

der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114479“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 12. Februar 1999 [Z13028]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2050–2052

Stichwörter: Oxoniumionen • Sauerstoff • Schichtverbindungen • Zinn

- [1] H. Hatop, H. W. Roesky, T. Labahn, C. Röpken, G. M. Sheldrick, M. Bhattacharjee, *Organometallics* **1998**, *17*, 4326.
[2] R. Hillwig, K. Harms, K. Dehnicke, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 676.
[3] A. Appel, C. Kober, C. Neumann, H. Nöth, M. Schmidt, W. Storch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 175.
[4] E. O. Schlemper, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 995.
[5] R. C. Gearhart, T. B. Brill, W. A. Welsh, R. H. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 359.
[6] A. Blaschette, E. Wieland, P. G. Jones, I. Hippel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 55.
[7] T. Harada, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Jpn.* **1940**, *38*, 146.
[8] D. A. Armitage, R. N. Robinson, E. W. Abel, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 181.
[9] K. Scheel, *Z. Phys.* **1924**, *25*, 317.
[10] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
[11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
[12] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.

Stabilisierung von Organosilicium-Ionen durch intramolekulare Koordination von O-, S- oder P-Liganden

Uwe-H. Berlekamp, Peter Jutzi,* Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer und Wolfgang W. Schoeller

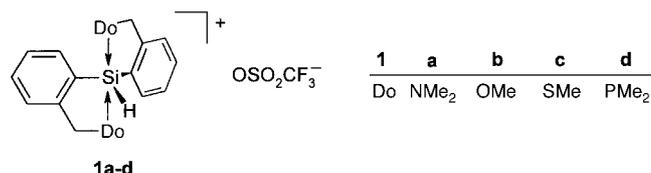
Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Organosilicium-Ionen, R_3Si^+ , sind bekanntlich sehr starke Elektrophile, die durch verschiedene Donoren stabilisiert werden können.^[1,2] Eine intramolekulare Koordination von N-Donoren ist erstmals von Corriu et al.^[3] und in der Folge auch von anderen Autoren^[4] beschrieben worden; sie führt zu trigonal-bipyramidalen Siliconium-Ionen. Es verwundert, daß

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. U.-H. Berlekamp, Dr. A. Mix, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammer
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld
Fax: (+49)521-106-6026
E-mail: peter.jutzi@uni-bielefeld.de
Prof. Dr. W. W. Schoeller
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

andere Donoren in diesen Systemen bisher nicht eingesetzt worden sind. Wir stellen nun Verbindungen des Typs **1b–d** vor, in denen erstmals Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphor-



Donoren zur Stabilisierung genutzt werden, vergleichen diese miteinander und mit der bekannten N-Donor-Verbindung **1a**^[4] und beschreiben interessante Unterschiede bezüglich Struktur und Reaktivität. Des Weiteren stellen wir quantenchemische Rechnungen an Modellsystemen vor.

Die Verbindungen **1b–d** (Tabelle 1) entstehen in sehr guter Ausbeute durch Umsetzung der entsprechenden Chlorosilane $(C_6H_4CH_2Do)_2Si(H)Cl$ ^[5] (Do = Donor) mit Trimethylsilyltriflat ($Me_3SiOSO_2CF_3$) bei $-80^\circ C$ in Hexan. Sie fallen als farblose Feststoffe (**1b, d**) oder als farbloses Öl (**1c**) an. Das Vorliegen von 1:1-Elektrolyten in Lösung wird durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Aussagen zu Struktur und

Tabelle 1. Physikalische Daten von **1b–d**.

1b: ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ = 4.19 (s, 6H, OCH₃), 5.18 (s, 1H, Si-H); 5.39, 5.63 (AB-System, ²J(H,H) = 12.2 Hz, 4H, CH₂), 7.31 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, Ar-H); ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 62.7, (CH₂), 80.6 (CH₃), 124.1, 125.4, 129.7, 133.1, 135.1, 143.5 (arom. C); ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO, RT): δ = -47.2 (¹J(Si,H) = 272 Hz); ¹⁹F{¹H}-NMR (470.6 MHz, CD₃CN): δ = 142.78; IR (KBr): ν̄ = 2170 cm⁻¹; C,H-Analyse (%): ber. für C₁₇H₁₉F₃O₃Si (420.5): C 48.60, H 4.55; gef.: C 48.59, H 4.60

1c: ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ = 1.36 (s, 6H, SMe), 3.89, 3.94 (br., AB-System, 4H, CH₂), 6.10 (s, 1H, Si-H), 6.97 (m, 4H, Ar-H), 7.05 (d, ³J(H,H) = 7.32 Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d, ³J(H,H) = 6.98 Hz, 2H, Ar-H); ¹H-NMR (500.1 MHz, C₇D₈, 90 °C): δ = 1.47 (s, 6H, CH₃), 3.57 (s, 4H, CH₂), 6.19 (s, 1H, Si-H), 7.31–7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (t, ³J(H,H) = 7.40 Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (d, ³J(H,H) = 7.40 Hz, 2H, Ar-H); ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 14.9 (SMe), 38.8 (CH₂), 119.5 (q, ¹J(C,F) = 318.3 Hz, CF₃), 127.4, 129.6, 130.8, 130.9, 136.1, 143.3 (arom. C); ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, RT): δ = -47.9 (¹J(Si,H) = 278.4 Hz); ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₇D₈, 90 °C): δ = -41.4 (¹J(Si,H) = 275 Hz); ¹⁹F{¹H}-NMR (470.6 MHz, C₆D₆): δ = 132.7; IR (KBr): ν̄ = 2199 cm⁻¹; C,H-Analyse (%): ber. für C₁₇H₁₉F₃O₃Si (452.6): C 45.11, H 4.23; gef.: C 44.99, H 5.76

1d: ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ = 1.54 (s (br.), 12H, CH₃), 3.30, 3.41 (AB-System, ²J(H,H) = 9.98 Hz, 4H, CH₂), 5.92 (t, ²J(P,H) = 72.5 Hz, 1H, Si-H), 7.32 (m, 4H, Ar-H), 7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 2H, Ar-H); ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ = 1.54 (t, ²J(P,H) = 3.5 Hz, 12H, PMe₂), 3.45 (t, ²J(P,H) = 3.7 Hz, 4H, CH₂), 5.98 (t, ²J(P,H) = 55.1 Hz, 1H, Si-H), 7.35 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, Ar-H); ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ = 5.8 (CH₃), 7.50 (CH₃), 30.1 (CH₂), 119.8 (q, ¹J(F,C) = 320 Hz, CF₃), 127.0, 129.3, 131.3, 134.8, 142.7 (arom. C); ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, RT): δ = 14.9 (SMe), 38.6 (CH₂), 127.4, 129.6, 130.8, 130.9, 136.1, 143.3 (arom. C); ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ = -104.3 (t, ¹J(Si,P) = 37.8 Hz); ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, RT): δ = -67.8 (¹J(Si,H) = 251, ¹J(P,Si) = 19.8 Hz); ²⁹Si{¹H}-CP-MAS-NMR: δ = -89.2;^[10] ¹⁹F{¹H}-NMR (470.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 131.3; ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, -80 °C): δ = -17.9; ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ = -22.1; IR (KBr): ν̄ = 2159 cm⁻¹; C,H-Analyse (%): ber. für C₁₉H₂₅ClF₃O₃P₃Si (480.50): C 46.16, H 5.38; gef.: C 44.00, H 5.22. Eine genauere C,H-Analyse war aufgrund der extremen Empfindlichkeit nicht möglich.

Bindungsverhältnissen werden anhand von Röntgenstruktur- und Multikern-NMR-Daten getroffen.

Die Molekülstruktur eines Enantiomers von **1b** im Festkörper ist in Abbildung 1 zusammen mit wichtigen Atomabständen und Bindungswinkeln wiedergegeben.^[6] Die Geometrie am Siliciumatom ist nahezu perfekt trigonal-bipyramidal; die Si-O-Abstände sind mit 192 pm für Donor-Acceptor-Wechselwirkungen vergleichsweise kurz.

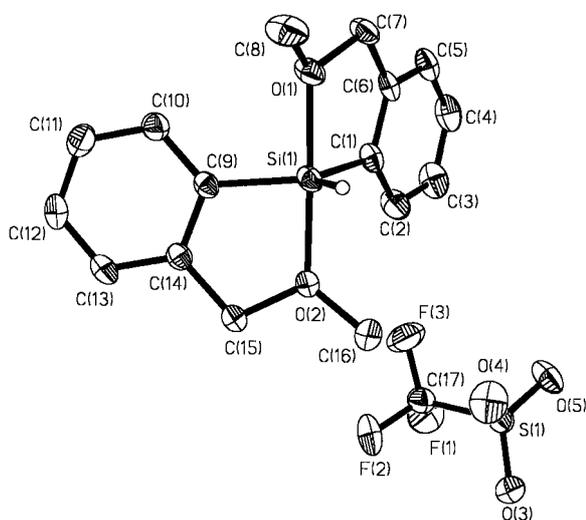
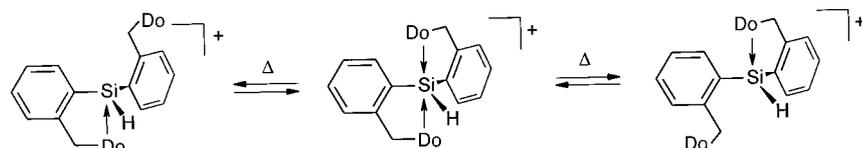


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1b**; die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)-O(1) 191.8(3), Si(1)-O(2) 192.3(3), Si(1)-H 137(4); C(1)-Si(1)-C(9) 120.7(2), C(1)-Si(1)-H(1) 118(2), C(9)-Si(1)-H(1) 121(2), O(1)-Si(1)-O(2) 178.57(12), C(1)-Si(1)-O(1) 84.7(2), C(1)-Si(1)-O(2) 96.6(2), O(1)-Si(1)-H(1) 88(2), O(2)-Si(1)-H(1) 92(2), C(9)-Si(1)-O(1) 94.6(2), C(9)-Si(1)-O(2) 84.3(2).

Nach den DNMR-Daten liegen **1b–d** auch in Lösung mit trigonal-bipyramidalen Struktur vor. Von besonderem Interesse ist, daß für die Kationen mit „weichen“ Liganden (**1c, d**) dynamische Prozesse im Sinne von Koordinationsgleichgewichten (Schema 1) mit Aktivierungsenergien von ca. 17 (**1c**) und von 11 kcal mol⁻¹ (**1d**) beobachtet werden („Flip-flop“-Koordinat^[7]). Diese Dynamik läßt sich durch die Aufhebung der Diastereotopie der CH₂-Einheiten (**1c** und **1d**) und der PMe₂-Einheit (**1d**) sowie anhand der Temperaturabhängigkeit der $\delta(^{31}\text{P})$ -, $^2J(\text{P,H})$ - und $^1J(\text{Si,P})$ -Werte (**1d**) nachweisen.

Für einen Vergleich von **1a–d** sind die SiH-Einheiten wichtige NMR-spektroskopische Sonden (Tabelle 2). Die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte sind charakteristisch für trigonal-bipyramidal



Schema 1. Moleküldynamik in den Kationen von **1c, d**.

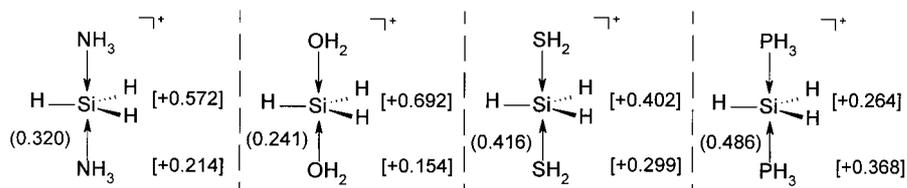
Tabelle 2. Ausgewählte NMR-Daten von **1a–d**.

	1a	1b	1c	1d
$\delta(\text{Si})$	-51.6	-47.2	-47.9	-104.3 ^[a]
$\delta(\text{H}(\text{Si}))$	4.60	5.18	6.10	5.92 ^[b]
$^1J(\text{Si,H})$ [Hz]	272	272	279	251

[a] $T = -80^\circ\text{C}$, $^1J(\text{Si,P}) = 37.8$ Hz (-80°C); [b] $^2J(\text{P,H}) = 72.5$ Hz (-80°C).

koordinierte Siliciumzentren (Tabelle 1); auffällig ist die enorme Hochfeldverschiebung in **1d**. Die großen $^1J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstanten sprechen in allen Fällen für einen erhöhten s-Anteil in der Si-H-Bindung (in Richtung sp²-Hybridisierung^[8]). Deutliche Unterschiede beobachtet man bei den $\delta(\text{H}(\text{Si}))$ -Werten: In den Systemen mit „weichen“ Donoren (**1c, d**) tritt eine Tieffeldverschiebung auf, die für eine Abnahme des Hydridcharakters spricht. Eine Bestätigung hierfür wie auch für die Dynamik in **1c, d** liefern quantenchemische Rechnungen.

So sprechen Ab-initio-Rechnungen (CCSD(t)/6-311+g**//MP2/6-31g**) am Modellsystem SiH₃⁺^[9] für deutlich unterschiedliche Bindungsverhältnisse in Komplexen mit „harten“ (OH₂, NH₃) und mit „weichen“ Donoren (SH₂, PH₃). Vergleicht man die Bindungsenergien [kcal mol⁻¹] für die tetraedrisch koordinierten Mono-Additionsprodukte [Do → SiH₃]⁺ (Do = OH₂ (51.4), NH₃ (72.3), SH₂ (46.4), PH₃ (57.1)) mit denen für die trigonal-bipyramidalen Bis-Additionsprodukte [Do → SiH₃ ← Do]⁺ (Do = OH₂ (74.3), NH₃ (100.2), SH₂ (59.0), PH₃ (67.8)), so stellt man fest, daß die Addition eines zweiten Donormoleküls im Falle der „weichen“ Donoren weniger exotherm verläuft. Eine vergleichsweise leichtere Dissoziation – wie im Prozeß nach Schema 1 – wird somit verständlich. Die Unterschiede in den Do → Si-Bindungen der Bis-Addukte [Do → SiH₃ ← Do]⁺ folgen unmittelbar aus Populationsanalysen, wie in Schema 2 anhand



Schema 2. Ladungsdichten an Atomgruppen (Werte in eckigen Klammern) und Wiberg-Bindungsordnungen (Werte in runden Klammern); für OH₂ und SH₂ sind jeweils über alle H-Atome gemittelte Werte angegeben.

von Ladungsdichten an Atomgruppen (Werte in eckigen Klammern) und von Wiberg-Bindungsordnungen (Werte in runden Klammern) nach der NBO-Methode (NBO = Natürliche Bindungsorbitale) dokumentiert ist.

Demnach ist bei einem „harten“ Donor eine Übertragung von Elektronendichte auf das SiH₃⁺-Ion wesentlich schwächer ausgeprägt als bei einem „weichen“ Donor. Folglich weisen Do → Si-Bindungen mit „weichen“ Donoren einen vergleichsweise höheren kovalenten Anteil auf. GIAO-Rechnungen bestätigen den bei den $\delta(\text{H}(\text{Si}))$ -Werten (Tabelle 2) beobachteten Trend; Populationsanalysen ergeben

für die H-Atome in **1c, d** vergleichsweise weniger negative Ladungsdichten (SiH_3^+ : -0.152 , $(\text{NH}_3)_2\text{SiH}_3^+$: -0.188 , $(\text{OH})_2\text{SiH}_3^+$: -0.183 , $(\text{PH}_3)_2\text{SiH}_3^+$: -0.144 , $(\text{SH}_2)_2\text{SiH}_3^+$: -0.149).

Die Strukturunterschiede zwischen **1a–d** haben deutliche Reaktivitätsunterschiede zur Folge, wie erste Experimente ergaben. So nimmt die Hydrolyseanfälligkeit und ganz allgemein die Reaktivität gegenüber Nucleophilen in der Reihe **1b** < **1c** < **1d** drastisch zu. Mit Pyridin reagiert **1b** überraschenderweise wie ein Oxoniumsalz unter Transfer einer Methylgruppe und Bildung eines neutralen Fünfring-Silyl-ethers; dagegen reagieren **1c, d** unter Austausch eines Donormoleküls. Die Zugabe von Acetonitril führt bei **1c** zum Austausch eines Donormoleküls, bei **1d** hingegen zur Bildung eines Produktes mit bislang unbekannter Struktur und bei **1b** zu keiner Reaktion.

Die hier beschriebene Stabilisierung eines Silicium-Ions mit O-, S- oder P-Donoren hat interessante strukturelle und bindungstheoretische Konsequenzen und bietet darüber hinaus die Möglichkeit zur Reaktivitätssteuerung. Dieses Konzept sollte auch auf andere Element-Kationen des Typs R_xE^{n+} übertragbar sein.

Eingegangen am 23. Dezember 1998 [Z12822]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2048–2050

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Donor-Acceptor-Systeme • Moleküldynamik • Silicium

welches anisotrop verfeinert wurde – an berechneten Positionen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-113253“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 25–41.
 [8] a) B. Becker, R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. Henner, Q. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, C25; b) C. Maerker, J. Kapp, P. von R. Schleyer in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 2 (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 329–359.
 [9] Zu einigen Basen-Addukten von SiH_3^+ wurden bereits Rechnungen durchgeführt. Übersicht: C. Maerker, P. von R. Schleyer in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 513–555.
 [10] Das ^{29}Si -CP-MAS-Spektrum von **1d** wurde freundlicherweise von Dr. A. Sebald, Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, aufgenommen.

Oxidfreie Sol-Gel-Chemie: Synthese von Tris(dialkylamino)silazanen aus einem kohlenstofffreien, porösen Siliciumdiimidgel

Riccardo Rovai, Christian W. Lehmann und John S. Bradley*

Die Sol-Gel-Chemie spielt bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von Oxidmaterialien – darunter mikroporösen Oxiden und dichten Keramiken – eine wichtige Rolle.^[1, 2] Für Sol-Gel-Verfahren mit nichtoxidischen Verbindungen gibt es nur wenige Beispiele,^[3–5] und die einzige Sol-Gel-Synthese einer Silicium-Stickstoff-Verbindung ist die eines Si/C/N-Feststoffs. Durch Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit Bistrimethylsilylcarbodiimid entsteht ein nichtporöses Gel, in dem Gerüststrukturen vorhanden sind, die nur SiNCNSi-Einheiten enthalten.^[6, 7] Wir versuchen, mit Siliciumamiden unter milden Bedingungen kohlenstofffreie $\text{SiM}(\text{NH})_x$ -Gele ($\text{M} = \text{Si}$ oder Metallzentrum) herzustellen, um daraus durch Sol-Gel-Synthese nichtoxidische Keramiken sowie Nitrosilicate zu erhalten.^[8–10] Derartige Gele wären die Azoanaloga der auf Silicium basierenden Oxidgele, und das zum Silicagel analoge Nitridosilicat wäre ein Siliciumdiimidgel ($\text{Si}(\text{NH})_2$). Als Zugang zu diesem Material kann man sich einen Imid/Nitrid-Reaktionsweg vorstellen, in dem Dialkylamidossiliciumverbindungen mit Ammoniak umgesetzt und durch Kondensationen in ein Imidgel überführt werden.

Reaktionen von $\text{Si}(\text{NR}_2)_4$ -Verbindungen sowie deren Dimetallanaloga mit Ammoniak geben amorphe Pulver.^[11–16] In OM-CVD-Experimenten mit $\text{Si}(\text{NR}_2)_4$ und Ammoniak wur-

[*] Prof. Dr. J. S. Bradley
 Department of Chemistry
 University of Hull
 Cottingham Road, Hull, HU6 7RX (Großbritannien)
 E-mail: J.S.Bradley@chem.hull.ac.uk
 Dipl.-Chem. R. Rovai, Dr. C. W. Lehmann
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr

- [1] a) Übersicht: P. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 557–594; b) σ -Donoren: J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4034–4035; B. J. Aylett, J. M. Campbell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 159; Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 725; c) A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1387–1389; d) A. R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3403–3406; e) J. Chojnowski, W. Stanczyk, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 243–307; f) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, 153–156; g) S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4514–4519.
 [2] π -Donoren: a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917; b) P. Jutz, E. A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1636–1638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1605; c) H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 626–628.
 [3] C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1311.
 [4] J. Belzner, D. Schär, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1840.
 [5] Die Chlorsilane wurden durch Umsetzung der entsprechenden Aryllithiumverbindungen mit Trichlorsilan erhalten (siehe Hintergrundinformationen).
 [6] Geeignete Kristalle von **1b** wurden aus CH_2Cl_2 /Diethylether bei -30°C erhalten. Siemens-P2(1)-Diffraktometer, SHELXTL plus, SHELXL-93, Direkte Methoden. Kristalldaten: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 8.226(7)$, $b = 10.249(7)$, $c = 12.059(13)$ Å; $\alpha = 111.21(7)$, $\beta = 99.04$, $\gamma = 94.97^\circ$, $Z = 2$, $V = 924.6(14)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.510$ g cm⁻³, $\mu = 0.296$ mm⁻¹, $F(000) = 436$, Siemens-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Wyckoff-Scan; $1.85 \leq \theta \leq 27^\circ$; 4324 Reflexe, 4036 unabhängige Reflexe, $R_F = 0.0677$ ($wR_F = 0.1381$) für 2831 Reflexe mit $I > 2\sigma I$ 249 Parameter, max./min. Restelektronendichte $0.5/-0.3$ e Å⁻³. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome – außer H(1),