

angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Kristall-daten: **rac-8**: $C_{36}H_{38}Cl_2O_6Pd \cdot 3 CDCl_3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.4311(1)$, $b = 14.244(3)$, $c = 14.519(2)$ Å, $\alpha = 76.895(8)$, $\beta = 88.470(8)$, $\gamma = 78.4181^\circ$, $V = 2255.0(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.623$ g cm⁻³. Kristallabmessungen $0.28 \times 0.50 \times 0.85$ mm³, SIEMENS-SMART-Diffraktometer, MoK α -Strahlung. Eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS ergab einen effektiven Transmissionsbereich von 0.76 bis 1.00. 35023 Reflexe bis $2\theta = 61^\circ$ wurden gemessen, davon 11388 unabhängige Reflexe mit $R(I)_{\text{int}} = 0.015$; 10991 Reflexe mit $I > 0$ wurden verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXL bestimmt. Die Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Differenzsynthese bestimmt und wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. $R(F) = 0.031$, $wR(F) = 0.036$, $S = 1.38$ für 679 verfeinerte Parameter. Min./max. Elektronendichte $-0.10/+0.84$ e Å⁻³. **rac-9**: Ein Kristall von **rac-9**, $C_{18}H_{19}ClO_3$, mit den ungefähren Abmessungen $0.35 \times 0.25 \times 0.20$ mm³ wurde auf einem NONIUS-Kappa-CCD-Diffraktometer (MoK α -Strahlung) zwischen 293 und 100 K vermessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-97) und anschließender Fourier- und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Verfeinerungen (276 Parameter) wurden mit SHELXL-97 durchgeführt. Der Text bezieht sich auf Daten bei 293 K. 293 K: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.794(1)$, $b = 10.359(2)$, $c = 11.332(2)$ Å, $\alpha = 98.60(3)$, $\beta = 93.86(3)$, $\gamma = 96.89(1)^\circ$, $V = 779.9(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.357$ g cm⁻³. 5799 Reflexe wurden gemessen bis $2\theta = 53^\circ$, 2921 unabhängige Reflexe, 2406 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, $R(I)_{\text{int}} = 0.015$ wurden verwendet. $R(F) = 0.040$, $wR(F^2) = 0.114$, $S = 1.052$. Min./max. Restelektronendichte $-0.32/+0.16$ e Å⁻³. 100 K: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.721(1)$, $b = 10.035(2)$, $c = 11.421(2)$ Å, $\alpha = 98.62(3)$, $\beta = 94.53(3)$, $\gamma = 96.98(1)^\circ$, $V = 752.3(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.407$ g cm⁻³. 6068 Reflexe wurden gemessen bis $2\theta = 57^\circ$, 3065 unabhängige Reflexe, 2747 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, $R(I)_{\text{int}} = 0.015$ wurden verwendet. $R(F) = 0.032$, $wR(F^2) = 0.090$, $S = 1.096$. Min./max. Restelektronendichte $-0.22/+0.33$ e Å⁻³.

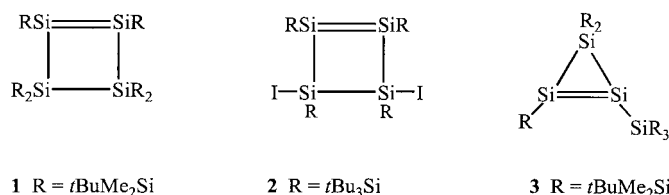
- [5] a) J. A. Davies in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 5 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 291; b) P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. H. Russel in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 243; c) C. F. J. Barnard, M. J. H. Russel in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1980**, S. 1099.
- [6] M. Green, J. A. H. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 449–451.
- [7] M. Hiramatsu, K. Shiozaki, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 203–211.

Chalkogenatetrasilacyclopentene: Fünfringe mit endocyclischen Si-Si-Doppelbindungen**

Andreas Grybat, Sven Boomgaarden, Wolfgang Saak, Heinrich Marsmann und Manfred Weidenbruch*

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Während acyclische Disilene eine inzwischen gut charakterisierte Verbindungsklasse bilden, deren Chemie in mehreren Übersichtsartikeln dokumentiert wurde,^[1] waren Moleküle mit endocyclischen Si-Si-Doppelbindungen bis vor kurzem unbekannt. Die erste Verbindung mit diesem Strukturelement, das Cyclotetrasilen **1**, erhielten Kira et al. durch Kupplung zweier Oligosilane in einer Reinausbeute von lediglich 1.5 %.^[2] In sehr hoher Ausbeute wurde hingegen von Wiberg et al. das Cyclotetrasilen **2** aus der Reaktion eines *tetrahydro*-Tetrasilans mit Iod isoliert.^[3] Kürzlich wurde die Bildung des Cyclotrisilens **3** mitgeteilt, dessen Konstitution durch spektroskopische Daten wahrscheinlich gemacht wurde.^[4] Wir beschreiben hier nun Herstellung, Eigenschaften und Strukturen der ersten Fünfringe mit Si-Si-Doppelbindungen.



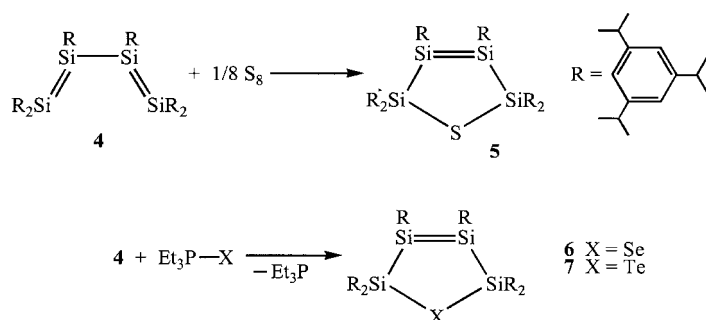
Nach der geglückten Synthese des Tetrasilabutadiens (Tetrasil-1,3-diens) **4**^[5] hatten wir angenommen, daß diese Verbindung aufgrund der sowohl im Festkörper als auch in der Lösung^[6] vorliegenden *s-cis*-Form für [4+2]-Cycloadditionen prädestiniert sein sollte. Bisher verliefen jedoch alle Umsetzungen von **4** mit elektronenarmen und elektronenreichen Olefinen sowie mit Acetylenen ausnahmslos negativ. Der Grund hierfür dürfte in der sterischen Überladung von **4** und ebenso in der großen 1,4-Separierung der Siliciumatome von 540 pm zu sehen sein.

Umso überraschender war es zunächst, daß **4** mit Schwefel in einer formalen [4+1]-Cycloaddition glatt den Fünfring **5** lieferte. Auch Selen und Tellur reagierten mit **4**, allerdings nur bei Zusatz geringer Mengen an Triethylphosphan, in hohen Ausbeuten zu den analogen Ringen **6** und **7**. Im Unterschied zu den Umsetzungen von Disilenen mit Schwefel^[7] oder Selen und Tellur,^[8] die schon bei Raumtemperatur Chalkogenadi-

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. A. Grybat, S. Boomgaarden, Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-26111 Oldenburg
Fax: (+49) 441-79-3352
E-mail: weidenbruch@chemie.uni-oldenburg.de

Prof. Dr. H. Marsmann
Fachbereich Chemie der Universität (GH)
Warburger Straße 100, D-33095 Paderborn

[**] Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 69. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 68. Mitteilung: M. Weidenbruch, S. Olthoff, W. Saak, H. Marsmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1755–1758.



silacyclopropane liefern, war es hier erforderlich, das Gemisch in Toluol zuerhitzen, wobei die Reaktionszeiten in Richtung auf die schwereren Chalkogene deutlich zunahmen.

Erste Hinweise auf die Konstitution von **5–7** ergaben sich aus den ^{29}Si -NMR-Spektren (Tabelle 1), die jeweils nur zwei

Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Ringverbindungen **5–7**.

Verb.	Schmp. [°C]	$\delta(^{29}\text{Si})^{[a]}$	λ_{max} [nm] (ϵ) ^[b]
5	> 300 (Zers.)	86.0, –19.3	423 (16240)
6	279–281	90.3, –27.7	431 (10140)
7	228–229 (Zers.)	97.8, –53.5	459 (11440)

[a] ^{29}Si -NMR in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. [b] UV/Vis in *n*-Hexan.

Singulett aufwiesen. Die bei tiefem Feld beobachteten Signale liegen im typischen Bereich für 1,2-Diaryl-1,2-disilyl-disilene,^[1] während die im Hochfeldbereich auftretenden Signale gut mit der von Schwefel zu Tellur abnehmenden Elektronegativität dieser Atome korrespondieren. Ein ähnlicher Gang dieser Verschiebungen war auch bei den Dreiringen aus einem Chalkogenatom und zwei Siliciumatomen nachgewiesen worden.^[7b] Die Elektronenspektren von **5–7** zeigen einen analogen Trend mit einer bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Bande von Schwefel zu Tellur hin.

Die Verbindungen **5–7** kristallisieren isotyp mit je zwei Molekülen Toluol.^[9] In Abbildung 1 ist das Gerüst der

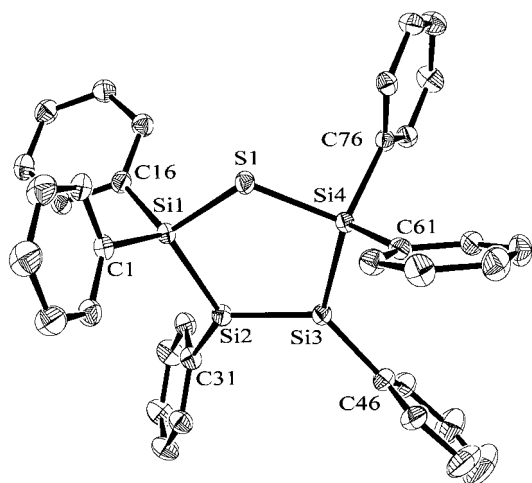


Abbildung 1. Struktur von **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und Isopropylgruppen, Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Si2–Si3 217.0(1), Si1–Si2 235.5(1), Si3–Si4 235.6(1), Si1–S 217.3(1), Si4–S 217.8(1); Si1–Si2–Si3 108.34(4), Si2–Si3–Si4 109.44(4), Si3–Si4–S 101.96(4), Si4–S–Si1 116.93(4), S–Si1–Si2 102.80(4).

Schwefelverbindung wiedergegeben, und Abbildung 2 zeigt am Beispiel von **7** die sterische Überladung der Verbindungen. Die Fünfringe sind nahezu eben (Winkelsummen jeweils 539.5°) mit einer marginalen Abweichung von der Planarität in Richtung auf eine Twist-Form. Von der Schwefelverbindung **5** zur Tellurverbindung **7** ist eine geringfügige Zunahme

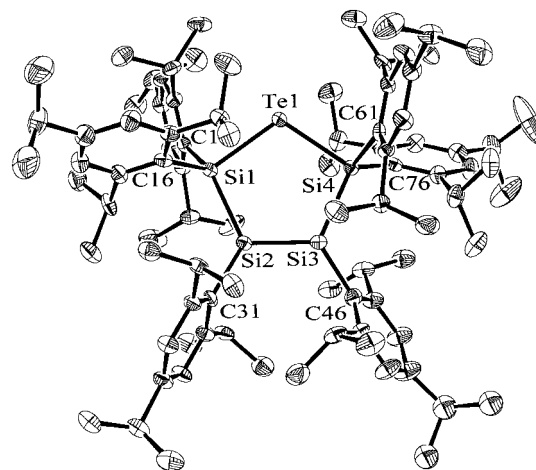


Abbildung 2. Struktur von **7** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für **6** und **7**: **6**: Si2–Si3 218.1(1), Si1–Si2 235.5(1), Si3–Si4 235.9(1), Si1–Se 230.77(9), Si4–Se 231.47(8); Si1–Si2–Si3 110.45(4), Si2–Si3–Si4 111.51(4), Si3–Si4–Se 101.37(4), Si4–Se–Si1 113.99(4), Se–Si1–Si2 102.27(4). **7**: Si2–Si3 219.8(2), Si1–Si2 236.1(2), Si3–Si4 236.4(2), Si1–Te 254.2(1), Si4–Te 254.9(1); Si1–Si2–Si3 114.71(7), Si2–Si3–Si4 114.74(7), Si3–Si4–Te 99.73(5), Si4–Te–Si1 110.40(4), Te–Si1–Si2 100.04(5).

der Si–Si–Doppelbindungslängen festzustellen; alle Werte liegen jedoch in einem Bereich, der auch bei acyclischen Disilenen mit ähnlichem Substitutionsmuster beobachtet wurde.^[1] Die höchste Ringspannung dürfte in **5** vorliegen, da der große 1,4-Abstand der Siliciumatome das Schwefelatom zu gedehnten S–Si-Bindungen und zu einer erheblichen Aufweitung des Si–S–Si-Winkels zwingt. Aufgrund der größeren Si–Se- und Si–Te-Bindungslängen fallen die entsprechenden Si–X–Si-Winkel deutlich kleiner aus und ermöglichen zugleich größere Si–Si–Si-Winkel als in **5**.

Die neuen Ringverbindungen sind thermisch sehr stabil und auch chemisch, beispielsweise gegenüber Luftsauerstoff, weitgehend inert. Allerdings ist die Tellurverbindung wie erwartet lichtempfindlich und zersetzt sich schon im Tageslicht langsam unter Tellurabscheidung.

Unklar ist bisher die Bildungsweise dieser Fünfringe. Ein möglicher Weg könnte in Analogie zu den Reaktionen der Disilene^[7] eine primär ablaufende [2+1]-Addition des jeweiligen Chalkogenatoms an eine der Si–Si–Doppelbindungen in **4** sein, an die sich die Umlagerung der gebildeten Dreiringe in die spannungsärmeren Fünfringe **5–7** anschließt. Versuche, durch Umsetzungen von **4** mit Thiiranen die Verbindung **5** oder mögliche Vorstufen unter schonenden Bedingungen herzustellen, blieben ergebnislos: Es traten keine Umsetzungen ein.

Experimentelles

5: Schwefel (1 g, großer Überschuß) wurde zu einer Lösung von **4** (0.45 g, 0.34 mmol) in Toluol (50 mL) gegeben und das Gemisch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abtrennen von Schwefel durch Kühlen auf -70°C und Filtration wurde die Lösung eingengt. Kühlen auf 4°C lieferte gelbe Nadeln von **5** (0.40 g, 86 % Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (Bruker ARX 500, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 60°C): $\delta = 0.35$ (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 0.40 (d, 6H, $J = 6.2$ Hz), 0.49 (d, 6H, $J = 6.3$ Hz), 0.53 (d, 6H, $J = 6.3$ Hz), 0.61 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.08 (d, 6H, $J = 6.3$ Hz), 1.12 (d, 6H, $J = 6.7$ Hz), 1.13 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.15 (d, 6H, $J = 6.0$ Hz), 1.16 (d, 6H, $J = 7$ Hz), 1.26 (d, 6H, $J = 6.7$ Hz), 1.28 (d, 6H, $J = 6.8$ Hz), 1.30 (d, 6H, $J = 7$ Hz), 1.36 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.42 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.46 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.51 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.87 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 2.69 (sept., 4H), 2.83 (sept., 2H), 3.10 (sept., 2H), 3.66 (sept., 4H), 3.73 (sept., 2H), 4.05 (sept., 2H), 4.52 (sept., 2H), 7.08 (m, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 60°C): $\delta = 21.29$, 21.90, 23.83, 23.92, 24.07, 24.27, 24.50, 24.59, 25.36, 26.27, 26.44, 26.50, 27.34, 28.67, 29.30, 31.72, 34.57, 35.09, 35.43, 37.43, 38.06, 38.29, 122.02, 122.26, 122.90, 122.97, 123.62, 123.96, 128.28, 128.49, 129.27, 129.79, 135.15, 142.05, 149.13, 149.98, 150.52, 151.34, 154.74, 154.87, 155.26, 156.29, 156.89; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{90}\text{H}_{138}\text{SSi}_4$: C 79.20, H 10.19, S 2.35; gef.: C 78.98, H 10.02, S 2.31.

6: Zu einer Lösung von **4** (0.35 g, 0.26 mmol) in Toluol (30 mL) wurden Selen im Überschuß (1 g) und einige Tropfen Et_3P gegeben. Das Gemisch wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Toluol wurde gegen *n*-Pentan ausgetauscht, überschüssiges Selen abfiltriert und *n*-Pentan abdestilliert. Kristallisation des Rückstands aus einer sehr geringen Menge an Toluol bei 4°C lieferte gelbe Kristalle von **6** (0.30 g, 81 % Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (Bruker ARX 500, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 0.38$ (d, 6H, $J = 6.3$ Hz), 0.43 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 0.50 (d, 6H, $J = 6.4$ Hz), 0.51 (d, 6H, $J = 6.4$ Hz), 0.62 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.11 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.14 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.15 (d, 12H, $J = 6.9$ Hz), 1.18 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.28 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.29 (d, 6H, $J = 6.7$ Hz), 1.35 (d, 6H, $J = 6.7$ Hz), 1.40 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.46 (d, 6H, $J = 6.4$ Hz), 1.47 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.55 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.88 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 2.68 (sept., 4H), 2.82 (sept., 2H), 3.15 (sept., 2H), 3.66 (sept., 4H), 3.79 (sept., 2H), 3.99 (sept., 2H), 4.74 (sept., 2H), 6.83 (d, 2H), 7.00 (d, 2H), 7.03 (d, 2H), 7.06 (d, 2H), 7.17 (d, 2H), 7.18 (d, 2H). J jeweils 1.5 Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 21.80$, 23.73, 23.94, 23.98, 24.04, 24.13, 24.30, 24.47, 24.65, 25.26, 26.23, 26.36, 26.67, 27.15, 28.59, 34.51, 34.54, 34.59, 37.99, 121.96, 122.05, 122.76, 122.94, 123.47, 124.07, 127.81, 130.27, 134.30, 142.34, 148.93, 149.78, 149.99, 151.16, 154.69, 154.91, 154.97, 156.15, 156.52; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{90}\text{H}_{138}\text{SeSi}_4$: C 76.59, H 9.85, Se 5.59; gef.: C 76.47, H 9.72, Se 5.68.

7: Zu einer Lösung von **4** (0.31 g, 0.23 mmol) in Toluol (30 mL) wurden Tellur im Überschuß (1.0 g) sowie einige Tropfen Et_3P gegeben. Das Gemisch wurde 16 h unter Rückfluß erhitzt. Toluol wurde gegen *n*-Pentan ausgetauscht, die ausgefallenen Bestandteile abfiltriert und *n*-Pentan abdestilliert. Kristallisation des Rückstands aus wenig Toluol bei 4°C lieferte orangefarbene Kristalle von **7** (0.28 g, 82 % Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (Bruker ARX 500, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 0.31$ (d, 6H, $J = 6.4$ Hz), 0.36 (d, 6H, $J = 6.3$ Hz), 0.42 (d, 6H, $J = 6.4$ Hz), 0.45 (d, 6H, $J = 6.3$ Hz), 0.53 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.10 (d, 6H, $J = 6.8$ Hz), 1.12 (d, 6H, $J = 7$ Hz), 1.14 (d, 6H, $J = 7$ Hz), 1.15 (d, 6H, $J = 6.8$ Hz), 1.17 (d, 12H, $J = 6.7$ Hz), 1.29 (d, 6H, $J = 6.4$ Hz), 1.42 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.44 (d, 6H, $J = 6.7$ Hz), 1.46 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.53 (d, 6H, $J = 6.3$ Hz), 1.55 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.90 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 2.66 (sept., 2H), 2.67 (sept., 2H), 2.77 (sept., 2H), 3.14 (sept., 2H), 3.59 (sept., 4H), 3.81 (sept., 2H), 3.99 (sept., 2H), 5.07 (sept., 2H), 6.79 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 7.03 (d, 2H), 7.17 (d, 2H), 7.18 (d, 2H). J jeweils 1.5 Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25°C): $\delta = 22.21$, 23.86, 24.03, 24.83, 25.42, 25.71, 26.28, 26.71, 27.37, 28.58, 29.43, 33.36, 34.36, 34.50, 34.58, 35.97, 36.24, 37.51, 37.81, 38.29, 121.52, 122.28, 122.97, 123.29, 123.52, 124.32, 127.81, 131.78, 133.46, 143.19, 148.93, 149.34, 149.91, 150.87, 154.46, 155.29, 156.10, 156.25. Die Lichtempfindlichkeit von **7** ließ keine Elementaranalyse zu.

Eingegangen am 15. März 1999 [Z13160]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2010–2012

Stichwörter: Chalkogene • Heterocyclen • Mehrfachbindungen • Silicium

- [1] Übersichten: a) R. West, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1231–1241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1202–1211; b) G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015–1042; c) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 916–944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 902–930; d) M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 275–300; e) R. Okazaki, R. West in *Multiply-Bonded Main Group Metals and Metalloids* (Hrsg.: R. West, F. G. A. Stone), Academic Press, San Diego, CA, USA, **1996**, S. 232–273.
- [2] a) M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10303–10304; b) T. Iwamoto, M. Kira, *Chem. Lett.* **1998**, 277–278.
- [3] N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3030–3033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 36, 2869–2872.
- [4] T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 886–887.
- [5] M. Weidenbruch, S. Willms, W. Saak, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2612–2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2503–2504.
- [6] S. Willms, M. Weidenbruch in *Organosilicon Chemistry IV* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), WILEY-VCH, Weinheim, im Druck.
- [7] a) R. West, D. J. De Young, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4942–4946; b) J. E. Mangette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1995**, 14, 3551–3557.
- [8] R. P.-K. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1991**, 10, 546–551.
- [9] Röntgenstrukturanalysen: STOE-IPDS-Flächenzähler, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $T = 193(2)$ K, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97).^[10] Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, alle anderen Atome anisotrop. Bei allen Strukturen war eine der *para*-ständigen Isopropylgruppen fehlgeordnet und wurde auf zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von jeweils 0.5 verfeinert. – **5**: $\text{C}_{90}\text{H}_{138}\text{SSi}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1421.59(6)$, $b = 1672.47(12)$, $c = 2291.20(15)$ pm, $\alpha = 69.142(8)^{\circ}$, $\beta = 72.451(7)^{\circ}$, $\gamma = 81.476(7)^{\circ}$, $Z = 2$, $V = 4848.5(5) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.061$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 52^{\circ}$, 59638 gemessene Reflexe, davon 17716 unabhängige, 11548 mit $I > 2\sigma(I)$, 817 Parameter, $R_1 = 0.063$, $wR_2 = 0.1671$ (alle Daten). – **6**: $\text{C}_{90}\text{H}_{138}\text{SeSi}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1433.48(6)$, $b = 1674.36(10)$, $c = 2300.24(12)$ pm, $\alpha = 68.812(6)^{\circ}$, $\beta = 71.954(5)^{\circ}$, $\gamma = 81.111(6)^{\circ}$, $Z = 2$, $V = 4888.9(4) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.084$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 52^{\circ}$, 60128 gemessene Reflexe, davon 17891 unabhängige, 12099 mit $I > 2\sigma(I)$, 817 Parameter, $R_1 = 0.0526$, $wR_2 = 0.1459$ (alle Daten). – **7**: $\text{C}_{90}\text{H}_{138}\text{Si}_4\text{Te} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1453.30(8)$, $b = 1697.00(9)$, $c = 2029.62(15)$ pm, $\alpha = 95.390(8)^{\circ}$, $\beta = 90.089(8)^{\circ}$, $\gamma = 100.912(6)^{\circ}$, $Z = 2$, $V = 4892.4(5) \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.116$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 52^{\circ}$, 60004 gemessene Reflexe, davon 17885 unabhängige, 8548 mit $I > 2\sigma(I)$, 879 Parameter, $R_1 = 0.0548$, $wR_2 = 0.0985$ (alle Daten). – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-116227 (**5**), CCDC-116228 (**6**) und CCDC-116229 (**7**) 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).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.