

Synthese des Cyclotetrasiloxans [(Me)(C₆H₄CH₂NMe₂-2)-SiO]₄ und dessen strukturanalytische Untersuchung

Heinrich Lang *, Karin Brüning, G. Rheinwald

Lehrstuhl Anorganische Chemie, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Technische Universität Chemnitz, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Received 24 April 2001; accepted 10 May 2001

Abstract

The cyclotetrasiloxane [(Me)(C₆H₄CH₂NMe₂-2)SiO]₄ (**2**) can be synthesized by hydrolysis of the pentacoordinated silicon compounds (C₆H₄CH₂NMe₂-2)MeSiCl₂ (**1**) or (C₆H₄CH₂NMe₂-2)MeSi(OR)₂ (**3a**, R = CH₂CH=CH₂; **3b**, R = CH₂C≡CH) in quantitative yield. The solid-state structure of **2** is reported. Compound **2** crystallizes in the triclinic space group *P*-1 with the following cell parameters: *a* = 9.575(2), *b* = 15.018(3), *c* = 16.021(4) Å; α = 94.72(12), β = 90.96(2), γ = 103.75(2)°; *V* = 2228.5(9) Å³ and *Z* = 2. Due to sterical hindrance the silicon atoms in **2** are tetra-coordinated, which differs from the starting materials **1**, **3a** and **3b**, where hypervalent silicon centers exist. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Das Cyclotetrasiloxan [(Me)(C₆H₄CH₂NMe₂-2)SiO]₄ (**2**) ist durch die Hydrolyse der pentakoordinierten Siliciumverbindungen (C₆H₄CH₂NMe₂-2)MeSiCl₂ (**1**) bzw. (C₆H₄CH₂NMe₂-2)MeSi(OR)₂ (**3a**, R = CH₂CH=CH₂; **3b**, R = CH₂C≡CH) in quantitativer Ausbeute zugänglich. Das Ergebnis der Festkörperstrukturanalyse von **2** wird vorgestellt. **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit den Zellparametern: *a* = 9.575(2), *b* = 15.018(3), *c* = 16.021(4) Å; α = 94.72(2), β = 90.96(2), γ = 103.75(2)°; *V* = 2228.5(9) Å³ und *Z* = 2. Aus sterischen Gründen sind die Siliciumatome in **2** vierfach gebunden, während in den Ausgangsverbindungen **1**, **3a** und **3b** hypervalente Siliciumzentren vorliegen. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Hypervalent; Silicon; Cyclotetrasiloxane; X-Ray structure analysis

1. Einleitung

Polymere Siloxanverbindungen, die aus alternierenden Si–O-Einheiten aufgebaut sind, nehmen eine Zwischenstellung zwischen anorganischen und organischen Verbindungen, insbesondere zwischen Silikaten und organischen Polymeren, ein. Sie finden eine breite technologische Anwendung, die von elektronischen und optischen Materialien über keramische Prekursoren bis hin zu Schmiermitteln reicht [1]. Während Polysiloxane mit vierfach gebundenen Siliciumatomen eine gut untersuchte Verbindungsklasse darstellen, ist über Verbindungen dieser Art mit hypervalenten Siliciumbausteinen nur wenig bekannt [2–12].

Wir berichten hier über die Hydrolyse der pentakoordinierten Siliciumverbindungen (C₆H₄CH₂NMe₂-2)MeSiCl₂ und (C₆H₄CH₂NMe₂-2)MeSi(OR)₂ (R = CH₂CH=CH₂, CH₂C≡CH) unter Bildung des oligomeren gebauten Cyclotetrasiloxans [(Me)(C₆H₄CH₂NMe₂-2)SiO]₄.

2. Resultate und Diskussion

Bei der Reaktion von hypervalentem (C₆H₄CH₂NMe₂-2)MeSiCl₂ (**1**) [7,9] mit H₂O in Diethylether bei 25 °C bildet sich in einer stark exotherm verlaufenden Reaktion das Cyclotetrasiloxan [(Me)(C₆H₄CH₂NMe₂-2)SiO]₄ (**2**) [Scheme 1, Reaktion (i)] in quantitativer Ausbeute.

* Corresponding author. Tel.: +49-371-531-1200; fax: +49-371-531-1833.

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang).

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von **2** ist in der Hydrolyse der alkoxyfunktionalisierten Silane $(C_6H_4CH_2NMe_2-2)MeSi(OR)_2$ (**3a**, $R = CH_2CH=CH_2$; **3b**, $R = CH_2C\equiv CH$) [7,9] gegeben [Scheme 1, Reaktion (ii)]. Dabei fällt auf, daß **3b**, im Vergleich zu **3a**, spontan mit dem zugesetzten Substrat reagiert; die vollständige Hydrolyse von **3a** verlangt dagegen längere Reaktionszeiten. Während unter Verwendung von **3b** als Ausgangskomponente das tetramere Siloxan **2** — wie bereits bei der Oligokondensation von **1** beobachtet — in quantitativer Ausbeute anfällt und keiner weiteren aufwendigen Reinigungsmethode bedarf, erhält man unter Verwendung von **3a** ein äußerst viskoses, gelatineartiges Produktgemisch, aus welchem **2** durch Kristallisation in einer Ausbeute bis zu 15% abgetrennt werden kann. Dieses Resultat zeigt, daß die Bildung von **2** substituentenabhängig ist. Vermutlich entstehen bei der Hydrolyse von **3a** Gemische von ring- und kettenförmigen Kondensationsprodukten unterschiedlicher Größe und Kettenlänge [13–16].

Das tetramere Cyclokondensationsprodukt $[(Me)-(C_6H_4CH_2NMe_2-2)SiO]_4$ (**2**) fällt nach entsprechender Aufarbeitung als farbloser Feststoff an, der in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether, Tetrahydrofuran oder Methylchlorid sehr gut, in apolaren Solventien wie *n*-Pentan oder Toluol nur geringfügig löslich ist.

Die Charakterisierung von **2** erfolgte durch Elementaranalyse, spektroskopisch (IR, 1H -, $^{13}C\{^1H\}$ - und $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR) sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse.

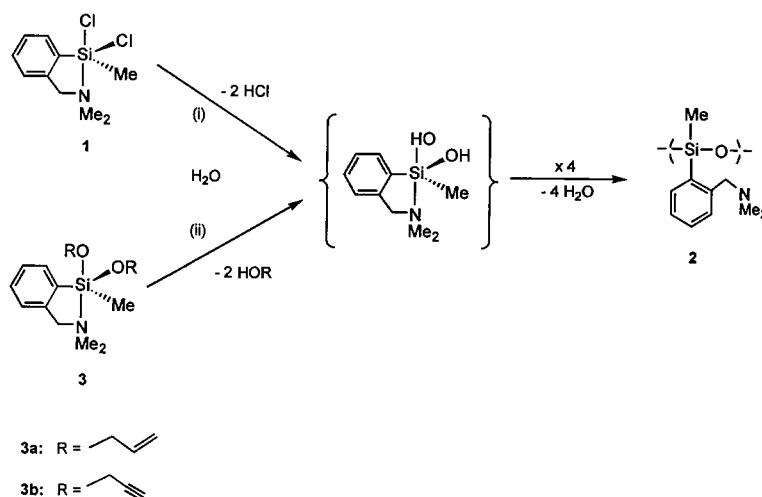
Im IR-Spektrum von **2** findet man, neben den für die CH_3 - bzw. $C_6H_4CH_2NMe_2$ -Substituenten typischen Banden, die entsprechenden Si–C- und Si–O-Streckschwingungen bei 1259 bzw. 1065 cm^{-1} , d. h. bei Werten wie sie für Siloxane charakteristisch sind [17–21].

Ebenso aussagekräftig bezüglich der vorhandenen organischen Reste sind die NMR-Spektren von **2**. Im 1H -NMR-Spektrum beobachtet man, wie für die Silicium-gebundenen Reste erwartet wird, insgesamt vier Signalgruppen bei 0.4 (SiMe), 2.2 (NMe_2), 3.6 (CH_2) bzw. 7.4 ppm (C_6H_4). Eine Aussage darüber, ob in Lösung hypervalente Siliciumeinheiten vorliegen, läßt sich im Vergleich zur strukturell eindeutig nachgewiesenen 5-fach-Koordination an Siliciumzentren nicht unmißverständlich treffen [2–12]. Aus der ^{29}Si -chemischen Verschiebung (-33.1 ppm) läßt sich jedoch für die Lösung von **2** in $CDCl_3$ eine Hyperkoordination eindeutig ausschließen (Section 3) [27].

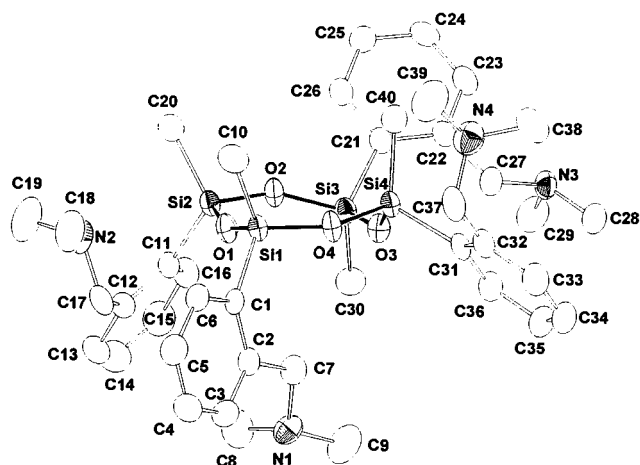
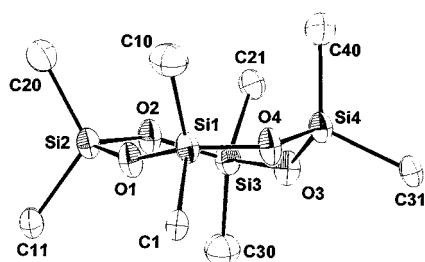
Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2** werden für die Bausteine SiMe und $C_6H_4CH_2NMe_2$ die entsprechenden Resonanzsignale bei den für diese Fragmente typischen chemischen Verschiebungswerten [2.5 (SiMe), 45.2 (NMe_2), 64.1 (CH_2) sowie 125.9, 128.1, 129.7, 135.1, 135.6 und 145.1 ppm (C_6H_4)] gefunden [22–26].

Während die spektroskopischen Befunde eindeutig die Existenz der $(C_6H_4CH_2NMe_2)MeSiO$ -Einheit belegen, erlaubt das erhaltene Datenmaterial jedoch keine Rückschlüsse auf den strukturellen Bau von **2**. Erste Hinweise darauf, daß durch Cyclokondensation ein tetrameres $(SiO)_4$ -System gebildet worden ist, erhält man aus osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen, was durch die an Einkristallen von **2** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird (Fig. 1). Die erhaltenen Kristall- und Meßdaten sowie ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel von **2** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 und weist ein cyclisches achtgliedriges Ringsystem mit alternierenden Si–O-Einheiten als konstituierende Bauelemente auf. Der $(SiO)_4$ -Ring besitzt, wie in Fig. 2 vereinfacht dargestellt ist, eine unregelmäßig gefaltete Struktur.



Scheme 1. Synthese von **2** durch Hydrolyse von **1** bzw. **3**.

Fig. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall.Fig. 2. Vereinfachte Darstellung von **2**. Zur besseren Übersicht wurden die $C_6H_4CH_2NMe_2$ -Einheiten nicht mit abgebildet.Table 1
Ausgewählte Atomabstände (Å) und Bindungswinkel (°) von **2**^a

Abstände			
Si(1)–O(1)	1.626(2)	Si(3)–O(2)	1.634(2)
Si(1)–O(4)	1.629(2)	Si(3)–O(3)	1.635(2)
Si(2)–O(1)	1.636(2)	Si(4)–O(4)	1.637(2)
Si(2)–O(2)	1.642(2)	Si(4)–O(3)	1.640(2)
Si(1)–C(10)	1.855(3)	Si(3)–C(30)	1.861(3)
Si(1)–C(1)	1.879(2)	Si(3)–C(21)	1.888(3)
Si(2)–C(20)	1.862(3)	Si(4)–C(40)	1.860(3)
Si(2)–C(11)	1.885(3)	Si(4)–C(31)	1.886(3)
Winkel			
O(1)–Si(1)–O(4)	110.33(9)	Si(1)–O(1)–Si(2)	157.43(12)
O(1)–Si(2)–O(2)	107.13(9)	Si(3)–O(2)–Si(2)	149.86(11)
O(2)–Si(3)–O(3)	110.35(9)	Si(3)–O(3)–Si(4)	143.50(11)
O(4)–Si(4)–O(3)	108.16(9)	Si(1)–O(4)–Si(4)	145.52(11)
C(1)–Si(1)–C(10)	112.47(15)	C(11)–Si(2)–C(20)	115.67(14)
C(21)–Si(3)–C(30)	113.85(14)	C(31)–Si(4)–C(40)	116.99(13)

^a Zahlen in Klammern: Standardabweichung der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Vergleicht man die Stellung der CH_3 - und $C_6H_4CH_2NMe_2$ -Gruppen zueinander, so fällt auf, daß drei der vier CH_3 -Einheiten auf einer Seite des achteckrigen Ringes angeordnet sind [C(10), C(20), C(40)], während die vierte auf der gegenüberliegende Seite zu

finden ist [C(30)] (Figs. 1 and 2); entsprechendes gilt für die $C_6H_4CH_2NMe_2$ -Substituenten.

Dies unterscheidet sich signifikant von den bisher strukturell untersuchten Cyclotetrasiloxanen, in denen zum Teil hochsymmetrische Strukturelemente vorliegen, d. h. die entsprechenden Substituenten nehmen dabei entweder axiale und äquatoriale Positionen alternierend oder paarweise ein [17–21].

Die Silicium-Sauerstoff-Abstände in **2** liegen mit Werten von 1.626(2) bis 1.642(2) Å (Table 1), verglichen mit anderen Cyclotetrasiloxanen der Art $(RR'SiO)_4$ ($R \neq R'$, $R = R'$; R, R' = einfach gebundener organischer Rest), [17–21] am oberen Ende und damit eher im Bereich der Bindungslängen, die für cyclische Trisiloxane beobachtet werden [28,29]. Die Si–C-Abstände entsprechen mit 1.855(3)–1.888(3) Å typischen Silicium-Kohlenstoff-Einfachbindungen [17–21]. Die Si–O–Si- und O–Si–O-Winkel weisen, mit Ausnahme von Si(1)–O(1)–Si(2) [157.43 (12)°, Table 1], keine Besonderheiten auf. Im Vergleich zu den bislang experimentell gefundenen Werten für Si–O–Si-Einheiten ist diese Aufweitung [Si(1)–O(1)–Si(2)] sicherlich auf die Anordnung der $C_6H_4CH_2NMe_2$ -Reste zueinander zurückzuführen. Zwar liegt der $C_6H_4CH_2NMe_2$ -Substituent am Si(4)-Zentrum auf der gleichen Seite wie die entsprechenden Arylreste am Si(1)- und Si(2)-Atom, eine Aufweitung von Si(1)–O(4)–Si(4) (s. o.) wird jedoch nicht beobachtet. Dies läßt sich damit in Einklang bringen, daß Si(4) im Vergleich zu den drei anderen Siliciumzentren [Si(1), Si(2) und Si(3)] durch die Verdrillung des Achtrings aus der axialen in die equatoriale Position ausgelenkt wird und dadurch dem sterischen Zwang ausweicht (Figs. 1 and 2).

Die für die Ausgangsverbindungen **1** und **3** typische 5-fach Koordination der Siliciumzentren [7,9] wird im Festkörper von **2** nicht beobachtet. Zur Ausbildung einer trigonal-bipyramidalen Anordnungen um die Siliciumatome in **2** müßte das Ringsystem erheblich verzerrt werden.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln (Diethylether: Natrium) durchgeführt. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin–Elmer FT-IR 1000 Spektrometer an KBr-Preßlingen aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 298 K an einem Bruker Avance 250 Spektrometer aufgenommen: 1H -NMR (250.130 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3$ $\delta = 7.27$ ppm rel. $SiMe_4$; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.890 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, $CDCl_3$ $\delta = 77.0$ ppm; $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (53.641 MHz), Standard extern durch $SiMe_4$ $\delta = 0$ ppm. C,H-Elementaranalyse: C,H,N-Analysator

Foss Heraeus Vario EL des Instituts für Chemie, Lehrstuhl Organische Chemie, der Technische Universität Chemnitz. Der Schmelzpunkt wurde mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) bestimmt.

Die Verbindungen $(C_6H_4CH_2NMe_2-2)MeSiCl_2$ und $(C_6H_4CH_2NMe_2-2)MeSi(OR)_2$ ($R = CH_2CH=CH_2$, $CH_2C\equiv CH$) wurden nach literaturbekannten Methoden synthetisiert [7,9].

Table 2
Kristallographische Daten für **2**

Kristallform	Stäbchen
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße (mm ³)	0.30 × 0.20 × 0.20
Empirische Formel	C ₄₀ H ₆₀ N ₄ O ₄ Si ₄
Molmasse	773.28
Lauegruppe	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Elementarzelle	<i>a</i> = 9.575(2) Å, <i>α</i> = 94.72(2)° <i>b</i> = 15.018(3) Å, <i>β</i> = 90.96(2)° <i>c</i> = 16.021(4) Å, <i>γ</i> = 103.75(2)°
<i>V</i> (Å ³)	2228.6(9)
<i>Z</i>	2
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.152
Verwendete Strahlung	Mo-K _α
Wellenlänge (Å)	0.71073
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.175
Temperatur (K)	173(2)
Flächenzähler	Bruker SMART CCD
Scan Methode	<i>ω</i> Scans
Absorptionskorrektur	empirisch
Max/min transmission	0.9659/0.9495
Gemessene Reflexe	15 906
Unabhängige Reflexe	11 271
Beobachtete Reflexe (<i>σ</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>))	5848
<i>R</i> _{int}	0.0460
Winkelbereich (<i>θ</i>)	1.28–30.20°
Vollständigkeit bis <i>θ</i> _{max}	85.1%
Index-Bereich	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –21 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –15 ≤ <i>l</i> ≤ 22
<i>F</i> (000)	832
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate basierend auf <i>F</i> ²
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)] ^a	0.0522/0.0918
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1284/0.1152
Verwendete Reflexe	11 271
Verfeinerte Parameter	709
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²) ^b	0.915
Maximaler <i>δ</i> / <i>σ</i> shift	0.026
Restelektronendichte (max/min, e·Å ⁻³)	0.335/–0.366

^a $R_1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$, $wR_2 = \frac{[\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)]^{1/2}}{[\sum(wF_o^4)]^{1/2}}$.

^b $S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)^{1/2}}$, *n* = Anzahl der Reflexionen; *p* = benutzte Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0236P)^2 + 0.0P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

3.1. Darstellung von $[(Me)(C_6H_4CH_2NMe_2-2)SiO]_4$ (**2**)

$(C_6H_4CH_2NMe_2-2)MeSi(OCH_2C\equiv CH)_2$ (500 mg; 1.73 mmol) (**3b**) oder 1.0 g (4.0 mmol) $(C_6H_4CH_2NMe_2-2)MeSiCl_2$ (**1**) werden in 25 ml Diethylether gelöst und mit 0.05 ml destilliertem Wasser bei 25 °C versetzt. Nach 2 h Rühren bei 25 °C wird die Reaktionsmischung eingeeengt und bei –30 °C kristallisiert. Verbindung **2** erhält man in Form farbloser Prismen. Ausbeute: 330 mg (0.43 mmol, 100% bez. auf eingesetztes **3b**) oder 770 mg (1.0 mmol, 100% bez. auf eingesetztes **1**).

Gef.: C, 62.39, H, 7.98. C₄₀H₆₀Si₄O₄N₄ (773.40) ber.: C, 62.12, H, 7.84%. Schmp.: 87 °C. IR [KBr]: 1259 (vs) [*ν*(Si–C)], 1065 (vs) [*ν*(Si–O)], 2974 (vs), 2940 (vs), 2814 (vs), 2768 (vs) [*ν*(NC–H)] cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃): *δ* 0.4 (M, 12H, SiMe), 2.2 (M, 24H, NMe₂), 3.6 (M, 8H, CH₂N), 7.4 (M, 16H, C₆H₄). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): *δ* 2.5 (SiMe), 45.2 (NMe₂), 64.1 (CH₂), 125.9, 128.1, 129.7, 135.1, 135.6, 145.1 (C₆H₄). ²⁹Si{¹H} NMR (CDCl₃): *δ* –33.1 (b, SiMe).

Kristallstrukturdaten von **2** (Table 2): Einkristalle von **2** wurden durch Abkühlen einer Lösung von **2** in Diethylether auf –30 °C erhalten und mit einem CCD-Flächendetektor der Fa. Bruker axs vermessen. Absorptionskorrektur: empirisch mit SADAB [30]. Vollständigkeit der beobachteten Reflexe bis zur maximalen Auflösung: 85%. Lösungsmethode: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem: SHELX-97 [31]).

4. Supplementary material

Die Strukturdaten (ohne Strukturfaktoren) wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-156099 unter folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Firma Wacker GmbH sind wir für eine großzügige Chemikalienspende zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] (a) J.M. Ziegler, F.W.G. Fearon, Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource. Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1990, p. 224;

- (b) S.J. Clarson, J.A. Semlyen, *Siloxane Polymers*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993;
- (c) W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, New York: Academic Press, 1968;
- (d) B. Arkles, *CHEMTECH* 13 (1983) 542;
- (e) R.D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1359;
- (f) D.A. Armitage, in: J. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, New York, 1982, p. 162;
- (g) T.J. Barton, in: J. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1982, p. 205.
- [2] Y. Li, Y. Kawakami, *Macromolecules* 32 (1999) 548.
- [3] M. Birot, J. Pilot, J. Dunogues, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1443.
- [4] K. Matyjazewski, M. Cypryk, H. Frey, J. Hrkach, H.K. Kim, M. Moeller, K. Ruehl, M.J. White, *Macromol. Sci. Chem. A28* (1991) 1151.
- [5] (a) M. Suzuki, T. Kaneko, Y. Morishima, T. Obayashi, T. Saegusa, *Polym. J.* 28 (1996) 16;
- (b) M. Suzuki, T. Obayashi, W. Kramer, T. Saegusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 553;
- (c) M. Suzuki, J. Kotani, S. Gyobu, T. Kaneko, T. Saegusa, *Macromolecules* 27 (1994) 2360;
- (d) M. Suzuki, T. Obayashi, T. Saegusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 717;
- (e) W. Uhlig, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 36 (1998) 725.
- [6] (a) Q.H. Shen, L.V. Interrante, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 35 (1997) 3193;
- (b) L.V. Interrante, Q. Liu, I. Rushkin, Q. Shen, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 1.
- [7] (a) M. Weinmann, A. Gehrig, B. Schiemenz, G. Huttner, B. Nuber, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 563 (1998) 61;
- (b) M. Weinmann, O. Walter, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 561 (1998) 131;
- (c) M. Weinmann, G. Rheinwald, L. Zsolnai, O. Walter, M. Büchner, B. Schiemenz, G. Huttner, H. Lang, *Organometallics* 17 (1998) 3299;
- (d) H. Lang, M. Weinmann, W. Frosch, M. Büchner, B. Schiemenz, *J. Chem. Soc. Commun.* (1996) 1299.
- [8] (a) R.J.P. Corriu, B.P.S. Chauhan, G.F. Lanneau, *Organometallics* 14 (1995) 1646;
- (b) B.P.S. Chauhan, R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau, C. Priou, N. Auner, H. Handwerker, E. Herdtweck, *Organometallics* 14 (1995) 1657;
- (c) R.J.P. Corriu, B.P.S. Chauhan, G.F. Lanneau, *Organometallics* 14 (1995) 4014;
- (d) R.J.P. Corriu, G. Royo, A. De Saxe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 892.
- [9] (a) N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 459 (1993) 25;
- (b) H. Handwerker, C. Leis, R. Probst, P. Bissenger, A. Grohmann, P. Kiprof, N. Auner, C. Zybilla, *Organometallics* 12 (1993) 2162;
- (c) R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybilla, N. Auner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1132.
- [10] (a) C. Zybilla, C.Y. Liu, *Synlett* 7 (1995) 687;
- (b) C. Zybilla, H. Handwerker, H. Friederich, *Adv. Organomet. Chem.* 36 (1994) 229;
- (c) H. Handwerker, M. Parl, J. Blümel, C. Zybilla, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1313;
- (d) C. Zybilla, *Top. Curr. Chem.* 160 (1992) 1;
- (e) C. Leis, D.L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybilla, *Organometallics* 11 (1992) 514;
- (f) C. Leis, C. Zybilla, J. Lachmann, G. Müller, *Polyhedron* 11 (1991) 1163.
- [11] (a) T.D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* 26 (1993) 22;
- (b) S.D. Grumbine, R.K. Chadha, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1518;
- (c) D. Strauss, S.D. Grumbine, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7801.
- [12] (a) G.P. Schiemenz, B. Schiemenz, S. Petersen, C. Wolff, *Chirality* 10 (1998) 180;
- (b) G.P. Schiemenz, *Chemicke listy* 92 (1998) 269;
- (c) J.M. Anglada, C. Bo, J.M. Bofill, R. Crehuet, J.M. Poblet, *Organometallics* 18 (1999) 5584;
- (d) H. Oehme XXIIth German–Polish Colloquium on Organometallic Chemistry, Bad Frankenhausen, 2000, p. 25.
- [13] G. Helary, G. Sauvet, *Eur. Polym. J.* 28 (1992) 37.
- [14] T.C. Kendrick, B. Parbhoo, J.W. White, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Silicon Heteroatom Bond*, Part 2, Wiley, New York, 1991, p. 1289.
- [15] J.W. White, R.C. Treadgold, in: S.J. Clarsón, J.A. Semlyen (Eds.), *Siloxane Polymers*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993, p. 193.
- [16] I. Yilgor, J.E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.* 86 (1988) 1.
- [17] H.R. Allcock, D.J. Brennan, J.M. Graaskamp, M. Parvez, *Organometallics* 5 (1986) 2434.
- [18] (a) Y.E. Ovchinnikov, V.E. Shklover, Y.T. Struchkov, T.V. Astapova, A.A. Zhdanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 159;
- (b) Y.E. Ovchinnikov, V.E. Shklover, Y.T. Struchkov, A.A. Remizova, B.D. Lavruchin, T.V. Astapova, A.A. Zhdanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 524 (1985) 75;
- (c) I.L. Dubchak, V.E. Shklover, Y.T. Struchkov, E.S. Khyunku, A.A. Zhdanov, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* 22 (1981) 770;
- (d) V.E. Shklover, I.L. Dubchak, Y.T. Struchkov, V.P. Mileshkevich, G.A. Nikolaev, Y.V. Tsyganov, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* 22 (1981) 225.
- [19] D. Brago, G. Zanotti, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36 (1980) 950.
- [20] M.A. Hossain, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 35 (1979) 522.
- [21] (a) M. Soderholm, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 32 (1978) 171;
- (b) M. Soderholm, D. Carlstrom, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 31 (1977) 193;
- (c) D. Carlstrom, G. Falkenberg, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 27 (1973) 1203.
- [22] E. Lukevics, M. Veveris, V. Dirnens, *Appl. Organomet. Chem.* 11 (1997) 805.
- [23] E.D. Jemmis, G. Subramanian, A.A. Korkin, M. Hofmann, P.V. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 919.
- [24] S.P. Narula, R. Shankar, M. Kumar, R.K. Chadha, C. Janiak, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3800.
- [25] W. Ziche, B. Ziemer, P. John, J. Weis, N. Auner, *J. Organomet. Chem.* 531 (1997) 245.
- [26] M. Tasaka, M. Hirotsu, M. Kojima, S. Utsuno, Y. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6981.
- [27] E.A. Williams, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, 1989, p. 511 and dort zit. Lit.
- [28] M.J. MacLachlan, J. Zheng, A.J. Lough, I. Manners, C. Moradas, R. LeSuer, W.E. Geiger, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, *Organometallics* 18 (1999) 1337.
- [29] M.A. Beckett, D.E. Hibbs, M.B. Hursthouse, K.M. Abdul Malik, P. Owen, K. Sukumar Varma, *J. Organomet. Chem.* 595 (2000) 241.
- [30] Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, 1996.
- [31] G.M. Sheldrick, SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), University of Göttingen, Germany, 1997.