

Stabile Systeme mit Dreifachbindung zu Silicium oder seinen Homologen: eine weitere Herausforderung

Peter Jutzi*

Schon früh im zurückliegenden Jahrhundert haben Wissenschaftler beobachtet, dass sich die für die Organische Chemie des Kohlenstoffs entwickelten Modellvorstellungen nicht auf das Element Silicium übertragen lassen. Nach F. S. Kipping ist es nicht möglich, stabile Verbindungen mit Si=C- oder Si=O-Bindung herzustellen, die den Olefinen bzw. Ketonen ähneln.^[1] Nach E. Wiberg „findet man kein dem Ethylen H₂C=CH₂ entsprechendes Disilen H₂Si=SiH₂ mehr, da ganz allgemein die Elemente der zweiten Achterperiode zum Unterschied von denen der ersten keine Neigung zeigen, kovalente Doppelbindungen auszubilden, sondern die erstrebten Edelgasschalen lieber durch Polymerisation zu großen Gebilden erreichen.“^[2] In diesem Zusammenhang verweist Wiberg auf „die viel zu wenig bekannte Doppelbindungsregel“.^[3] Streng genommen gilt diese klassische Doppelbindungsregel für die Basissysteme auch heute noch.

Die Einführung kinetisch und/oder thermodynamisch stabilisierender Substituenten hat jedoch dazu geführt, dass schon in den 70er Jahren viele Ausnahmen dieser Regel bekannt waren.^[4] Durch den Einsatz immer raffinierter ausgewählter Substituenten, d.h. durch ein regelrechtes Substituentendesign, sowie durch die Ergebnisse sehr genauer Rechnungen besitzt man heute ein sehr detailliertes Verständnis über Doppelbindungssysteme mit Elementen aus der 13., 14. und 15. Gruppe des Periodensystems sowie über die oftmals energetisch günstigeren Strukturisomeren. Hervorragende Übersichtsartikel berichten ausführlich über diese Thematik.^[5]

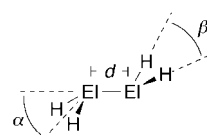
Neben den Doppelbindungssystemen stehen neuerdings Dreifachbindungssysteme als eine letzte Herausforderung auf diesem Gebiet im Mittelpunkt des Interesses.^[6] Im Folgenden werden aktuelle Ergebnisse über die Dreifachbindungssysteme R₂El₂ und [L_nMEIR] mit den Elementen (El) Silicium und Germanium näher vorgestellt, die als Analoga zu Alkinen bzw. zu Carbinkomplexen angesehen werden können. Zuvor wird zum besseren Verständnis der neueren Entwicklungen der Kenntnisstand auf dem Gebiet der Doppelbindungs-

systeme am Beispiel der Verbindungsklassen R₄El₂ und [L_nMEIR₂], die Analoga zu Alkenen bzw. zu Carbenkomplexen sind, kurz zusammengefasst.

Disilene, -germene, -stannene und -plumbene (R₄El₂)

Über die Veränderungen der Grundzustandsgeometrien beim Übergang vom stabilen Ethenmolekül zu den hochreaktiven, experimentell schwer oder gar nicht zugänglichen^[7] schwereren Homologen H₄El₂ (El = Si, Ge, Sn, Pb) informieren theoretische Arbeiten.^[8] Durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen^[9] ist gezeigt worden, dass man nur für das Ethenmolekül die erwartete planare Anordnung findet, während für alle anderen eine *trans*-abgewinkelte Struktur mit Pyramidalisierung am Elementzentrum errechnet wird (Tabelle 1). Der Abknickwinkel α wird mit steigender Ordnungszahl größer. Der H-El-H-Winkel nimmt in der gleichen Richtung ab. Das Verhältnis der Doppelbindungs- zur Einfachbindungs-länge, d/δ , wird ebenfalls mit steigender Ordnungszahl größer. Der Faktor d/δ ergibt sich dabei aus den berechneten Bindungslängen für Doppel- ($d(\text{El}=\text{El})$) und Einfachbindungen ($\delta(\text{El}-\text{El})$).

Tabelle 1. Strukturdaten für H₄El₂-Moleküle nach DFT-Rechnungen.^[9]

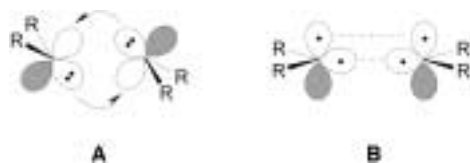


El	C	Si	Ge	Sn	Pb
α [°]	0	36.1	47.3	51.0	53.6
β [°]	116.5	112.4	109.5	105.8	107.7
$d_{\text{El}=\text{El}}$ [Å]	1.323	2.150	2.245	2.569	2.819
$\delta_{\text{El}-\text{El}}$ [Å]	1.511	2.322	2.413	2.721	2.931
d/δ	0.876	0.926	0.930	0.944	0.962

Zur Erklärung der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse sind verschiedene Modelle herangezogen worden.^[5, 8, 9] Nach einer einfachen Vorstellung sind Verzerrungen von einer planaren Geometrie dann zu erwarten, wenn die entsprechenden Fragmente ElR₂ einen Singulett-Grundzustand aufweisen. Die Bildung von *trans*-abgewinkelten Doppelbindungssystemen lässt sich dann durch doppelte Donor-Accep-

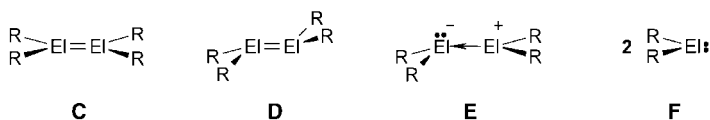
[*] Prof. Dr. P. Jutzi
Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld
33615 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-1066026
E-mail: peter.jutzi@uni-bielefeld.de

tor-Wechselwirkung zwischen den jeweils doppelt besetzten s-Orbitalen und den leeren p-Orbitalen zweier Singulett- ElR_2 -Einheiten beschreiben (**A** in Schema 1). Klassische planare Doppelbindungssysteme entstehen durch die Wechselwirkung zweier ElR_2 -Fragmente im Triplett-Grundzustand (**B**).



Schema 1. Aufbau von R_4El_2 -Strukturen aus Singulett- (**A**) sowie aus Triplett- R_2El -Fragmenten (**B**).

Gezieltes Design der Substituenten R hat dazu geführt, dass heute eine große Zahl an kinetisch und thermodynamisch stabilisierten Verbindungen des Typs R_4El_2 vorliegt, die unter Normalbedingungen stabil und deren Strukturen in Lösung und im Festkörper bekannt sind.^[5] Sie lassen sich den in Schema 2 wiedergegebenen Strukturtypen **C–F** zuordnen.



Schema 2. Strukturtypen für R_4El_2 -Verbindungen.

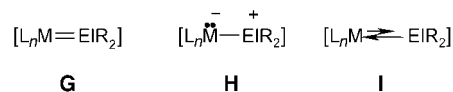
Alle bisher bekannten Zinn- und Bleiverbindungen^[10] und in Ausnahmefällen auch Silicium- und Germaniumverbindungen dissoziieren in Lösung zu Spezies des Typs **F**; in diesem Verhalten kommt sehr deutlich der „inert-pair effect“ des beteiligten s-Elektronenpaars zum Ausdruck. Die energetischen Unterschiede zwischen den Strukturen **C** und **D** sind speziell beim Silicium oft minimal, weshalb gerade bei diesem Element interessante Substituenteneffekte zu beobachten sind.^[5b] Ganz allgemein gilt, dass bei zu großen sterischen Zwängen Abweichungen von theoretisch vorhergesagten Strukturen auftreten.

Silylen-, Germylen-, Stannylene- und Plumbylene-Übergangsmetallkomplexe

Etwa zehn Jahre nach der Entdeckung der Fischer-Carbenkomplexe vom Typ $[\text{L}_n\text{MCR}_2]$ wurden die ersten analogen Komplexe mit GeR_2 -, SnR_2 - und PbR_2 -Liganden beschrieben.^[11] Im Unterschied zur Situation in der Carbenchemie hatte man hier den Vorteil, von stabilen ElR_2 -Einheiten ausgehen zu können und über Ligandensubstitutionsreaktionen zum Erfolg zu kommen; nach Bekanntwerden stabiler Silylene konnte diese Strategie später auch zur Synthese von Silylenkomplexen $[\text{L}_n\text{MSiR}_2]$ genutzt werden (Analoges gilt auch für Carbenkomplexe). Kationische Silylenkomplexe des Typs $[\text{L}_n\text{MSiR}_2]^+$ können durch Abspaltung eines anionischen Substituenten X^- aus entsprechenden Silylkomplexen $[\text{L}_n\text{MSiR}_2\text{X}]$ hergestellt werden.^[12] Vielfältige Variationen im Substitutionsmuster am Gruppe-14-Element wie auch bei der Auswahl der Metalleinheit haben dazu geführt, dass

mittlerweile eine große Zahl stabiler Komplexe mit carbenanalogenen Liganden verfügbar ist.^[13]

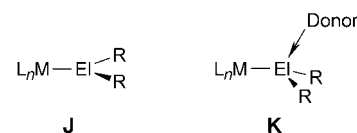
Zur Erklärung der Bindungsverhältnisse kann wie für die Fischer-Carbenkomplexe^[14] das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell herangezogen werden (Schema 3). Die Stärke der π -Rückbindung und damit der Anteil der Resonanzstruktur **G**



Schema 3. Beschreibung der Bindungsverhältnisse in $[\text{L}_n\text{MElR}_2]$ -Komplexen.

entscheidet über den Doppelbindungscharakter der M-El-Bindung. Einen hohen Doppelbindungsanteil findet man z. B. bei kationischen Silylenkomplexen. Bei vielen anderen Komplexen, vor allem bei solchen mit SnR_2 - oder PbR_2 -Liganden, überwiegt eindeutig die Donor-Acceptor-Bindung gemäß Resonanzstruktur **H**. Doppelbindungen lassen sich einfacher formulieren als nachweisen; vorsichtige Autoren beschreiben deshalb die Bindungsverhältnisse in Form von **I**! Dass Vorsicht angebracht ist, zeigen die aktuellen und sehr kontrovers geführten Diskussionen um Mehrfachbindungen in der Galliumchemie.^[15]

Bei den Kohlenstoffhomologen sind neben den Komplexen mit planarer Anordnung am Gruppe-14-Element (**J** in Schema 4) auch viele Komplexe bekannt, in welchen eine verzerrt-tetraedrische Anordnung vorliegt; diese kommt durch Koordination eines zusätzlichen Donormoleküls zustande (**K**); der offensichtlich acide Charakter des ElR_2 -Fragmentes in **K** unterstützt die Bedeutung der Resonanzstruktur **H** zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse.

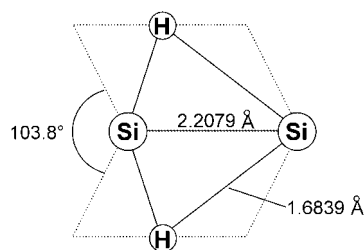


Schema 4. Donorfreie und donorstabilisierte Komplexe.

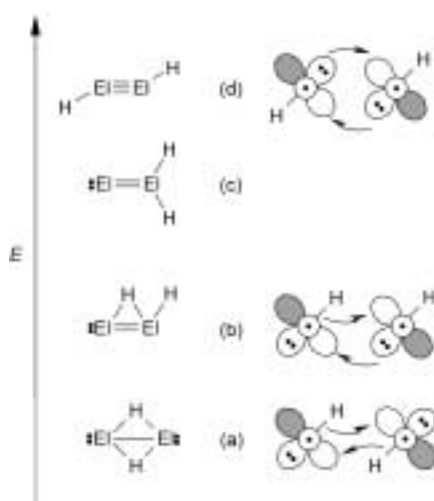
Ein besonderer Typ von Germylenkomplex liegt in den Verbindungen $[\text{RH}_4\text{C}_5(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Ge}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_4\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$)^[16] vor. Hier binden zwei carbenoide Metallzentren an ein gemeinsames Germaniumzentrum; Rechnungen sprechen den Mn-Ge-Bindungen sogar einen gewissen Dreifachbindungscharakter zu.^[17]

Zum Problem der $\text{Si}\equiv\text{Si}$ -Bindung

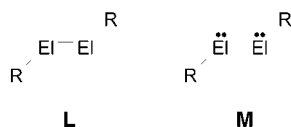
1991 sorgte ein Experiment für Furore, das für das Disilin (H_2Si_2) keine dem Acetylen analoge Struktur forderte: Das bei -196°C aufgenommene Mikrowellenspektrum eines SiH_4 -Plasmas lieferte Hinweise für eine verbrückte Struktur.^[18] Die entsprechenden Bindungsparameter sind in Abbildung 1 wiedergegeben; der Si-H-Abstand ist etwa 12% länger als normal und typisch für eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung. Somit wurden frühere Rechnungen bestätigt, nach denen H_2Si_2 im Grundzustand eine zweifach verbrückte Struktur aufweist und ein Acetylen-analoges Molekül nicht einmal eine Minimumstruktur ist!^[9, 19]

Abbildung 1. Struktur von H_2Si_2 .

Die energetische Abfolge der berechneten Strukturen für das H_2Si_2 -wie auch für das H_2Ge_2 -Molekül ist in Abbildung 2 wiedergegeben.^[8] Durch die Wechselwirkung von unterschiedlich orientierten HEl -Fragmenten im Dublett-Zustand ($^2\pi$) lassen sich diese Strukturen verstehen; die Beibehaltung des $ns^2np^1np^1$ -Valenzzustandes ist Ausdruck der Hybridisierungsunwilligkeit dieser Elemente.^[20]

Abbildung 2. Energetische Abfolge von H_2El_2 -Strukturen ($\text{El} = \text{Si}, \text{Ge}$) und deren Aufbau aus HEl -Fragmenten.

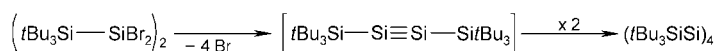
Größere Strukturänderungen sind durch den Einbau anderer Substituenten zu erwarten. So sollten nach Rechnungen^[21] sterisch anspruchsvolle σ -Donorsubstituenten (z. B. $t\text{Bu}_3\text{Si}$) eine gewinkelte Dreifachbindungsstruktur (**L** in Schema 5) stabilisieren^[21] (Experimente hierzu siehe unten);

Schema 5. Strukturalternativen für R_2El_2 -Verbindungen.

dagegen sollten π -Donorsubstituenten das Vorliegen der Einfachbindungsstruktur **M** fördern.^[8] Letztere ist sicherlich auch bei den schwereren Homologen Zinn und Blei bevorzugt, wenn nicht die Raumerfüllung der Substituenten eine andere Struktur erzwingt.

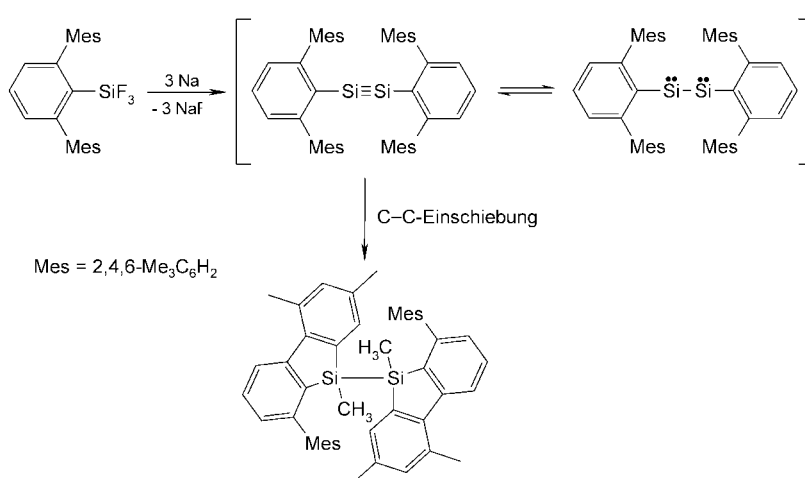
Präparative Arbeiten mit dem hochinteressanten Ziel, unter Normalbedingungen stabile $\text{Si}\equiv\text{Si}$ -Bindungssysteme herzustellen, stehen vielleicht kurz vor dem Durchbruch. So

geht die Arbeitsgruppe um N. Wiberg augenblicklich der Frage nach, ob bei der Tetrasilatetrahedran-Synthese nach Schema 6 das möglicherweise als reaktives Intermediat auftretende Disilin durch noch sperrigere Silylreste entscheidend stabilisiert werden kann.^[22]



Schema 6. Tetrasilatetrahedran-Synthese.

In der Arbeitsgruppe von R. West konnte man bei Versuchen zur Reduktion von speziellen Aryltrifluorsilanen zeigen, dass ein intermediär auftretendes Disilin (oder sein Strukturisomer) so reaktiv ist, dass es sich nach Schema 7 sogar in C-C-Bindungen einschiebt;^[23] diese „störende“ Reaktion soll in zukünftigen Arbeiten durch spezielles Substituentendesign verhindert werden.

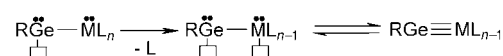


Schema 7. C-C-Insertion eines intermediär auftretenden Disilins.

Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle der experimentelle Nachweis von formalen Dreifachbindungen zu Silicium durch Matrixisolationsspektroskopie ($\text{HSi}\equiv\text{N}$,^[24] $\text{HN}\equiv\text{Si}$,^[25] und $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\equiv\text{Si}$,^[26]), durch Neutralisierungs-Reionisations(NR)-Massenspektrometrie ($\text{HC}\equiv\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)^[27]) sowie durch Photoelektronenspektroskopie ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\equiv\text{Si}$,^[28]).

Die ersten stabilen Germylin-Übergangsmetallkomplexe

Nach der erfolgreichen Synthese von stabilen Metallogermylenen^[29] war zumindest die Strategie zur Herstellung von Germylinkomplexen klar: Auch am Übergangsmetall musste man eine elektronische Situation ähnlich derjenigen am Germaniumzentrum schaffen; durch die räumliche Nachbarschaft zweier Zentren, die sowohl über ein freies Elektronenpaar als auch über eine freie Koordinationsstelle verfügen, sollte es zu elektronischen Wechselwirkungen bis hin zur Bildung einer Dreifachbindung kommen (Schema 8).



Schema 8. Strategie zur Herstellung von Germylin-Übergangsmetallkomplexen.

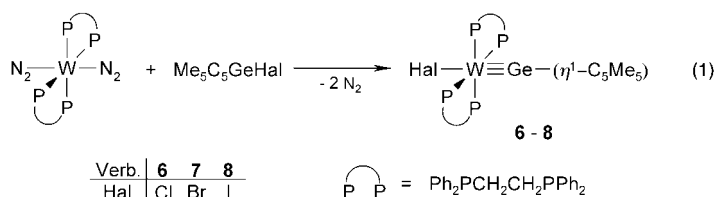
Beim Ferriogermynen [(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)GeFe(CO)₂C₅Me₅] beobachtete man allerdings statt der gewünschten CO-Abspaltung eine Einschiebung der Germyleineinheit in eine C-H-Bindung aus dem Arylliganden.^[29] Dagegen liefen die im Arbeitskreis von P. P. Power durchgeführten Untersuchungen in die richtige Richtung: Durch Umsetzung äußerst sperrig substituierter Aryl(chlor)germylene mit Cyclopentadienyl-(tricarbonyl)metallaten der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram gelang es erstmals, stabile Germylkomplexe **1–5** herzustellen, die in Form roter Kristalle anfallen (Tabelle 2).^[30] Bei der Synthese von **1**, **2** und **4** erfolgt die CO-Abspaltung spontan, bei der Herstellung von **3** und **5** können die entsprechenden Metallogermylene als stabile Zwischenstufen isoliert und charakterisiert werden; sie verlieren erst bei thermischer oder photochemischer Behandlung ein CO-Molekül.

Tabelle 2. Strukturdaten von **1–5**.

$\text{ArGeCl} + \text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5\text{Cp}] \xrightarrow[\text{-CO}]{\text{-NaCl}} [\text{ArGe}\equiv\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}]$				
1–5				
Verb.	M	Ar	$d_{\text{Ge-M}}$ [Å]	\angle (M-Ge-C) [°]
1	Mo	2,6-(2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂) ₂ C ₆ H ₃	2.271(1)	172.2(2)
2	W	2,6-(2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂) ₂ C ₆ H ₃	2.2767(14)	170.9(3)
3	Cr	2,6-(2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂) ₂ C ₆ H ₃	2.1666(4)	175.99(6)
4	Mo	2,6-(2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂) ₂ C ₆ H ₃	2.272(8)	174.25(14)
5	W	2,6-(2,4,6- <i>i</i> Pr ₃ C ₆ H ₂) ₂ C ₆ H ₃	–	–

Die Verbindungen **1–5** sind durch NMR-, UV/Vis- und IR-Spektroskopie sowie bis auf **5** auch durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Ge≡M-Bindungen sind typischerweise um etwa 0.4 Å kürzer als entsprechende Ge–M-Bindungen. Die Ge≡M–C(Aryl)-Anordnungen sind erwartungsgemäß nahezu linear (Tabelle 2). Ganz offensichtlich wird in diesen Komplexen die Dreifachbindung durch die maßgeschneiderten Arylliganden hervorragend abgeschirmt.

Ein völlig anderer Zugang zu stabilen Germylkomplexen ist erst kürzlich von der Arbeitsgruppe um A. C. Filippou vorgestellt worden.^[31] Hier beruht die Synthesestrategie auf der leichten Abspaltbarkeit von Distickstoff aus einem zweifach Distickstoff-substituierten Metallkomplex, auf der formalen oxidativen Addition einer RGeHal-Einheit an das entsprechende Metallzentrum sowie auf der Reorganisation des Elektronensystems unter Bildung einer Dreifachbindung. So erhält man bei der Umsetzung des Wolframkomplexes *trans*-[W(dppe)₂(N₂)₂] (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan) mit Germanium(II)-Verbindungen des Typs Me₅C₅GeHal die stabilen Germylkomplexe **6–8** in Form orange- bis rotbrauner Pulver [Gl. (1)]. Auch diese Verbindungen sind spektroskopisch vollständig charakterisiert. Eine Röntgen-



strukturanalyse von kristallinem **6**·Toluol betätigt das Vorliegen eines verzerrt-oktaedrischen Komplexes mit *trans*-Anordnung des Chlor- zum Germylinliganden; der Ge≡W-Abstand beträgt 2.302(1) Å, und die C–Ge≡W-Anordnung ist mit 172.2° wiederum nahezu linear.

Dichtefunktionalrechnungen an Modellsubstanzen ergaben, dass die Dreifachbindung durchaus klassisch zu beschreiben ist; der Germylinligand ist ein schwächerer σ-Donor als der Carbinligand, aber ein ähnlich starker π-Acceptor.

Die von Filippou eingeschlagene Syntheseroute erscheint insofern sehr viel versprechend, als viele Distickstoffkomplexe als Substrate zur Herstellung von Germylkomplexen infrage kommen. Des Weiteren ist für Reaktivitätsstudien an derartigen Komplexen von Vorteil, dass der Me₅C₅-Substituent als anerkannt gute Abgangsgruppe in der Chemie der Hauptgruppenelemente^[32] Substitutionsreaktionen am Germaniumatom ermöglichen sollte.

Die neuesten Ergebnisse auf dem Gebiet der Verbindungen mit echten oder formalen Dreifachbindungen zu Silicium oder seinen Homologen machen deutlich, dass man für die nahe Zukunft äußerst interessante Studien erwarten kann.

- [1] F. S. Kipping, *Proc. R. Soc. London A* **1937**, 159, 139.
- [2] O. Stecher, E. Wiberg, *Chem. Ber.* **1942**, 75, 2003.
- [3] *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 22. und 23. Aufl., **1943**, S. 207, 291, 292, 346.
- [4] a) P. Jutzi, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 232; b) P. Jutzi, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 149.
- [5] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463; b) M. Driess, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 828; c) J. Escudie, H. Ranaivonjatovo, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 113.
- [6] Eine andere Art von Dreifachbindung ist wohl etabliert und liegt in π-Komplexen des Typs R₃C₅El⁺ (El = Ge, Sn, Pb) vor: P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969.
- [7] Zum massenspektrometrischen Nachweis von Si₂H₄: K. Tonokura, T. Murasaki, M. Koshi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 507.
- [8] R. S. Grev, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 125.
- [9] H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667.
- [10] M. Stürmann, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 187.
- [11] a) W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1019; b) M. F. Lappert, R. S. Rove, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 267; c) T. D. Tilley, *Comm. Inorg. Chem.* **1990**, 10, 37; d) P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 271.
- [12] S. K. Grumbine, G. P. Mitchell, D. A. Straus, T. Don Tilley, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1998**, 17, 5607.
- [13] Neuere Arbeiten: Silylenkomplexe: Lit. [12]; Germylenkomplexe: K. Ueno, K. Yamaguchi, H. Ogino, *Organometallics* **1999**, 18, 4468; J. E. Bender IV, A. J. Shusterman, M. M. Banaszak Holl, J. W. Kampf, *Organometallics* **1999**, 18, 1547; Stannylenkomplexe: M. Weidenbruch, A. Stilter, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 560, 125; J. J. Schneider, N. Czup, D. Bläser, R. Boese, J. Ensling, P. Gütlich, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 468.
- [14] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, 17, 5801.
- [15] a) R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1998**, 76(11), 31; b) R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1095.
- [16] a) W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 451; b) J. D. Korb, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 340.
- [17] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 233, 337.
- [18] M. Bogey, H. Bolvin, C. Demynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 413.
- [19] H. Lischka, H. J. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6646.

- [20] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272.
- [21] K. Kobayashi, S. Nagase, *Organometallics* **1997**, 16, 2489.
- [22] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 217.
- [23] a) R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, 19, 2724; b) R. Pietschnig, R. West, *Abstr. Pap. 33rd Organosilicon Symposium* (Saginaw, Michigan, USA) **2000**, S. B5.
- [24] G. Maier, J. Glatthaar, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 473.
- [25] J. F. Ogilvie, S. Craddock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 364.
- [26] J. G. Radziszewski, D. Littmann, V. Balaji, L. Fabry, G. Gross, J. Michl, *Organometallics* **1993**, 12, 4816.
- [27] M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabezzana, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 332.
- [28] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 111.
- [29] a) R. S. Simmons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1196; b) P. Jutzi, C. Leue, *Organometallics* **1994**, 13, 2898.
- [30] L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simmons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 650.
- [31] A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2778.
- [32] P. Jutzi, G. Reumannn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 2237.

+++ ANGEWANDTE CHEMIE — A TRULY INTERNATIONAL JOURNAL +++

Meet Angewandte Readers all over the world

Angewandte Chemie finds its authors, readers, and subscribers from all parts of the world.

Where do the authors come from?

Region	Percentage
Western Europe	47%
USA/Canada	22%
Japan	15%
Asia	10%
Australia/NZ	2%
Eastern Europe	1%
Others	3%

Join the world of Angewandte authors! Submit your best research results to this international top journal.

Where do the readers/subscribers come from?

Region	Percentage
USA/Canada	36%
Western Europe	37%
Japan	17%
Asia	4%
Australia/NZ	2%
Eastern Europe	2%
Others	2%

Join the world of Angewandte subscribers today! Order your subscription now with the Order Form on the last page of this issue.

WILEY-VCH, P.O. Box 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany
 Phone +49 (0)6201 606-328, Fax +49 (0)6201 606-328
 e-mail: sales-journals@wiley-vch.de, <http://www.wiley-vch.de>