

*Journal of Organometallic Chemistry*, 409 (1991) 119–129  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21607

## Die Molekül- und Kristallstruktur des Triphenylsilanols

H. Puff \*, K. Braun und H. Reuter

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1,  
 W-5300 Bonn (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. November 1990)

### Abstract

Single crystals of triphenylsilanol have been grown from toluene solution and the molecular and crystal structure determined by low temperature X-ray diffraction.  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  (No. 2) with  $a = 1513.1(4)$ ,  $b = 1972.4(5)$ ,  $c = 2310.7(5)$  pm,  $\alpha = 108.34(2)$ ,  $\beta = 103.30(2)$ ,  $\gamma = 101.26(2)^\circ$ ,  $V = 6.097 \text{ nm}^3$  and  $Z = 16$ . The structure was solved by direct methods and refined by block-matrix least-squares methods to a final  $R_w$ -value of 0.080 ( $R = 0.079$ ) for 9079 reflections and 1431 parameters. The crystal structure consists of eight nearly tetrahedral  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  molecules which are connected by  $-\text{OH} \cdots \text{O}-$  hydrogen bridges to two tetrameric building units. Inside these units the four silicon atoms are arranged in form of a flat tetrahedron. The crystal data of the isotypic triphenylgermanol are mentioned.

### Zusammenfassung

Einkristalle des Triphenylsilanols wurden aus Toluol-Lösung gezüchtet und die Molekül- und Kristallstruktur durch Röntgenbeugung bei Tieftemperatur bestimmt.  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit  $a = 1513.1(4)$ ,  $b = 1972.4(5)$ ,  $c = 2310.7(5)$  pm,  $\alpha = 108.34(2)$ ,  $\beta = 103.30(2)$ ,  $\gamma = 101.26(2)^\circ$ ,  $V = 6.097 \text{ nm}^3$  und  $Z = 16$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit block-diagonal least-squares Verfahren bis zu einem  $R_w$ -Wert von 0.080 ( $R = 0.079$ ) mit 9079 Reflexen und 1431 Parametern verfeinert. Die Kristallstruktur besteht aus acht nahezu tetraedrischen  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ -Molekülen, die über  $-\text{OH} \cdots \text{O}-$  Wasserstoffbrücken zu zwei tetrameren Baueinheiten verknüpft werden. Innerhalb dieser Baueinheiten sind die vier Siliciumatome in Form eines flachen Tetraeders angeordnet. Die Kristalldaten des isotypen Triphenylgermanols werden vorgestellt.

### Einleitung

Von allen Elementen M der IV. Hauptgruppe des Periodensystems sind mehr oder weniger viele Vertreter des Typs  $\text{R}_3\text{MOH}$  bekannt. Mit den sich vom Kohlenstoff bis hin zum Blei ändernden Eigenschaften des Zentralatoms M (Atomradius, Elektronegativität, Stabilität der Oxidationsstufe +IV, usw.) sollten sich, gleiche organische Reste R vorausgesetzt, deutliche Änderungen in den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen bemerkbar machen. Dies zu

überprüfen, erweist sich jedoch als äußerst schwierig, da offensichtlich nur für wenige organische Reste die vollständige Reihe dieser Verbindungen existiert.

In diesem Zusammenhang bildet der Phenylrest  $R = \text{Ph}$  eine Ausnahme, da nicht nur alle Vertreter der Verbindungsklasse  $\text{Ph}_3\text{MOH}$  in der Literatur beschrieben sind ([1] für  $M = \text{C}$ , [2] für  $M = \text{Si}$ , [3] für  $M = \text{Ge}$ , [4] für  $M = \text{Sn}$ , [5] für  $M = \text{Pb}$ ), sondern auch die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen bereits genauer untersucht wurden. Demgegenüber liegen jedoch über die Strukturen dieser Verbindungen nur beim Triphenylzinn-hydroxid [6] und Triphenylblei-hydroxid [6] gesicherte Informationen vor.

Da wir uns seit langem mit den Reaktionen der verschiedenen Organosilicium-, -germanium-, -zinn-, und -bleihalogenide  $\text{R}_{4-n}\text{MHal}_n$  beschäftigen, lag es nahe auch die Kristall- und Molekülstruktur der Hydrolyseprodukte der Triphenylhalogensilane und -germane zu untersuchen. Wir berichten im folgenden über die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Triphenylsilanols, dessen Struktur wir vollständig aufklären konnten, und über unsere Beobachtungen am Triphenylgermanol, das sich als Isotyp zur Siliciumverbindung herausstellte.

## Kristallzüchtung

Gut ausgebildete Kristalle des Triphenylsilanols konnten durch mehrmaliges Umkristallisieren der kommerziell erhältlichen Verbindung (EGA-Chemie) aus siedendem Toluol gewonnen werden. Die Kristalle sind farblos, klar durchscheinend und an der Luft längere Zeit ohne sichtbare Zersetzungerscheinungen haltbar.

## Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein geeigneter Einkristall mit den ungefähren Abmessungen  $0.4 \times 0.5 \times 0.6$  mm in eine Schutzschicht aus einem handelsüblichen Sekundenkleber auf Cyanacrylat-Basis eingebettet und auf der Spitze eines Markröhrchens aufgeklebt. Unter Kühlung in einem Stickstoffstrom von  $-75^\circ\text{C}$  konnten so die Metrik bestimmt und ein vollständiger Datensatz ohne größere Zersetzung des Kristalls aufgenommen werden.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Sammlung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem automatischen Enraf-Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator. Hierbei wurden folgende Kristalldaten beobachtet:  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ :  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{OSi}$ ,  $M = 276.41$  g/mol; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2 [7]),  $a = 1513.1(4)$ ,  $b = 1972.4(5)$ ,  $c = 2310.7(5)$  pm,  $\alpha = 108.34(2)$ ,  $\beta = 103.30(2)$ ,  $\gamma = 101.26(2)^\circ$ ,  $V = 6.097$  nm<sup>3</sup>;  $Z = 16$ ;  $d_{\text{röntg}} = 1.205$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 1.09$  cm<sup>-1</sup>.

Bei der Datensammlung wurden die Intensitäten von 15575 Gitterpunkte in den Oktanten  $hkl$ ,  $hk\bar{l}$ ,  $\bar{h}kl$  und  $\bar{h}\bar{k}l$  bis zu  $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$  vermessen und dabei 12146 Reflexe beobachtet. Nach dem Mitteln über die symmetrieäquivalenten Reflexe ( $R_m = 0.034$ ) und Unterdrückung der Reflexe mit  $F_o \leq 2[\sigma(F_o)]$  verblieb ein aus 9079 Reflexen bestehender Datensatz. Die beobachteten Intensitäten wurden konventionell bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Die Intensität und Orientierung zweier Reflexe wurde jede Stunde, die der Kristall der Röntgenstrahlung ausgesetzt war, bzw. alle 200 Reflexe kontrolliert. Diese Stan-

Tabelle 1

Koordinaten und isotrope ( $U$ ) bzw. äquivalente isotrope ( $U_{\text{eq}}$ ) Auslenkungsparameter ( $10^{-2} \text{ nm}^2$ ) der Atome der asymmetrischen Einheit des Triphenylsilanols mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}^a$	$U$
Si(1)	0.47483(11)	0.15116(10)	0.41379(8)	0.037(1)	
O(1)	0.4465(3)	0.1543(2)	0.3417(2)	0.046(2)	
C(110)	0.5158(4)	0.0669(3)	0.4065(3)	0.043(3)	
C(111)	0.5752(6)	0.0605(5)	0.4581(4)	0.077(4)	
C(112)	0.5985(7)	-0.0064(6)	0.4529(5)	0.098(5)	
C(113)	0.5663(6)	-0.0656(5)	0.3960(5)	0.079(5)	
C(114)	0.5073(7)	-0.0598(5)	0.3429(5)	0.087(5)	
C(115)	0.4837(6)	0.0060(4)	0.3486(4)	0.070(4)	
C(120)	0.3663(4)	0.1414(3)	0.4401(3)	0.039(3)	
C(121)	0.3494(5)	0.2002(4)	0.4829(3)	0.066(4)	
C(122)	0.2678(5)	0.1895(5)	0.5019(4)	0.069(4)	
C(123)	0.2037(5)	0.1211(5)	0.4785(4)	0.065(4)	
C(124)	0.2189(5)	0.0621(4)	0.4361(4)	0.068(4)	
C(125)	0.2995(5)	0.0711(4)	0.4158(3)	0.055(3)	
C(130)	0.5677(4)	0.2396(3)	0.4697(3)	0.039(3)	
C(131)	0.6071(4)	0.2914(4)	0.4460(3)	0.048(3)	
C(132)	0.6768(5)	0.3584(4)	0.4872(4)	0.057(4)	
C(133)	0.7072(5)	0.3745(4)	0.5522(3)	0.059(4)	
C(134)	0.6692(5)	0.3245(4)	0.5763(3)	0.065(4)	
C(135)	0.5995(5)	0.2576(4)	0.5362(3)	0.056(3)	
Si(2)	0.58610(12)	0.14148(10)	0.21549(8)	0.046(1)	
O(2)	0.4877(3)	0.1161(3)	0.2323(2)	0.058(2)	
C(210)	0.5510(5)	0.1342(4)	0.1298(3)	0.055(3)	
C(211)	0.6069(5)	0.1748(4)	0.1068(3)	0.054(3)	
C(212)	0.5826(6)	0.1702(4)	0.0444(4)	0.068(4)	
C(213)	0.4976(7)	0.1207(7)	0.0020(4)	0.116(7)	
C(214)	0.4389(9)	0.0849(10)	0.0243(5)	0.230(11)	
C(215)	0.4630(8)	0.0920(8)	0.0880(5)	0.164(8)	
C(220)	0.6524(4)	0.2379(4)	0.2709(3)	0.043(3)	
C(221)	0.7435(5)	0.2561(4)	0.3156(3)	0.061(3)	
C(222)	0.7925(5)	0.3308(5)	0.3554(4)	0.073(4)	
C(223)	0.7548(6)	0.3861(5)	0.3512(4)	0.074(4)	
C(224)	0.6648(7)	0.3708(5)	0.3102(4)	0.085(5)	
C(225)	0.6156(6)	0.2966(5)	0.2699(5)	0.071(4)	
C(230)	0.6582(5)	0.0786(4)	0.2272(3)	0.052(3)	
C(231)	0.6531(6)	0.0426(6)	0.2690(4)	0.085(5)	
C(232)	0.7122(7)	0.0011(5)	0.2837(4)	0.093(5)	
C(233)	0.7749(9)	-0.0099(6)	0.2539(7)	0.133(8)	
C(234)	0.8117(10)	0.0443(8)	0.2316(7)		0.156(5)
C(235)	0.7297(13)	0.0702(9)	0.2021(8)		0.196(6)
Si(3)	0.22326(11)	0.22106(9)	0.26733(8)	0.038(1)	
O(3)	0.2846(3)	0.1616(2)	0.2736(2)	0.046(2)	
C(310)	0.1216(4)	0.2049(4)	0.2986(3)	0.047(3)	
C(311)	0.0568(5)	0.2455(4)	0.2960(3)	0.063(4)	
C(312)	-0.0186(5)	0.2372(5)	0.3212(4)	0.075(4)	
C(313)	-0.0278(6)	0.1882(6)	0.3501(4)	0.081(5)	
C(314)	0.0374(7)	0.1510(6)	0.3584(5)	0.099(6)	
C(315)	0.1131(6)	0.1600(5)	0.3319(4)	0.080(5)	
C(320)	0.1809(5)	0.2112(4)	0.1822(3)	0.048(3)	
C(321)	0.0837(5)	0.1834(5)	0.1464(4)	0.074(5)	
C(322)	0.0558(6)	0.1810(5)	0.0824(4)	0.082(4)	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$	U
C(323)	0.1242(8)	0.2078(5)	0.0589(4)	0.082(5)	
C(324)	0.2156(8)	0.2306(7)	0.0908(4)	0.130(6)	
C(325)	0.2434(6)	0.2324(6)	0.1536(4)	0.108(6)	
C(330)	0.3044(4)	0.3178(4)	0.3159(3)	0.042(3)	
C(331)	0.2743(5)	0.3788(4)	0.3114(3)	0.056(3)	
C(332)	0.3297(5)	0.4523(4)	0.3482(4)	0.066(4)	
C(333)	0.4182(6)	0.4641(5)	0.3907(4)	0.073(4)	
C(334)	0.4483(6)	0.4042(5)	0.3964(4)	0.085(4)	
C(335)	0.3929(5)	0.3327(4)	0.3597(4)	0.072(4)	
Si(4)	0.23437(12)	-0.04026(10)	0.13387(8)	0.042(1)	
O(4)	0.3022(3)	0.0416(2)	0.1880(2)	0.052(2)	
C(410)	0.2001(4)	-0.0363(4)	0.0521(3)	0.044(3)	
C(411)	0.2294(6)	-0.0774(4)	0.0036(3)	0.069(4)	
C(412)	0.2024(8)	-0.0724(6)	-0.0569(4)	0.094(6)	
C(413)	0.1497(7)	-0.0276(5)	-0.0685(4)	0.083(4)	
C(414)	0.1207(6)	0.0154(5)	-0.0205(4)	0.090(5)	
C(415)	0.1454(6)	0.0091(5)	0.0401(4)	0.072(4)	
C(420)	0.1269(4)	-0.0614(4)	0.1583(3)	0.044(3)	
C(421)	0.0407(5)	-0.1038(6)	0.1159(4)	0.093(5)	
C(422)	-0.0386(6)	-0.1221(6)	0.1339(4)	0.095(6)	
C(423)	-0.0347(6)	-0.0968(5)	0.1953(5)	0.086(5)	
C(424)	0.0487(8)	-0.0491(8)	0.2396(5)	0.153(8)	
C(425)	0.1299(7)	-0.0303(6)	0.2214(4)	0.114(6)	
C(430)	0.2986(5)	-0.1123(4)	0.1311(3)	0.044(3)	
C(431)	0.3973(5)	-0.0922(4)	0.1504(3)	0.058(3)	
C(432)	0.4451(6)	-0.1454(6)	0.1425(4)	0.076(5)	
C(433)	0.3942(8)	-0.2209(6)	0.1160(4)	0.086(6)	
C(434)	0.2963(8)	-0.2426(4)	0.0980(3)	0.076(4)	
C(435)	0.2495(6)	-0.1876(4)	0.1065(3)	0.063(4)	
Si(5)	0.72761(12)	0.72649(9)	0.24807(8)	0.038(1)	
O(5)	0.7680(3)	0.6565(2)	0.2518(2)	0.049(2)	
C(510)	0.6154(4)	0.7172(3)	0.2690(3)	0.040(3)	
C(511)	0.5401(5)	0.7361(4)	0.2385(3)	0.058(3)	
C(512)	0.4568(5)	0.7327(5)	0.2570(4)	0.070(4)	
C(513)	0.4502(5)	0.7090(4)	0.3052(3)	0.064(4)	
C(514)	0.5241(6)	0.6879(5)	0.3359(4)	0.075(4)	
C(515)	0.6062(5)	0.6919(4)	0.3176(3)	0.065(4)	
C(520)	0.7070(4)	0.7275(4)	0.1659(3)	0.047(3)	
C(521)	0.6951(6)	0.7924(5)	0.1556(4)	0.075(5)	
C(522)	0.6725(7)	0.7944(7)	0.0945(5)	0.098(7)	
C(523)	0.6642(6)	0.7312(8)	0.0423(5)	0.096(7)	
C(524)	0.6776(7)	0.6689(7)	0.0514(4)	0.100(6)	
C(525)	0.6976(6)	0.6656(5)	0.1128(3)	0.075(4)	
C(530)	0.8193(4)	0.8136(3)	0.3089(3)	0.040(3)	
C(531)	0.7957(5)	0.8676(3)	0.3531(3)	0.053(3)	
C(532)	0.8653(6)	0.9320(4)	0.3972(4)	0.066(4)	
C(533)	0.9577(6)	0.9412(4)	0.3985(4)	0.067(4)	
C(534)	0.9827(5)	0.8880(4)	0.3567(4)	0.076(4)	
C(535)	0.9140(5)	0.8242(4)	0.3128(3)	0.059(4)	
Si(6)	0.95109(12)	0.64072(9)	0.40479(7)	0.037(1)	
O(6)	0.9146(3)	0.6438(2)	0.3328(2)	0.048(2)	
C(610)	0.8449(4)	0.6258(3)	0.4313(3)	0.038(3)	
C(611)	0.8503(5)	0.6562(4)	0.4969(3)	0.055(4)	
C(612)	0.7703(6)	0.6410(4)	0.5165(4)	0.065(4)	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$	U
C(613)	0.6836(5)	0.5967(4)	0.4720(4)	0.059(4)	
C(614)	0.6769(5)	0.5687(4)	0.4088(4)	0.063(4)	
C(615)	0.7557(5)	0.5821(4)	0.3883(3)	0.051(3)	
C(620)	1.0055(4)	0.5630(3)	0.3977(3)	0.040(3)	
C(621)	1.0444(4)	0.5481(4)	0.4529(3)	0.045(3)	
C(622)	1.0874(4)	0.4919(4)	0.4499(3)	0.045(3)	
C(623)	1.0942(5)	0.4488(4)	0.3913(3)	0.052(3)	
C(624)	1.0569(5)	0.4622(4)	0.3360(3)	0.057(4)	
C(625)	1.0132(5)	0.5191(4)	0.3397(3)	0.052(3)	
C(630)	1.0395(4)	0.7310(3)	0.4616(3)	0.040(3)	
C(631)	1.1310(5)	0.7371(4)	0.4963(3)	0.050(3)	
C(632)	1.1958(5)	0.8058(4)	0.5371(3)	0.054(3)	
C(633)	1.1702(6)	0.8705(4)	0.5434(4)	0.067(4)	
C(634)	1.0766(6)	0.8663(4)	0.5095(4)	0.084(4)	
C(635)	1.0143(5)	0.7961(4)	0.4693(3)	0.065(4)	
Si(7)	1.05836(12)	0.62840(10)	0.20324(8)	0.044(1)	
O(7)	0.9656(3)	0.6091(3)	0.2272(2)	0.054(2)	
C(710)	1.1165(4)	0.5536(4)	0.1987(3)	0.047(3)	
C(711)	1.0639(5)	0.4785(4)	0.1785(3)	0.055(3)	
C(712)	1.1067(6)	0.4215(5)	0.1726(3)	0.072(4)	
C(713)	1.2057(7)	0.4396(6)	0.1852(4)	0.081(5)	
C(714)	1.2585(6)	0.5123(5)	0.2054(4)	0.073(5)	
C(715)	1.2166(5)	0.5683(5)	0.2118(3)	0.064(4)	
C(720)	1.1400(4)	0.7197(4)	0.2632(3)	0.048(3)	
C(721)	1.1565(5)	0.7385(5)	0.3281(3)	0.069(4)	
C(722)	1.2193(6)	0.8064(5)	0.3727(3)	0.074(4)	
C(723)	1.2681(6)	0.8555(4)	0.3525(4)	0.069(4)	
C(724)	1.2542(8)	0.8382(5)	0.2896(4)	0.106(5)	
C(725)	1.1894(7)	0.7705(5)	0.2443(4)	0.094(5)	
C(730)	1.0182(4)	0.6334(4)	0.1230(3)	0.047(3)	
C(731)	1.0522(6)	0.6008(5)	0.0736(3)	0.083(5)	
C(732)	1.0234(7)	0.6099(6)	0.0142(4)	0.094(5)	
C(733)	0.9579(6)	0.6459(5)	0.0036(4)	0.074(4)	
C(734)	0.9211(8)	0.6774(6)	0.0510(5)	0.105(6)	
C(735)	0.9512(7)	0.6698(5)	0.1102(4)	0.088(5)	
Si(8)	0.71268(12)	0.45123(10)	0.12286(8)	0.043(1)	
O(8)	0.7846(3)	0.5336(2)	0.1714(2)	0.055(2)	
C(811)	0.8096(5)	0.3765(4)	0.1898(3)	0.056(3)	
C(812)	0.8584(5)	0.3262(5)	0.1981(4)	0.071(4)	
C(813)	0.8781(6)	0.2795(5)	0.1457(4)	0.077(4)	
C(814)	0.8483(6)	0.2854(5)	0.0873(4)	0.080(5)	
C(815)	0.7993(5)	0.3360(4)	0.0791(3)	0.062(4)	
C(820)	0.6075(4)	0.4343(4)	0.1513(3)	0.045(3)	
C(821)	0.5485(5)	0.3605(4)	0.1300(3)	0.052(4)	
C(822)	0.4709(5)	0.3448(5)	0.1515(4)	0.067(4)	
C(823)	0.4522(5)	0.4013(5)	0.1957(4)	0.072(4)	
C(824)	0.5098(5)	0.4749(5)	0.2168(4)	0.076(4)	
C(825)	0.5856(5)	0.4901(4)	0.1942(3)	0.062(4)	
C(830)	0.6778(5)	0.4489(4)	0.0397(3)	0.051(3)	
C(831)	0.7480(5)	0.4762(4)	0.0149(3)	0.066(3)	
C(832)	0.7264(6)	0.4769(5)	-0.0459(4)	0.077(4)	
C(833)	0.6312(7)	0.4485(5)	-0.0847(4)	0.090(5)	
C(834)	0.5635(7)	0.4201(6)	-0.0620(4)	0.094(5)	
C(835)	0.5849(6)	0.4210(5)	-0.0003(4)	0.077(4)	

$$^a \text{Äquivalente isotrope Auslenkungsparameter } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j).$$

dardreflexe zeigten weder eine Zersetzung noch eine Deorientierung des Kristalls während der fast zweiwöchigen Messung an.

Die Struktur wurde mit den Direkten Methoden des Programms SHELXS-86 [8] soweit gelöst, daß anschließend das Strukturmodell im Hinblick auf die noch fehlenden Kohlenstoffatome mit dem Programm SHELXL-76 [9] über least-squares Verfeinerungen und Differenzfouriersynthesen vervollständigt werden konnte.

Das hier vorgestellte Strukturmodell, bei dem bis auf zwei Kohlenstoffatome alle Atome anisotrop verfeinert wurden, wurde mit den block-diagonal least-squares Methoden des Programms SHELXL-400 [10] bis zu einem  $R_w$ -Wert von 0.080 bzw.  $R$ -Wert von 0.079 verfeinert. Bei den beiden Kohlenstoffatomen C(234) und C(235) führte die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern zu deutlich schlechteren Bindungsabständen und -winkeln, als im isotropen Fall. Bei allen Rechnungen wurde die Funktion  $R_f = \sum w (|F_o| - |F_c|)^2$  minimiert, den  $R$ -Werten lag die Formel  $R_w = \sum \sqrt{w} \| |F_o| - |F_c| \| / \sum \sqrt{w} |F_o|$  mit  $w = 2.4065 / [\sigma^2(F_o) + 0.00085 F_o^2]$  bzw.  $R = \sum \| |F_o| - |F_c| \| / |F_o|$  zugrunde. Den insgesamt 1431 verfeinerten Parametern standen dabei 9079 Reflexe gegenüber, so daß das Verhältnis Daten zu Parametern 6.34 beträgt. Die bei der abschließenden Differenzfouriersynthese beobachteten Restelektronendichten  $\Delta E \leq 0.929 \cdot 10^3 \text{ e/nm}^3$  konnten in den meisten Fällen den Wasserstoffatomen der Phenylreste zugeordnet werden, jedoch war es programmtechnisch nicht möglich, diese in das Strukturmodell mit einzuarbeiten.

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) innerhalb der acht kristallographisch unabhängigen Triphenylsilanol-Moleküle

Abstände	n							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Si(n)–O(n)	164.6(5)	164.7(5)	165.1(5)	164.8(4)	163.3(5)	165.2(5)	164.5(5)	163.7(4)
Si(n)–C(n10)	185.7(7)	187.8(7)	185.9(8)	187.1(7)	186.1(7)	185.0(7)	184.9(8)	186.3(7)
Si(n)–C(n20)	187.4(7)	184.3(6)	185.7(7)	185.5(7)	185.9(8)	185.9(8)	186.0(7)	186.8(7)
Si(n)–C(n30)	186.4(5)	184.7(8)	187.3(6)	186.6(8)	187.1(5)	186.4(5)	185.4(7)	185.5(8)
C(n10)–C(n11)	137.6(11)	136.1(11)	138.5(11)	138.0(11)	137.6(10)	142.1(9)	140.7(10)	140.7(11)
C(n11)–C(n12)	140.7(16)	137.2(11)	140.0(13)	140.6(13)	141.7(11)	139.9(12)	138.8(13)	138.0(13)
C(n12)–C(n13)	136.0(13)	137.7(11)	134.1(16)	134.6(17)	135.3(13)	138.1(9)	140.8(14)	140.5(13)
C(n13)–C(n14)	139.3(15)	132.3(21)	135.3(16)	138.7(14)	139.0(13)	136.0(11)	136.8(14)	137.2(15)
C(n14)–C(n15)	138.7(13)	138.5(17)	142.4(15)	141.5(14)	139.8(13)	139.0(11)	136.3(14)	138.7(14)
C(n15)–C(n10)	138.9(9)	136.8(11)	135.1(14)	138.1(12)	138.9(12)	139.4(7)	142.5(10)	138.0(10)
C(n20)–C(n21)	137.8(10)	141.8(9)	141.1(9)	135.4(8)	141.0(13)	142.0(10)	137.5(10)	141.3(9)
C(n21)–C(n22)	140.2(12)	140.5(10)	142.4(12)	137.7(13)	139.0(16)	138.2(11)	139.4(9)	139.5(12)
C(n22)–C(n23)	135.8(11)	134.4(14)	136.9(15)	133.1(14)	139.7(16)	139.2(10)	136.5(13)	137.9(12)
C(n23)–C(n24)	136.2(12)	138.2(13)	131.9(14)	136.5(12)	135.5(21)	140.0(11)	133.9(13)	140.4(13)
C(n24)–C(n25)	140.4(12)	140.0(10)	140.0(14)	140.6(17)	140.5(14)	139.9(11)	140.6(10)	138.5(12)
C(n25)–C(n20)	140.1(8)	138.4(14)	134.7(13)	137.8(11)	138.8(10)	139.4(9)	137.3(13)	138.1(10)
C(n30)–C(n31)	140.1(11)	137.4(14)	139.2(11)	139.2(10)	139.3(10)	139.1(9)	138.5(11)	141.4(12)
C(n31)–C(n32)	140.2(8)	138.1(16)	139.5(9)	137.7(14)	138.9(8)	139.1(8)	141.8(13)	137.1(12)
C(n32)–C(n33)	137.7(11)	130.5(19)	139.3(11)	139.6(14)	136.6(13)	138.1(12)	134.9(16)	140.2(12)
C(n33)–C(n34)	137.3(13)	140.2(23)	137.9(14)	138.2(16)	136.4(12)	142.3(12)	137.3(15)	135.8(16)
C(n34)–C(n35)	139.6(8)	153.1(26)	136.8(10)	139.4(14)	137.7(8)	139.5(9)	140.4(16)	138.2(13)
C(n35)–C(n30)	140.3(9)	135.3(22)	139.2(9)	138.8(10)	138.5(10)	138.0(11)	138.2(13)	138.3(9)

Tabelle 3

Bindungswinkel (°) innerhalb der acht kristallographisch unabhängigen Triphenylsilanol-Moleküle

Winkel	n							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O(n)-Si(n)-C(n10)	106.8(3)	107.3(3)	110.3(3)	110.8(3)	109.2(3)	106.4(3)	108.6(3)	106.6(3)
O(n)-Si(n)-C(n20)	108.9(3)	108.9(3)	109.8(3)	105.7(3)	109.6(3)	108.1(3)	107.6(3)	107.7(3)
O(n)-Si(n)-C(n30)	108.2(3)	108.5(3)	108.0(3)	110.4(3)	107.0(3)	110.0(3)	109.0(3)	109.5(3)
C(n10)-Si(n)-C(n20)	109.4(3)	111.4(3)	110.6(3)	109.8(3)	110.6(3)	112.2(3)	110.7(3)	109.9(3)
C(n20)-Si(n)-C(n30)	113.2(3)	111.4(3)	109.5(3)	108.0(3)	109.4(3)	109.7(3)	110.1(3)	111.4(3)
C(n30)-Si(n)-C(n10)	110.3(3)	109.3(3)	108.6(3)	112.1(3)	111.0(3)	110.3(3)	110.8(3)	111.5(3)
C(n10)-C(n11)-C(n12)	121.1(8)	123.9(7)	123.2(8)	119.3(8)	121.8(7)	121.1(6)	122.2(9)	121.4(7)
C(n11)-C(n12)-C(n13)	121.0(10)	118.5(8)	118.4(8)	121.6(8)	119.3(7)	120.5(7)	118.6(9)	119.8(8)
C(n12)-C(n13)-C(n14)	118.8(10)	118.6(9)	121.0(9)	120.6(8)	120.3(8)	119.1(8)	120.2(10)	118.7(9)
C(n13)-C(n14)-C(n15)	119.9(9)	122.1(13)	119.5(10)	118.2(9)	120.1(7)	121.6(7)	121.1(9)	121.3(8)
C(n14)-C(n15)-C(n10)	122.0(8)	120.8(12)	121.6(9)	121.2(8)	120.7(7)	121.7(6)	121.4(8)	121.1(7)
C(n15)-C(n10)-C(n11)	117.2(7)	115.5(7)	116.0(7)	119.2(8)	117.8(7)	116.2(6)	116.4(7)	117.7(6)
C(n20)-C(n21)-C(n22)	120.8(7)	120.2(7)	118.6(8)	123.3(7)	121.7(9)	122.0(6)	121.7(7)	121.0(7)
C(n21)-C(n22)-C(n23)	120.7(8)	120.8(8)	118.6(8)	121.0(9)	119.0(11)	119.5(6)	120.1(7)	120.2(8)
C(n22)-C(n23)-C(n24)	119.6(8)	121.0(9)	123.1(8)	118.1(10)	120.1(9)	120.0(7)	119.4(8)	119.3(8)
C(n23)-C(n24)-C(n25)	121.0(8)	118.6(9)	118.3(10)	121.1(9)	121.3(10)	120.1(6)	120.8(9)	120.0(8)
C(n24)-C(n25)-C(n20)	119.7(7)	122.6(8)	122.8(9)	120.3(9)	120.2(9)	121.1(6)	121.1(8)	121.8(8)
C(n25)-C(n20)-C(n21)	118.2(6)	116.7(7)	118.4(7)	116.0(7)	117.7(7)	117.4(6)	116.9(7)	117.7(6)
C(n30)-C(n31)-C(n32)	121.2(6)	124.7(9)	122.4(7)	121.1(8)	120.3(7)	122.8(7)	120.3(8)	122.4(8)
C(n31)-C(n32)-C(n33)	120.1(7)	119.9(10)	118.2(8)	119.7(9)	119.8(7)	119.8(7)	120.6(8)	118.3(8)
C(n32)-C(n33)-C(n34)	119.5(7)	118.5(13)	120.1(8)	120.5(10)	120.9(8)	119.6(8)	120.6(8)	119.8(8)
C(n33)-C(n34)-C(n35)	121.4(7)	108.1(14)	120.7(8)	118.7(9)	119.5(7)	118.3(8)	118.7(10)	121.8(9)
C(n34)-C(n35)-C(n30)	120.3(6)	122.6(14)	121.6(8)	121.7(8)	121.4(7)	122.7(7)	122.5(9)	120.2(8)
C(n35)-C(n30)-C(n31)	117.6(6)	112.6(11)	117.1(7)	118.2(7)	118.0(6)	117.5(6)	117.2(7)	117.4(7)

Die in den abschließenden Verfeinerungszyklen erhaltenen Koordinaten und isotropen bzw. äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Atome der asymmetrischen Einheit sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die sich hieraus ableitenden Bindungsabstände und -winkel wurden mit dem Programm PARST [11] berechnet und sind in Tab. 2 und 3 aufgeführt. Alle Zeichnungen wurden mit dem Programm KPL0T [12] entworfen und mit dem Programm ORTEP [13] ausgeführt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55114, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

### Strukturbeschreibung

Bereits die sehr große Elementarzelle ( $V = 6.097 \text{ nm}^3$ ) deutete darauf hin, daß das Triphenylsilanol im festen Zustand eine wesentlich kompliziertere Kristallstruktur aufweisen muß, als man für ein so einfaches Molekül zunächst erwarten sollte. Aus den Volumeninkrementen für Silicium, Sauerstoff und die Phenylgruppen ergibt sich für ein einzelnes Molekül ein Volumen von  $375 \text{ nm}^3$  [14], so daß in der Elementarzelle, legt man die Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $C_1$ —Nr. 2 [7]) zugrunde, insgesamt 8

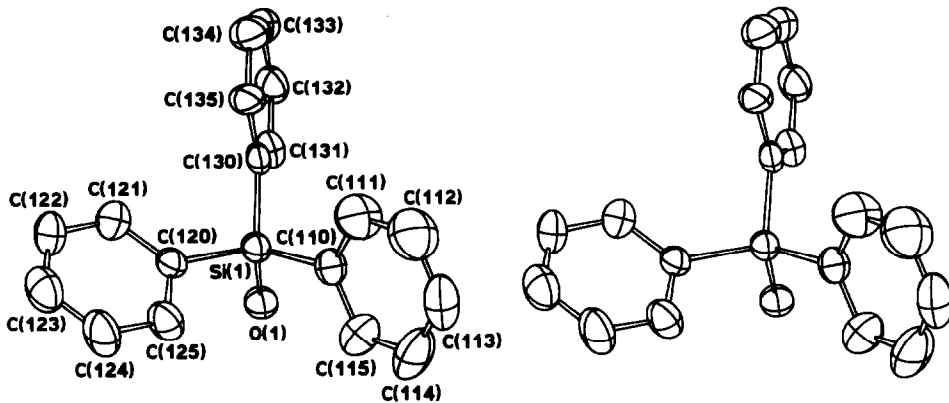


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung eines der acht kristallographisch unabhängigen Moleküle innerhalb der Kristallstruktur des Triphenylsilanols; die Schwingungsellipsoide geben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der entsprechenden Atome wieder.

kristallographisch unabhängige Triphenylsilanol-Moleküle vorkommen müssen. Dieser ungewöhnliche Befund wurde letztendlich dadurch bestätigt, daß wir die Struktur in der angegebenen Raumgruppe vollständig aufklären konnten.

Im Kristallverband sind alle acht Moleküle der asymmetrischen Einheit innerhalb der Fehlergrenzen identisch aufgebaut: die zentralen Siliciumatome sind leicht verzerrt tetraedrisch von der Hydroxylgruppe und den drei Phenylresten umgeben. Eines dieser Moleküle ist in Fig. 1 wiedergegeben. Zwar beobachtet man bei den Einzelwerten der Bindungsabstände und -winkel von Molekül zu Molekül naturgemäß mehr oder weniger große Unterschiede, im statistischen Mittel heben sich diese weitgehend experimentell bedingten Ungenauigkeiten jedoch gegenseitig auf. Von daher ist die Verzerrung bezüglich der Bindungswinkel an den Siliciumatomen nur wenig ausgeprägt: im Mittel (24 Einzelwerte) beträgt der Sauerstoff-Silicium-Kohlenstoff-Winkel  $108.5(14)^\circ$ , während der Kohlenstoff-Silicium-Kohlenstoff-Winkel mit  $110.5(12)^\circ$  etwas starker aufgeweitet ist. Beide Werte liegen jedoch noch innerhalb der Spannweite ihrer Standardabweichungen und sehr nahe am Tetraederwinkel, so daß man davon ausgehen kann, daß die unterschiedlichen sterischen und elektronischen Einflüsse der Hydroxyl-Gruppe und der Phenyl-Reste nur wenig Einfluß auf die Molekülgeometrie haben.

Die Bindungsabstände betragen im Mittel  $164.5(7)$  pm für Silicium-Sauerstoff (8 Einzelwerte) und  $186.1(9)$  pm für Silicium-Kohlenstoff (24 Einzelwerte). Während letzterer Wert auch bei anderen Phenylsilicium-Verbindungen häufig beobachtet wird, ist ersterer, vergleicht man ihn mit dem Silicium-Sauerstoff-Abstand in den Kondensationsprodukten der Triorganylsilanole, also in den Hexaorganyl-disiloxanen  $(R_3Si)_2O$ , relativ lang. Er beträgt dort bei einer linearen Sauerstoff-Brücke  $161.6$  ( $R = Ph$  [15]),  $161.3$  ( $R = Bz$  [16]) und  $161.4$  pm ( $R = Vinyl$  [17]). Erst in gewinkelten Disiloxanen nähert sich der Si-O-Abstand mit  $162.6$  ( $R = Me$  [18]) bzw.  $163.3/163.8$  pm ( $R = Ph, Ph, ^1Bu$  [19]) dem hier vorliegenden Wert an.

Innerhalb der Phenylreste finden sich bezüglich der Bindungsabstände und -winkel keine Besonderheiten: Der mittlere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand beträgt  $138.5(25)$  pm, der mittlere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Winkel  $119.9(21)^\circ$  (jeweils 144 Einzelwerte). Diese Werte liegen im Bereich dessen, was



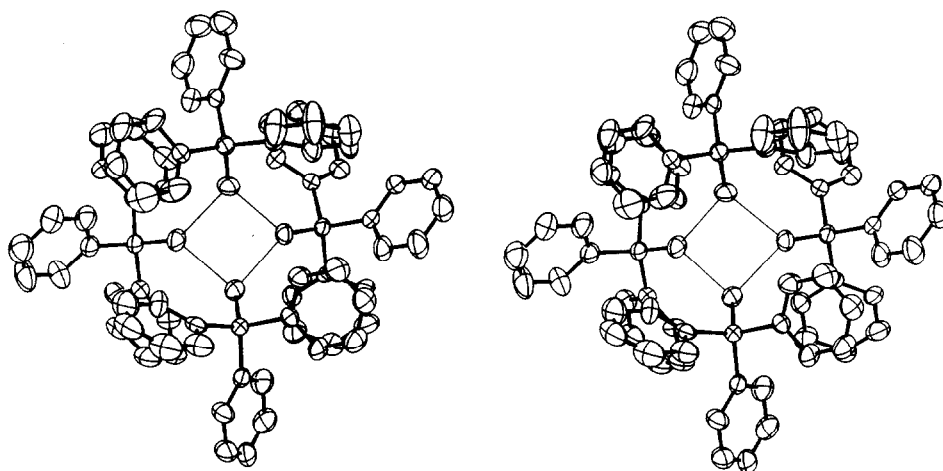


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung einer der beiden tetrameren Baueinheiten innerhalb der Kristallstruktur des Triphenylsilanols; die Schwingungsellipsoide geben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der entsprechenden Atome wieder; Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen der einzelnen Moleküle wurden durch einfache Striche angedeutet.

man für den Phenylrest erwartet und in Verbindungen wie z.B. dem Hexaphenyldisiloxan [15] auch beobachtet.

Zwar sind die acht Triphenylsilanol-Moleküle kristallographisch unabhängig, sie sind im Kristallverband jedoch nicht isoliert, sondern über  $\text{-OH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken zu zwei tetrameren Baueinheiten verbrückt, in denen die jeweils vier Siliciumatome in Form eines abgeflachten Tetraeders angeordnet sind. Eine dieser beiden tetrameren Baueinheiten ist in Fig. 2 dargestellt. Zwar konnten bei der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen nicht lokalisiert werden, doch deuten die relativ kurzen intermolekularen Sauerstoff  $\cdots$  Sauerstoff-Abstände auf die Anwesenheit vergleichsweise starker Wasserstoffbrückenbindungen hin. Im Einzelnen betragen diese Abstände:  $d[\text{O}(1) \cdots \text{O}(2)] = 265.8(6)$ ,  $d[\text{O}(1) \cdots \text{O}(3)] = 264.7(6)$ ,  $d[\text{O}(2) \cdots \text{O}(4)] = 268.4(6)$ ,  $d[\text{O}(3) \cdots \text{O}(4)] = 267.1(6)$  bzw.  $d[\text{O}(5) \cdots \text{O}(6)] = 266.3(6)$ ,  $d[\text{O}(5) \cdots \text{O}(8)] = 264.8(6)$ ,  $d[\text{O}(6) \cdots \text{O}(7)] = 265.3(7)$ ,  $d[\text{O}(7) \cdots \text{O}(8)] = 263.7(5)$  pm. Das innerhalb dieser Tetrameren bestehende Gerüst von Wasserstoffbrücken ist so zu verstehen, daß jedes Molekül mit seinem aciden Proton eine Wasserstoffbrücke zu einem Nachbarmolekül ausbildet, während gleichzeitig das Sauerstoffatom eine Bindung zu dem aciden Proton eines zweiten Moleküls eingeht.

Die Bildung von  $\text{-OH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken ist offensichtlich charakteristisch für Triorganylsilanole, sie muß jedoch nicht wie im vorliegenden Fall notwendigerweise zur Bildung von tetrameren Baueinheiten der Struktur 1 (Fig. 3) führen, sie kann auch, wie das Beispiel des Diphenylfluorenylsilanols [20] zeigt, auf der Stufe von dimeren Baueinheiten vom Strukturtyp 2 stehenbleiben. Die Tatsache, daß in diesem Fall die eine Hydroxylgruppe nur als Akzeptor, die andere nur als Donor fungieren kann, also insgesamt nur eine Wasserstoffbrücke gebildet wird, ist dabei sicherlich auf sterische Effekte zurückzuführen, da der Fluorenyl-Rest einen deutlich größeren Raum beansprucht als ein dritter Phenyl-Rest.

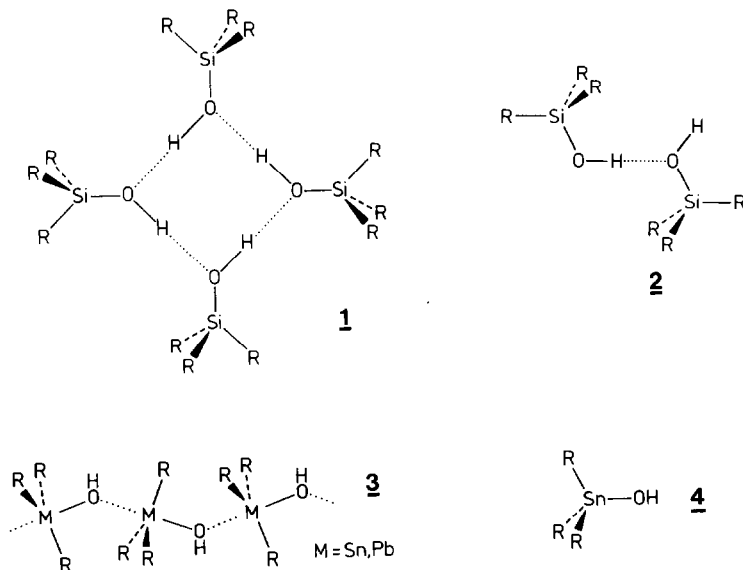


Fig. 3. Schematische Darstellung der bisher bei Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{MOH}$  mit  $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$  beobachteten Strukturtypen.

Im Gegensatz zum Triphenylsilanol beobachtet man beim Triphenylzinn- und Triphenylblei-hydroxid eine ganz andere Art der Molekül-aggregation im Festkörper. Bei diesen höheren Homologen des Kohlenstoffs und Siliciums liegen keine Wasserstoff-, sondern Sauerstoffbrücken vor, d.h. das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe bildet eine zusätzliche koordinative Bindung an das Metallatom ( $\text{M} = \text{Sn, Pb}$ ) des Nachbarmoleküls aus. Damit geht einher, daß das Zentralatom in diesen Fällen nicht mehr vierfach, tetraedrisch sondern fünffach, trigonal-bipyramidal koordiniert ist und hierdurch die polymere Struktur 3 entsteht.

Zwar beschränkt sich diese Aussage beim Blei einzig auf die Phenylverbindung, da keine weiteren Kristallstrukturen bekannt sind, jedoch liegen beim Zinn auch die Röntgenstrukturanalysen, der Triorganylzinnhydroxide  $\text{R}_3\text{SnOH}$  mit  $\text{R} = \text{Benzyl}$  [21], Cyclohexyl [22] und *m*-Trifluormethyl-phenyl [23] vor, die alle nach diesem Strukturprinzip aufgebaut sind. Abweichungen hiervon sind bei diesen Elementen offensichtlich nur dann möglich, wenn die organischen Reste, wie im Fall der Mesityl-Gruppe, sehr voluminös werden. So unterbleibt im  $\text{Mes}_3\text{SnOH}$  [24] sowohl die Ausbildung der intermolekularen  $\text{O} \cdots \text{Sn}$ -Bindung wie auch die Ausbildung einer intermolekularen  $-\text{OH} \cdots \text{O}$ -Brücke. Das Trimesitylzinnhydroxid liegt im Kristallverband daher monomer vor mit einem zentrale Zinnatom, das entsprechend Strukturtyp 4 tetraedrisch koordiniert ist.

Um zu sehen, zwischen welchen Elementen  $\text{M}$  bei den Verbindungen vom Typ  $\text{Ph}_3\text{MOH}$  der Übergang vom tetrameren Strukturtyp 1 zum polymeren Strukturtyp 3 auftritt, dehnten wir unsere Untersuchungen auch auf das Triphenylgermanol aus. Zwar gelang es uns, die Verbindung herzustellen und Einkristalle zu züchten [25], diese zersetzten sich jedoch trotz Einbettung in eine Schutzschicht und Kühlung auf  $-65^\circ\text{C}$  unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung so schnell, daß es bisher nicht möglich war, einen vollständigen Datensatz aufzunehmen. Folgende Kristalldaten

wurden beobachtet:  $\text{Ph}_3\text{GeOH}$ :  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{GeO}$ ,  $M = 320.92$  g/mol; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2 [7]),  $a = 1518.2(3)$ ,  $b = 1973.0(5)$ ,  $c = 2315.1(6)$  pm,  $\alpha = 107.77(2)$ ,  $\beta = 103.50(2)$ ,  $\gamma = 100.83(2)^\circ$ ,  $V = 6.165$  nm<sup>3</sup>;  $Z = 16$ ;  $d_{\text{röntg}} = 1.383$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 19.05$  cm<sup>-1</sup>.

Da die Metrik der Elementarzelle sehr stark derjenigen der Silicium-Verbindung ähnelt und wir mit einem unvollständigen Datensatz ( $2\theta_{\text{max}} = 24^\circ$ ) für die Germaniumatome die gleiche Atomanordnung wie im  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  fanden, kann man davon ausgehen, daß das Triphenylgermanol zur Silicium-Verbindung isotyp ist. Der Übergang vom Strukturtyp 1 zum Strukturtyp 3 findet also wahrscheinlich beim Wechsel vom Germanium zum Zinn statt.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1980, 3. Erg.-Werk, Bd. VI/7, S. 5014.
- 2 S. Pawlenko, Organo-Silicium-Verbindungen, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart York 1980, Bd. XIII/5, S. 132f.
- 3 A.G. Davies und P.J. Smith, Tin, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1982, Bd. 2, S. 573f.
- 4 H. Schumann und I. Schumann, Organotin Compounds, Part 13, in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1986, Bd. Tin-C13, S. 54f.
- 5 J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm und A.F. Trotman-Dickenson (Hrsg.), Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1973, Bd. 2, S. 125.
- 6 C. Glidewell und D.C. Liles, Acta Crystallogr., Sect. B, 34 (1978) 129.
- 7 International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 8 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1986.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.
- 10 G.M. Sheldrick, SHELX-400, Erweitert von D. Rabinovich und K. Reich, Dept. of Structural Chemistry, Weizmann Inst. of Science, Rehovot, Israel, 1976.
- 11 M. Nardelli, PARST, A System of Computing Routines for Calculating Molecular Parameters from Results of Crystal Structure Analysis, Parma, 1983; Bearbeitet von R. Hundt, Bonn, 1988.
- 12 R. Hundt, KPLLOT, Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen, Bonn, 1979.
- 13 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge 1965; Bearbeitet von R. Hundt, Bonn, 1969.
- 14 W. Schuh, Dissertation, Bonn, 1982.
- 15 C. Glidewell und D.C. Liles, Acta Crystallogr., Sect. B, 34 (1978) 124.
- 16 C. Glidewell und D.C. Liles, J. Organomet. Chem., 212 (1981) 291.
- 17 A.I. Gusev, M.Y. Antipin, D.S. Yufit, Y.T. Struchkov, V.D. Sheludyakov, V.I. Zhun und S.D. Vlasenko, Zh. Strukt. Khim., 24 (1983) 178.
- 18 M.J. Barrow, E.A.V. Ebsworth und M.M. Harding, Acta Crystallogr., Sect. B, 35 (1979) 2093.
- 19 I. Karle, J.M. Karle und C.J. Nielsen, Acta Crystallogr., Sect. C, 42 (1986) 64.
- 20 A. Rengstl und U. Schubert, Chem. Ber., 113 (1980) 278.
- 21 H. Reuter, Dissertation, Bonn, 1987.
- 22 D. Tudela, Privatmitteilung.
- 23 U. Grummisch, Dissertation, Bonn, 1987.
- 24 H. Reuter und H. Puff, J. Organomet. Chem., 379 (1989) 223.
- 25 K. Braun, Dissertation, Bonn, 1988.