

SILICIUMVERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

XXII *. SYNTHESE UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES 1,2-BIS(2,4,6-TRI-*t*- BUTYLPHENYL)-3,3-DI-*t*-BUTYL-1,2,3-DIPHOSPHASILIRANS

MANFRED WEIDENBRUCH*, MARLIES HERRNDORF, ANNEMARIE SCHÄFER

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, von Ossietzky-Strasse 9–11, D-2900 Oldenburg (B.R.D.)

KARL PETERS und HANS GEORG von SCHNERING*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Juni 1985)

Summary

The reaction of di-*t*-butyldiiodosilane with excess lithium naphthalenide followed by treatment with dichloro(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)phosphane (ArPCl_2) leads to the diphosphene $\text{ArP}=\text{PAr}$, the air-stable compound 1,2-bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-3,3-di-*t*-butyl-1,2,3-diphosphasilirane (**3**), and other products. The X-ray structure analysis of **3** reveals slightly elongated Si–P and P–P bond lengths of about 224.3 and 223.4 pm, respectively. The steric crowding of the three-membered heterocycle causes a puckering of the phenyl rings and a bending of the *ortho*-*t*-butyl groups out of the ring planes.

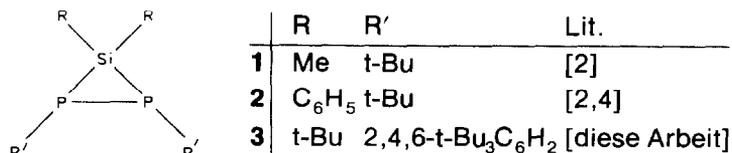
Zusammenfassung

Umsetzung von Di-*t*-butyldiiodosilan mit überschüssigem Naphthalen/Lithium gefolgt von der Zugabe von Dichlor(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)phosphan (ArPCl_2) führt zu dem Diphosphen $\text{ArP}=\text{PAr}$ und der luftstabilen Verbindung 1,2-Bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)-3,3-di-*t*-butyl-1,2,3-diphosphasiliran (**3**) neben weiteren Produkten. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** zeigt nur wenig verlängerte Si–P und P–P Bindungsabstände (224.3 und 223.4 pm). Die sterische Überladung des Dreiring-Heterocyclus äussert sich in einer Wellung der Phenylringe und in einer Abbiegung der *ortho*-*t*-Butylgruppen aus den Ringebenen heraus.

* Mitteilung XXI, siehe Ref. 1.

Einführung

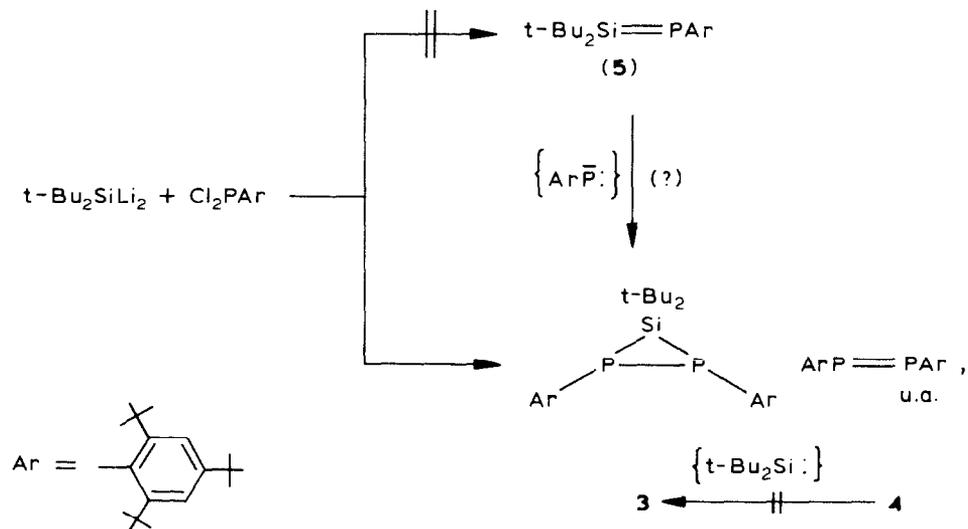
Als erste und bisher einzige Diphosphasilirane wurden von Baudler et al. [2,3] die selbstentzündlichen bzw. luftempfindlichen Verbindungen **1** und **2** dargestellt und im Falle von **2** durch die Röntgenstrukturanalyse charakterisiert [4].



Bei unseren Versuchen zur Synthese thermisch beständiger Silaphosphene stiessen wir mit **3** überraschend auf einen weiteren Vertreter dieser Reihe. Stimuliert wurden diese Untersuchungen durch die erfolgreiche Bildung der ersten kristallinen Diphosphene [5,6] und Disilene [7,8], die auf die mögliche Existenz von Molekülen mit dem Si=P-Strukturelement hinweisen. Trotz zahlreicher Versuche gelang es bisher nicht, Silaphosphene in Substanz zu isolieren (vgl. hierzu etwa [9]). Allerdings machen die von Bickelhaupt et al. angeführten Daten das Vorliegen einer solchen Verbindung in der Lösung wahrscheinlich [10]. Im folgenden berichten wir über einige unserer Umsetzungen mit dem Ziele zur Isolierung von Silaphosphenen.

Ergebnisse und Diskussion

Als möglicher Zugang zu den Phosphasilaethylenen bietet sich die Methode der Salzeliminierung an. Darum haben wir zunächst die Umsetzungen von dimetallierten Phosphanen M₂PAR mit Dihalogendiorganylsilanen R₂SiX₂ (R = Mes, X = Cl; R = t-Bu, X = Br, Cl) untersucht, die jedoch keine Hinweise auf die Existenz der



SCHEMA 1

gesuchten Moleküle lieferten. Als erfolgsversprechender erwies sich eine Umkehrung der Reaktionsfolge, bei der diesmal das Di-*t*-butyldiiodsilan mit Naphthalen/Lithium dimetalliert und anschliessend mit dem Dichlorphosphan ArPCl_2 zur Reaktion gebracht wurde. Wichtig ist die Verwendung eines grossen Überschusses an Metallierungsagens, da sonst überwiegend das Hexa-*t*-butylcyclotrisilan [11] resultiert. Anstelle des gesuchten Phosphasilaethylens (5) wurden nach Schema 1 das Diphosphen (4), das luftstabile Diphosphasiliran (3) und weitere Produkte erhalten.

Die Reaktionsfolge lässt sich über einen Lithium/Chlor-Austausch zwischen den Ausgangsstoffen zu den Carbenoid-analogen Verbindungen $\text{t-Bu}_2\text{SiCILi}$ und ArPCILi , gefolgt von einer Lithiumchlorid-Eliminierung zum Silandiyl bzw. Phosphandiyl deuten, die dann zu 4, 5 und dem wenig stabilen Tetra-*t*-butyldisilen [12] dimerisieren können. Die naheliegende Vermutung einer Bildung von 3 durch $[2 + 1]$ Cycloaddition von Di-*t*-butylsilandiyl an 4 liess sich experimentell nicht verifizieren, da die Umsetzung von 4 mit den photochemisch aus Hexa-*t*-butyltrisiliran generierten Silandiyl [11,13] kein 3 ergab.

Versuch, die nach der Isolierung von 3 und 4 in der Lösung verbliebenen Substanzen durch Kristallisation oder chromatographische Verfahren unter Einschluss der flash chromatography aufzutrennen, blieben ohne Ergebnis, da sich das Gemisch jeweils auf der Säule zersetzte. Da das ^{31}P -NMR-Spektrum dieses Rückstands ausschliesslich negative Verschiebungswerte zeigte, konnte das Vorliegen von Substanzen mit Phosphor-Element-Doppelbindungen ausgeschlossen werden. Vielmehr wies die nach längerem Stehen erfolgte erneute Bildung von 3 und 4 auf eine Cycloreversion grösserer aus Phosphor und Silicium aufgebauter Heterocyclen hin.

Wird unter sonst unveränderten Bedingungen das dilithiierte Dimesitylsilan mit dem Dichlorphosphan umgesetzt, so lässt sich aus dem Reaktionsgemisch einwandfrei 4 isolieren. Massenspektrometrisch liess sich zusätzlich das Vorliegen von Tetramesityldisilen in den Produkten nachweisen, was den vorstehend vorgeschlagenen Reaktionsablauf stützt.

Röntgenstrukturanalyse von 3

In Tab. 1 sind Ortsparameter und thermische Parameter, in Tab. 2 die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Die experimentellen Daten sind in Tab. 3 (s. Experimenteller Teil) zusammengestellt. Die Konfiguration des Moleküls kann Fig. 1 entnommen werden. Die Benennung der Atome entspricht der in Tab. 1 und 2.

Der zentrale SiP_2 -Dreiring bildet ein nahezu gleichseitiges Dreieck mit den Bindungsabständen $d(\text{P}-\text{P})$ 223.4 bzw. $d(\text{Si}-\text{P})$ 224.3 pm. Der sterische Effekt der grossen Substituenten macht sich also gegenüber der Verbindung 2 kaum bemerkbar, da die endocyclischen Bindungen lediglich um etwa 1.5 pm verlängert sind. In den vergleichbaren Dreiringen der substituierten P_7 -Nortricyclensysteme [14,15] wurde im Mittel ein Abstand $d(\text{P}-\text{P})$ 222 pm beobachtet, und zwar nahezu unabhängig von der Art der Substituenten. In diesen Verbindungen betragen jedoch die endocyclischen Abstände $d(\text{Si}-\text{P})$ 228 pm, in Übereinstimmung mit der Summe der Kovalenzradien (227 pm). In den hier diskutierten SiP_2 -Ringern beobachtet man also eher eine Verkürzung dieser Bindungslängen. Es spricht vieles dafür, dass diese Equilibrierung der Bindungsabstände dem Ausgleich der Spannungen im SiP_2 -Dreiring dient. Die exocyclischen Abstände $\bar{d}(\text{P}-\text{C})$ 187.7 und $\bar{d}(\text{Si}-\text{C})$ 191.8 pm

TABELLE 1

ORTSPARAMETER ($\times 10^4$); ISOTROPE TEMPERATURKOEFFIZIENTEN $U_{(\text{equiv.})}$ ($\times 10^{-1}$) (pm^2)
(Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	U
P(1)	1750(1)	3079(1)	6872(1)	38(1)
P(2)	3233(1)	2932(1)	6178(1)	38(1)
Si	2268(1)	1624(1)	5739(1)	45(1)
C(1)	2212(2)	918(2)	6799(4)	57(1)
C(2)	2084(2)	872(2)	3851(3)	57(1)
C(3)	2562(2)	-56(2)	3252(4)	82(2)
C(4)	2446(2)	1425(3)	3038(3)	72(2)
C(5)	1049(2)	626(2)	3671(4)	72(2)
C(6)	3114(2)	446(3)	6549(4)	78(2)
C(7)	2095(2)	1570(3)	8300(4)	69(2)
C(8)	1407(3)	149(3)	6451(4)	83(2)
C(11)	1079(2)	3334(2)	5730(3)	39(1)
C(12)	131(2)	3007(2)	5765(3)	42(1)
C(13)	-352(2)	2758(2)	4625(3)	49(1)
C(14)	32(2)	2852(2)	3472(3)	53(1)
C(15)	875(2)	3358(2)	3608(3)	56(1)
C(16)	1397(2)	3663(2)	4726(3)	45(1)
C(17)	-424(2)	2994(2)	7052(3)	45(1)
C(18)	-454(2)	2454(3)	2154(3)	71(2)
C(19)	2212(2)	4406(2)	4795(3)	51(1)
C(21)	3980(2)	3108(2)	7562(2)	36(1)
C(22)	4786(2)	2599(2)	7034(3)	40(1)
C(23)	5178(2)	2302(2)	7860(3)	50(1)
C(24)	4861(2)	2516(2)	9185(3)	51(1)
C(25)	4224(2)	3183(2)	9736(3)	49(1)
C(26)	3801(2)	3530(2)	8990(3)	40(1)
C(27)	5298(2)	2395(2)	5627(3)	47(1)
C(28)	5227(2)	2065(3)	9994(4)	71(2)
C(29)	3229(2)	4392(2)	9858(3)	45(1)
C(171)	-1462(2)	2955(3)	6931(3)	65(2)
C(172)	-198(2)	3921(2)	8302(3)	60(1)
C(173)	-285(2)	2126(2)	7281(3)	56(1)
C(181)	-4(4)	1583(4)	1145(4)	145(3)
C(182)	-382(3)	3201(4)	1598(4)	117(3)
C(183)	-1456(3)	2189(3)	2332(4)	99(2)
C(191)	2554(2)	4977(2)	6205(3)	61(1)
C(192)	3019(2)	3945(2)	3800(3)	63(2)
C(193)	1873(3)	5142(2)	4402(3)	68(2)
C(271)	4907(2)	1480(2)	4488(3)	68(1)
C(272)	5317(2)	3250(3)	5294(3)	64(2)
C(273)	6314(2)	2265(3)	5656(3)	65(2)
C(281)	6264(4)	2187(5)	9916(7)	169(5)
C(282)	5046(7)	1051(4)	9341(8)	250(6)
C(283)	4926(7)	2442(7)	11346(6)	306(7)
C(291)	3754(2)	5079(2)	11105(3)	60(1)
C(292)	2292(2)	4093(2)	10371(3)	55(1)
C(293)	3096(2)	4983(2)	9109(3)	60(1)

entsprechen ebenfalls denen in 2, sind aber um etwa 3 pm grösser als in nicht gespannten Systemen. Die engen, intramolekularen, nichtbindenden Kontakte zwischen den H-Atomen der Substituenten führen vor allem zu Verzerrungen der

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (Grad) (Standardabweichungen)

P(1)–P(2)	223.4(1)	P(1)–Si	224.3(1)
P(1)–C(11)	187.6(3)	P(2)–Si	223.9(1)
P(2)–C(21)	187.7(3)	Si–C(1)	192.0(4)
Si–C(2)	191.6(3)	C(1)–C(6)	153.5(5)
C(1)–C(7)	151.6(5)	C(1)–C(8)	153.1(4)
C(2)–C(3)	152.9(5)	C(2)–C(4)	151.9(6)
C(2)–C(5)	153.6(4)	C(11)–C(12)	142.8(3)
C(11)–C(16)	142.8(5)	C(12)–C(13)	138.7(4)
C(12)–C(17)	156.4(4)	C(13)–C(14)	139.5(5)
C(14)–C(15)	137.2(4)	C(14)–C(18)	152.5(5)
C(15)–C(16)	138.9(4)	C(16)–C(19)	154.9(4)
C(17)–C(171)	153.8(4)	C(17)–C(172)	152.7(3)
C(17)–C(173)	152.7(5)	C(19)–C(192)	153.4(4)
C(19)–C(191)	151.7(4)	C(21)–C(22)	143.0(3)
C(19)–C(193)	154.6(6)	C(22)–C(23)	138.8(5)
C(21)–C(26)	142.0(3)	C(23)–C(24)	138.5(4)
C(22)–C(27)	156.1(4)	C(24)–C(28)	152.7(6)
C(24)–C(25)	137.5(4)	C(26)–C(29)	155.1(3)
C(25)–C(26)	139.4(5)	C(27)–C(272)	153.2(6)
C(27)–C(271)	152.6(4)	C(29)–C(292)	153.1(4)
C(27)–C(273)	153.8(4)		
C(29)–C(291)	153.7(4)		
C(29)–C(293)	152.6(5)		
P(2)–P(1)–Si	60.0(1)	P(2)–P(1)–C(11)	112.7(1)
Si–P(1)–C(11)	109.7(1)	P(1)–P(2)–Si	60.2(1)
P(1)–P(2)–C(21)	113.0(1)	Si–P(2)–C(21)	109.3(1)
P(1)–Si–P(2)	59.8(1)	P(1)–Si–C(1)	114.0(1)
P(2)–Si–C(1)	121.6(1)	P(1)–Si–C(2)	121.3(1)
P(2)–Si–C(2)	113.8(1)	C(1)–Si–C(2)	115.4(1)
Si–C(1)–C(6)	109.2(3)	Si–C(1)–C(7)	111.1(2)
C(6)–C(1)–C(7)	107.8(3)	Si–C(1)–C(8)	112.0(3)
C(6)–C(1)–C(8)	109.4(3)	C(7)–C(1)–C(8)	107.4(3)
Si–C(2)–C(3)	112.7(3)	Si–C(2)–C(4)	110.9(2)
C(3)–C(2)–C(4)	107.6(3)	Si–C(2)–C(5)	108.6(2)
C(3)–C(2)–C(5)	108.9(2)	C(4)–C(2)–C(5)	108.0(3)
C(1)–C(11)–C(12)	112.4(2)	P(1)–C(11)–C(16)	129.6(2)
C(12)–C(11)–C(16)	117.2(3)	C(11)–C(12)–C(13)	118.3(3)
C(11)–C(12)–C(17)	124.1(2)	C(13)–C(12)–C(17)	117.5(2)
C(12)–C(13)–C(14)	123.3(3)	C(13)–C(14)–C(15)	115.5(3)
C(13)–C(14)–C(18)	123.0(3)	C(15)–C(14)–C(18)	121.5(3)
C(14)–C(15)–C(16)	124.7(3)	C(11)–C(16)–C(15)	117.2(3)
C(11)–C(16)–C(19)	127.5(2)	C(15)–C(16)–C(19)	115.0(3)
P(2)–C(21)–C(22)	111.7(2)	P(2)–C(21)–C(26)	130.2(2)
C(22)–C(21)–C(26)	117.3(3)	C(21)–C(22)–C(23)	117.8(2)
C(21)–C(22)–C(27)	125.3(3)	C(23)–C(22)–C(27)	116.8(2)
C(22)–C(23)–C(24)	123.6(3)	C(23)–C(24)–C(25)	115.8(3)
C(23)–C(24)–C(28)	121.8(3)	C(25)–C(24)–C(28)	122.4(3)
C(24)–C(25)–C(26)	123.8(3)	C(21)–C(26)–C(25)	117.8(2)
C(21)–C(26)–C(29)	127.6(3)	C(25)–C(26)–C(29)	114.5(2)

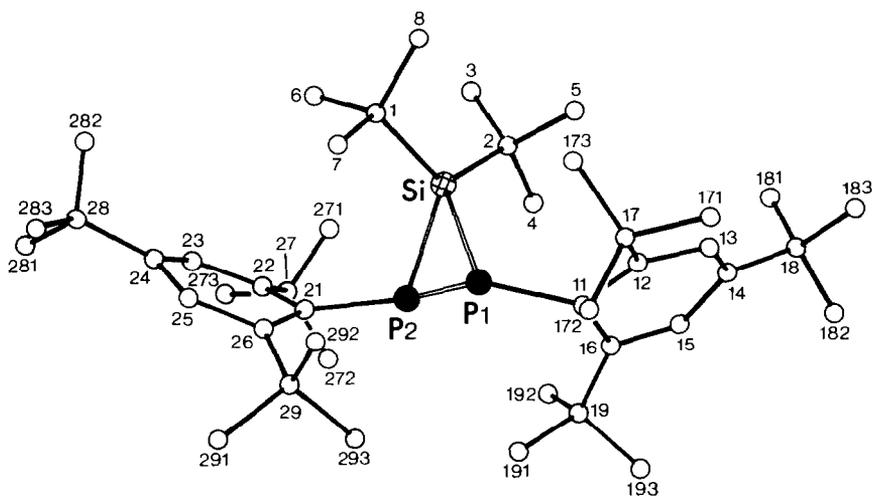


Fig. 1. Molekül von **3** im Kristall mit der Benennung der Atome.

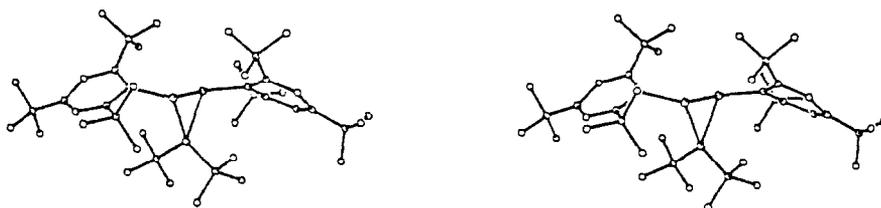


Fig. 2. Stereoabbildung von **3**.

Phenylringe und auch zu einer Auslenkung der *ortho*-*t*-Butylsubstituenten aus den Ebenen der zugehörigen Sechsringe. So liegen die Atome C(22), C(23), C(24), C(25) und C(26) in einer Ebene mit maximalen Abweichungen von 5 pm, während die Atome C(21), C(27), C(28) und C(29) um -26 bzw. $+26$ bzw. -17 bzw. $+33$ pm ausgelenkt sind. Die Ebene C(21), C(22), C(26) bildet mit der oben definierten Ebene einen Interplanarwinkel von 160.6° .

Die Atome C(12), C(13), C(14) und C(15) liegen ebenfalls mit der gleichen maximalen Auslenkung in einer Ebene. Aus dieser Ebene sind die Atome C(11) um -26 , C(17) um $+29$, C(18) um -16 und C(19) um $+40$ pm ausgelenkt. Der Interplanarwinkel ist der gleiche wie im anderen Sechsring. Die nichtebenen Sechsringe werden besonders in der Stereoabbildung **2** deutlich.

Eine ähnliche Verzerrung der Phenylringe weist auch das Bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)phosphinsäurechlorid auf [16], bei dem allerdings zwei dieser extrem sperrigen Gruppen an das selbe Phosphoratom gebunden sind.

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ (in C_6D_6): Bruker WP80; Massenspektren, Varian-MAT 212. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, Engelskirchen durch.

Nach Literaturmethoden wurden dargestellt: Bis(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)diphosphen [5], Hexa-*t*-butyltrisiliran [11].

*Umsetzung von t-Bu₂SiLi₂ mit Dichlor(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)phosphan*

Zu einer Lösung von 67 mmol Naphthalen/Lithium in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden bei -70°C 6.6 g (16.7 mmol) Di-*t*-butyldiiodsilan in 50 ml THF getropft und die resultierende rotbraune Lösung 1.5 h gerührt. In diese Lösung wurden bei der gleichen Temperatur 5.8 g (16.7 mmol) Dichlor(2,4,6-tri-*t*-butylphenyl)phosphan, gelöst in 50 ml THF, getropft, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht und weitere 18 h gerührt. Das THF wurde gegen Petrol-ether 40–60°C ausgetauscht, die ausgefallenen Lithiumsalze abfiltriert und der nach dem Abtrennen des Lösungsmittels und des Naphthalens resultierende Rückstand fraktionierend aus Petrol-ether kristallisiert. Erhalten wurden zunächst 2.0 g (43% Ausbeute) **4**, das durch den Vergleich mit der authentischen Probe identifiziert wurde. Als zweite Fraktion resultierte 1.0 g (17%, bezogen auf eingesetztes Phosphan) farbloses **3**, Fp. 193–195°C (aus Ether). ¹H-NMR: δ 0.8 (s, 9H, breit); 1.3 (s, 9H); 1.9 (s, 18H); 7.35 (s, 2H). ³¹P-NMR: δ -110.6; ¹J(P_{Si}) 36 Hz. MS: m/e = 694 (M^+ , 3% rel. Int.); 637 ($M^+ - 57$, 39), 449 (100), 393 (97). Gef.: C, 75.94; H, 10.86; P, 9.13; Si, 4.14. C₄₄H₇₆P₂Si (695.19) ber.: C, 76.03; H, 11.02; P, 8.91; Si, 4.04%.

Eine analog im gleichen molaren Verhältnis der Edukte durchgeführte Umsetzung mit Dichlor(dimesityl)silan ergab 0.49 g (10%) **4** neben einem Reaktionsgemisch, in dem massenspektrometrisch Tetramesityldisilan nachweisbar war.

*Versuchte Umsetzung von 4 mit Hexa-*t*-butyltrisiliran*

In 80 ml *n*-Hexan wurden 0.50 g (1.2 mmol) Hexa-*t*-butyltrisiliran und 1.1 g (2.0 mmol) **4** mit einer Quecksilbermitteldrucklampe 4 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Bei der Aufarbeitung konnte das Trisiliran nahezu quantitativ zurückerhalten werden.

TABELLE 3

KRISTALL- UND MESSDATEN VON **3**

Kristallgröße (mm)	0.45 × 1.15 × 0.25
Anzahl gemessener Intensitäten	7013
Anzahl beobachteter Reflexe $F > 3\sigma(F)$	6762
Anzahl der Struktur-faktoren deren Phasenbeziehungen zur Struktur-aufklärung führten	494
R_{aniso}	0.052
Summenformel	C ₄₄ H ₇₆ SiP ₂
Kristallklasse	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)
Gitterkonstanten	
a, b, c (pm)	1469.4(9), 1566.0(14), 1101.6(5)
α, β, γ (°)	116.19(5), 83.81(4), 96.92(6)
(Standardabweichungen)	
Moleküle/Elementarzelle	2
d_{ber} (g cm ⁻³)	1.024

Ein ähnlicher Versuch, bei dem die Edukte 24 h in siedendem Toluol erhitzt wurden, führte ebenfalls zu keiner nachweisbaren Reaktion.

Experimentelles zur Röntgenstrukturanalyse von 3 [17,18]

Die Verbindung lag in Form farbloser, transparenter Kristalle vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Messung der Intensitäten: ω -scan, Mo- K_{α} , 1° Scanbreite, $2\theta_{\max}$ 55° . Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL 83 auf einer Eclipse S/250. Durch direkte Methoden liess sich die Vorzeichen der in Tab. 3 angegebenen Anzahl der Strukturparameter und damit die Atompositionen der Moleküle festlegen. Die Verfeinerungen der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte zu dem aufgeführten *R*-Wert (H-Atome isotrop). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem *U* bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Weidenbruch und K. Kramer, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 159.
- 2 M. Baudler und H. Jongebloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 458 (1979) 9.
- 3 Übersichten: M. Baudler, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 492; M. Baudler, *Z. Chem.*, 24 (1984) 352.
- 4 K.F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 468 (1980) 202.
- 5 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4587.
- 6 A.H. Cowley, J.E. Kilduff, T.H. Newman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5820; G. Bertrand, C. Couret, J. Escudie, S. Majid und J.-P. Majoral, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3567.
- 7 R. West, M.J. Fink und J. Michl, *Science*, 214 (1981) 1343.
- 8 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1150.
- 9 R. Appel und M. Immenkeppel, VII. International Symposium on Organosilicon Chemistry, Kyoto (Japan) 1984; *Abstracts of Papers*, p. 21.
- 10 C.N. Smit, F.M. Lock und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 3011.
- 11 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 12 S. Masamune, S. Murakami und H. Tobita, *Organometallics*, 2 (1983) 1464; M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.-L. Thom, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1695.
- 13 A. Schäfer, M. Weidenbruch und S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 305.
- 14 G. Fritz, K.D. Hoppe, W. Hönle, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 63.
- 15 S. Mujica, Dissertation, Stuttgart (1984).
- 16 M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 339.
- 17 G.M. Sheldrick (1983) SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. of Göttingen (W.-Germany).
- 18 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51450, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.