/93]