

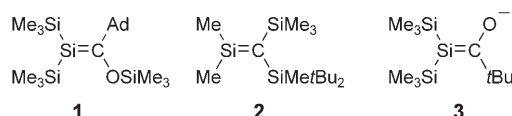
## Si=C-Doppelbindungen

## Stabile cyclische Silene durch Reaktion von Disileniden mit Carbonsäurechloriden\*\*

Iulia Bejan, Denis Güclü, Shigeyoshi Inoue, Masaaki Ichinohe, Akira Sekiguchi und David Scheschkewitz\*

Professor Armin Berndt zum 70. Geburtstag gewidmet

Erstmals als Intermediate durch Gusel'nikow und Flowers vor 40 Jahren nachgewiesen,<sup>[1]</sup> haben Silene, d.h. Verbindungen mit Si=C-Bindung, andauerndes Interesse erfahren.<sup>[2]</sup> Das von Brook et al. beschriebene stabile Silen **1** (Schema 1)



Schema 1. Offenkettige Silene **1–3** (Ad = 1-Adamantyl).

gab dem Gebiet weitere Impulse.<sup>[3]</sup> Die unerwartet lange Si=C-Bindung löste eine intensive Diskussion aus, die durch Rechnungen zunächst ein Ende fand.<sup>[4]</sup> Der Begriff „inverse Polarität“ wurde geprägt: Die  $\pi$ -donierende Siloxygruppe in **1** reduziert die Polarität der Si=C-Bindung, erhöht so deren Stabilität und vergrößert gleichzeitig die Si-C-Bindungslänge.

Kurz darauf berichteten Wiberg et al. über das Silen **2**, das frei von  $\pi$ -Donorsubstituenten ist und folglich auch die erwartet kürzere Si=C-Bindung aufweist.<sup>[5]</sup> Andere isolierbare, donorfreie Silene wurden in der Folge von Apeloig und Kira beschrieben.<sup>[6]</sup> Jüngere Studien durch Ottosson et al. über das

Silenolat **3** und andere Silene, die Substituenten mit stärkerer  $\pi$ -Donorfähigkeit als die der Siloxygruppe in **1** enthielten, ergaben eine abnehmende Si=C-Bindungsordnung begleitet von zunehmender Pyramidalisierung des Siliciums.<sup>[7]</sup>

Silene des Typs **1** wurden durch thermische und photochemische Umlagerung geeigneter Acylsilane hergestellt, die ihrerseits leicht aus Säurechloriden und Silylanionen zugänglich sind.<sup>[8]</sup> In den letzten Jahren haben wir einige Disilenide zugänglich gemacht, d.h. Disilaanaloge von Vinylanionen.<sup>[9]</sup> Angesichts einer Reihe erfolgreicher Anwendungen von **4a** als ungesättigtes, nukleophiles Reagens<sup>[10]</sup> versuchten wir die Synthese von Acyldisilenen durch Reaktion von **4a,b** (Schema 2) mit Säurechloriden.



Schema 2. **4a**: R = Tip = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; **5a**, **6a**: R = Tip, R' = *t*Bu; **5b**, **6b**: R = Tip = 2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R' = 1-Adamantyl; **4b**, **5c**, **6c**: R = SiMe<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub>, R' = 1-Adamantyl.

Bei den Reaktionen von **4a** mit 1-Adamantoyl- und Pivaloylchlorid konnten jedoch die erwarteten (und wahrscheinlich intermediär auftretenden) Acyldisilene **5a,b** selbst bei 193 K nicht nachgewiesen werden. Diese Unbeständigkeit steht in deutlichem Kontrast zu den Kohlenstoffanaloge, den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen. Stattdessen bilden sich quantitativ die viergliedrigen cyclischen Silene **6a,b** (Schema 2), wie NMR- und UV/Vis-spektroskopische Daten zeigen (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[11]</sup>

Die Reaktion von Disileniden mit Säurechloriden erweist sich als recht allgemeingültig. So reagiert auch **4b** bereitwillig mit 1-Adamantoylchlorid zum cyclischen Silenderivat **6c**.

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren zeigen sehr ähnliche chemische Verschiebungen für die tri- und tetrakoordinierten Si-Kerne von **6a** und **6b**. Merkwürdigerweise ist bei **6a** das Signal bei höherem Feld ( $\delta$  = 17.5 ppm) dem Si-Atom der Doppelbindung zuzuordnen. Verglichen mit dem entsprechenden Signal von **1** ( $\delta$  = 41.4 ppm<sup>[3c]</sup>) ist es damit deutlich abgeschirmt.<sup>[12]</sup> Die Resonanzen der Ring-C-Atome (**6a**:  $\delta$  = 213.4 ppm, **6b**:  $\delta$  = 214.6 ppm) sind mit jener von **1** ( $\delta$  = 214.2 ppm)<sup>[3c]</sup> praktisch identisch. Die Si-C-Kopplung der Doppelbindung in **6b** ( $^1J(\text{C},\text{Si})$  = 67.3 Hz) ist deutlich kleiner als in **1** ( $^1J(\text{C},\text{Si})$  = 84.4 Hz).<sup>[3c]</sup> Die Befunde können durch den höheren p-Cha-

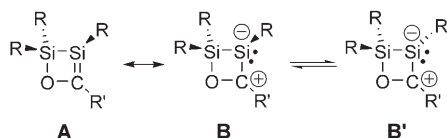
[\*] Dipl.-Chem. I. Bejan, D. Güclü, Dr. D. Scheschkewitz  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4623  
E-Mail: scheschkewitz@mail.uni-wuerzburg.de  
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/>  
Dipl.-Chem. S. Inoue, Dr. M. Ichinohe, Prof. Dr. A. Sekiguchi  
Department of Chemistry  
Graduate School of Pure and Applied Sciences  
University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki 305-8571 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die DFG (Sche 906/3-1), den Fonds der Chemischen Industrie und die Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung gefördert. D.S. dankt Prof. H. Braunschweig für großzügige Unterstützung und Dr. R. Bertermann für NMR-spektroskopische Untersuchungen. A.S., S.I. und M.I. danken dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur für ein Grant-in-Aid for Scientific Research (Nos. 16205008, 16550028, 17655014, 18037008, 18039004), JSPS Research Fellowships for Young Scientists (S.I.) und dem COE (Center of Excellence) Program.

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

rakter der endocyclischen Bindungen wegen Ringspannung erklärt werden. Folgerichtig sollten die verbliebenen Orbitale am Silicium höheren s-Charakter bekommen und so die „inverse Polarität“ von **6a,b** verstärken.

Ottosson wies darauf hin,<sup>[7]</sup> dass starke „inverse Polarität“ sich in einer deutlichen Pyramidalisierung des Si-Zentrums ausdrückt, wie es für **6** durch die Resonanzstruktur **B** dargestellt ist (Schema 3). In einem solchen Fall sollten die *ipso*-C-



Schema 3. Ringinversion cyclischer Silene **6**.

Atome des tetrakoordinierten Si-Atoms chemisch nicht-äquivalent werden. In der Tat findet man für **6a** bei 193 K zwei Signale ( $\Delta\nu = 94$  Hz), die bei  $T_c = (218 \pm 5)$  K koaleszieren. Die Barriere für den entsprechenden Prozess wird mit der Eyring-Gleichung zu  $\Delta G^\ddagger = (10.3 \pm 0.2)$  kcal mol<sup>-1</sup> geschätzt. Obwohl die Rotation der Tip-Gruppen in **6a** gehindert ist, ist das „Einfrieren“ der Ringinversion notwendige Bedingung für die Nichtäquivalenz der *ipso*-C-Atome. Daher ist der hier bestimmte Wert eben diesem Prozess zuzuordnen.

Wie erwartet differieren die NMR-Daten von **6c** aufgrund der Silylgruppen deutlich von jenen von **6a,b**. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum von **6c** zeigt Signale bei  $\delta = 56.7$  ppm für den tetra- und bei 34.4 ppm für den trikoordinierten Si-Kern. Die Tendenz, die schon für **6a** beobachtet wurde, dass das Signal bei höherem Feld dem Si-Kern der Doppelbindung zuzuordnen ist, ist in **6c** noch stärker ausgeprägt. Der Einfluss der Substituenten auf die langwelligsten UV/Vis-Absorptionen von **6a-c** ( $\lambda_{\max} = 351, 355$  bzw. 354 nm) ist hingegen vernachlässigbar. Alle sind im Vergleich zu **1** ( $\lambda_{\max} = 340$  nm) deutlich rotverschoben, mit allerdings typischen Extinktionskoeffizienten von 2700 bis 6900 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

Das deutlich pyramidalisierte Siliciumatom Si1 ist das hervorstechendste Merkmal der Molekülstruktur von **6b** im Festkörper (Einkristall-Röntgenbeugung; Abbildung 1).<sup>[13]</sup> Während **1** praktisch perfekt planar ist, findet man in **6b** eine Winkelsumme von 342.2° um Si1. Trotz des pyramidalen Si-Atoms in **6b** ähnelt der Si-C-Abstand von 177.5(3) pm sehr stark dem entsprechenden Abstand in **1** (176.4 pm).<sup>[13]</sup> C1 zeigt eine praktisch ungestörte sp<sup>2</sup>-Koordinationsumgebung (Winkelsumme C1: 358.6°). Der C-O-Abstand von 141.6(3) pm ist etwas größer als in **1** (140.0 pm). In Ottossons Silenolat **3** geht starke Pyramidalisierung mit einer deutlichen Verlängerung der Si=C-Bindung zu 192.6(3) pm und einer Verkürzung der C-O-Bindung zu 124.5 pm einher.<sup>[7b]</sup>

Um auszuschließen, dass die Pyramidalisierung in den Silenen **6** auf die Substituenten zurückzuführen ist, haben wir die H- bzw. Me-substituierten Modelle **6d,e** (**6d**: R = R' = H, **6e**: R = R' = Me) mit Ab-initio- und DFT-Methoden untersucht (Tabelle 1, Details in den Hintergrundinformationen).<sup>[14]</sup> Das MP2/6-31g(d,p)-Niveau reproduziert die experimentelle Geometrie nicht schlecht, bedenkt man die Einfachheit der Modelle. Auf der anderen Seite überschätzt das

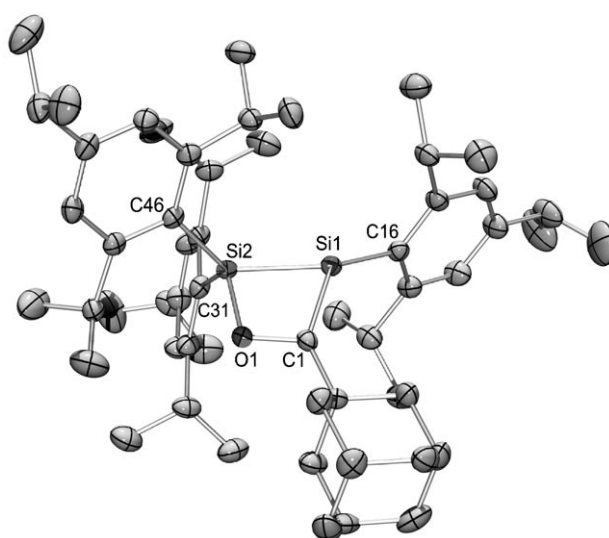


Abbildung 1. Struktur von **6b** im Festkörper; Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1-C1 177.5(3), Si1-Si2 231.0(1), Si2-O1 171.3(2), C1-O1 141.6(3), Si1-C16 188.3(3), Si2-C31 190.3(3), Si2-C46 190.4(3); C1-Si1-Si2 71.88(9), O1-Si2-Si1 77.86(6), C1-O1-Si2 101.87(14), O1-C1-Si1 106.72(16), C1-Si1-C16 127.99(12), C16-Si1-Si2 142.29(9).

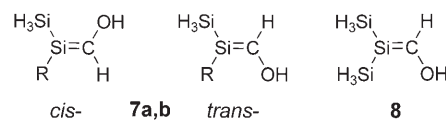
Tabelle 1: Chemische Verschiebungen [ppm] und Winkelsummen am Si [°] von **6a-g**.

	R	R'	$\delta(^{29}\text{Si})$ (Si=C)	$\delta(^{29}\text{Si})$ (SiR <sub>2</sub> )	$\delta(^{13}\text{C})$ (Si=C)	$\Sigma$ Winkel Si [°]
<b>6a</b> <sup>[a]</sup>	Tip	<i>t</i> Bu	+17.5	+22.6	+213.4	–
<b>6b</b> <sup>[a]</sup>	Tip	Ad	+21.9	+18.8	+214.6	342.2
<b>6c</b> <sup>[a]</sup>	SiMe <sub>2</sub> Bu <sub>2</sub>	Ad	+34.4	+56.7	+231.6	–
<b>6d</b> <sup>[b]</sup>	H	H	–	–	–	316.1
<b>6d</b> <sup>[c]</sup>	H	H	–	–	–	293.7
<b>6e</b> <sup>[b]</sup>	Me	Me	+15.4	+38.6	+209.1	323.8
<b>6e</b> <sup>[c]</sup>	Me	Me	+22.2	+37.2	+271.1	311.4
<b>6f</b> <sup>[c]</sup>	Ph	<i>t</i> Bu	+22.9	+18.1	+288.2	309.9
<b>6g</b> <sup>[c]</sup>	SiMe <sub>3</sub>	Me	+11.2	+63.7	+279.6	316.9

[a] Experimentell bestimmt. [b] MP2/6-31g(d,p)//GIAO/MP2/6-31g(d,p). [c] B3LYP/6-31G(d,p)//GIAO/B3LYP/6-311+G(2df,p).

B3LYP-Funktional nicht nur die Bindungslängen (ein bekanntes Problem), sondern auch die Pyramidalisierung der Si-Atome. Allerdings scheinen diese strukturellen Unterschiede nur geringen Einfluss auf die berechneten NMR-Verschiebungen zu haben, wie ein Vergleich der Ergebnisse für **6e** zeigt (Tabelle 1). Folgerichtig reproduzieren die realistischen Modelle **6f** (R = Ph, R' = *t*Bu) und **6g** (R = SiMe<sub>3</sub>, R' = Me) die experimentellen Trends sehr ordentlich.

Anders als für die cyclischen Silene **6** findet man im Fall der offenkettigen Modelle *cis*- und *trans*-**7a,b** (Schema 4) nur geringe Pyramidalisierungen (siehe Hintergrundinformatio-

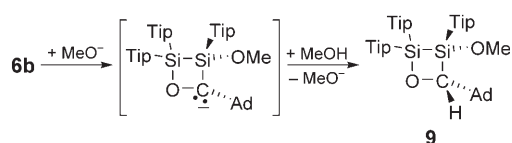


Schema 4. Offenkettige Modelle **7a,b** (a: R = H, b: R = Ph) und **8**.

nen). Während B3LYP diese wiederum deutlich überschätzt, hat der Ersatz des Si-gebundenen Protons in **7a** durch die Phenylgruppe in **7b** keinen großen Effekt. Die cyclische Konstitution der Silene **6** scheint ein entscheidender Faktor für den Grad der Pyramidalisierung zu sein. Elektronegative Substituenten am Silicium sind demgegenüber nicht so entscheidend, wie auch das silylsubstituierte **6g** belegt. Ein geeignetes offenkettiges Analogon des cyclischen **6g** ist das von Ottosson berechnete Modell **8**,<sup>[15]</sup> das, die obigen Schlussfolgerungen erhärtend, eine fast planare Si-Umgebung zeigt.

Ein weiterer interessanter Aspekt der cyclischen Silene **6a,b** ist ihre Unempfindlichkeit. Beide schmelzen ohne nennenswerte Zersetzung (**6a**: 95–97°C, **6b**: 165–167°C). Im Festkörper reagieren sie nur langsam mit Luft und Feuchtigkeit. Demgegenüber schreibt Brook über das Silen **1**: „on exposure to air immediately reacts exothermically producing white smoke, melts, and some evaporates“.<sup>[3a]</sup> Lösungen von **6a,b** allerdings werden ebenfalls schnell zu einer Mischung unidentifizierter Produkte oxidiert.

Die Addition von MeOH an die Si=C-Doppelbindung von Silenen verläuft im allgemeinen schnell und glatt selbst bei niedrigen Temperaturen.<sup>[2,16]</sup> Die Regioselektivität dieser Reaktion wurde als Indikator für den Grad der „inversen Polarität“ herangezogen.<sup>[6b]</sup> Hingegen reagieren die cyclischen Silene **6a,b** nur sehr langsam, wenn überhaupt, mit MeOH. Nach zwei Wochen bei Raumtemperatur wurden **6a,b** unverändert aus MeOH/Toluol-Lösungen (50:50) zurückgewonnen. Die Gegenwart eines Überschusses an NaOMe beschleunigt aber die Reaktion von **6b** in einem solchen Maß, dass der Umsatz – ausschließlich zum *trans*-Addukt **9** – nach 12 h vollständig ist (siehe Hintergrundinformationen). Die Inertheit von **6a,b** gegenüber reinem MeOH und die *trans*-Selektivität der basenkatalysierten Reaktion sind klare Hinweise auf einen mehrstufigen Mechanismus (Schema 5). Es sei darauf hingewiesen, dass der nukleophile Angriff trotz der „inversen Polarität“ von **6b** am Silicium erfolgt.



**Schema 5.** Basenkatalysierte Addition von MeOH an **6b**.

Interessanterweise sind die <sup>29</sup>Si-NMR-Resonanzen von **9**, das keine Si=C-Bindung enthält, mit  $\delta = 29.5$  und 21.4 ppm gegenüber jenen des ungesättigten **6b** tieffeldverschoben. Die Regioselektivität der Reaktion kann leicht dem H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum entnommen werden, in dem ein Dublett bei  $\delta = 92.98$  ppm (<sup>1</sup>J(C,H) = 135.6 Hz) mit einer für Ring-C-Atome von 2,3-Disilaoxetanen typischen Lage das Vorliegen einer CH-Gruppe im Ring von **9** beweist.<sup>[17]</sup>

Die Bildung der stabilen cyclischen Silene **6** aus gut zugänglichen nukleophilen niedervalenten Siliciumreagentien

eröffnet eine breite Vielfalt an Möglichkeiten, die zurzeit in unseren Arbeitsgruppen untersucht werden.

Eingegangen am 6. Januar 2007

Online veröffentlicht am 22. März 2007

**Stichwörter:** Gruppe-14-Elemente · Kleinringssysteme · Niedervalente Verbindungen · Silene · Silicium

- [1] L. E. Gusel'nikov, M. C. Flowers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 864.
- [2] Aktuelle Übersichten: a) H. Ottosson, P. G. Steel, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1576; b) L. E. Gusel'nikov, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 149; c) T. L. Morkin, W. J. Leigh, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 129; d) J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 565; e) T. Müller, W. Ziche, N. Auner in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 857; f) A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 71.
- [3] a) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191; b) A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667; c) A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, N. Plavac, *Organometallics* **1982**, *1*, 994.
- [4] Y. Apeloig, M. Karni, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6676.
- [5] a) N. Wiberg, G. Wagner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 1005; b) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 229; c) N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1467.
- [6] a) Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yuzefov, M. Nakash, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12228; b) K. Sakamoto, J. Ogasawara, Y. Kon, T. Sunagawa, C. Kabuto, M. Kira, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1402.
- [7] a) I. El-Sayed, T. Guliashevili, R. Hazell, A. Gogoll, H. Ottosson, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1915; b) T. Guliashevili, I. El-Sayed, A. Fischer, H. Ottosson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1640.
- [8] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 83.
- [9] a) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2965; b) M. Ichinohe, K. Sanuki, S. Inoue, A. Sekiguchi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3088; c) S. Inoue, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1564; d) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 26.
- [10] a) T. Nguyen, D. Scheschkewitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10174; b) D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2954; c) K. Abersfelder, D. Güclü, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1643.
- [11] Intramolekulare Reaktion von Si=C mit C=O zu 2H-[1,2]Oxasilet-Derivaten: A. Sekiguchi, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1486.
- [12] Im Prinzip wäre Tip(Me<sub>3</sub>Si)Si=C(OSiMe<sub>3</sub>)Ad zum Vergleich der spektroskopischen Daten geeigneter; allerdings wurde es nur als untrennbare Mischung seiner nicht zugeordneten *E*- und *Z*-Isomere durch NMR-Spektroskopie charakterisiert: P. Laschauer, A. G. Brook, A. J. Lough, *Organometallics* **1995**, *14*, 4359.
- [13] Kristallstrukturbestimmung von **6b**: gelbe Quader aus Toluol; C<sub>59.5</sub>H<sub>88</sub>OSi<sub>3</sub>, monoklin, Raumgruppe P2(1)/n; *a* = 1625.8(1), *b* =

1588.5(1),  $c = 2090.6(2)$  pm,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 93.004(2)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 5391.7(7) \times 10^{-30}$  m<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.079$  g cm<sup>-3</sup>; Kristallabmessungen:  $0.31 \times 0.21 \times 0.18$  mm<sup>3</sup>; Diffraktometer: Bruker Smart Apex mit CCD-Detektor; Mo<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung, 173 K;  $2\theta_{\text{max}} = 50.06$ ; 42 661 Reflexe, 9522 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0383$ ), Direkte Methoden; Absorptionskorrektur semiempirisch ( $\mu = 1.03$  cm<sup>-1</sup>); Verfeinerung (gegen  $F_o^2$ ) mit SHELXTL (Version 5.1) und SHELXL-97, 587 Parameter, 0 Restraints,  $R_1 = 0.0732$  ( $I > 2\sigma$ ) und  $wR_2$ (alle Daten) = 0.1505, GOF = 1.237, max./min. Restelektronendichte:  $0.471/-0.306 \times 10^{30}$  e m<sup>-3</sup>. CCDC-631830 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

[14] Gaussian 98 (Revision B.04): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.

[15] H. Ottosson, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4144.

[16] a) A. G. Brook, K. D. Safa, P. D. Lickiss, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4338; b) P. R. Jones, T. F. Bates, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 913; c) M. Kira, T. Maruyama, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3986; d) T. Vezprémi, M. Takahashi, B. Hajgató, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6629.

[17] 2,3-Disilaoxetane: a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 305; b) A. D. Fanta, D. J. DeYoung, J. Belzner, R. West, *Organometallics* **1991**, *10*, 3466; c) A. D. Fanta, J. Belzner, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1993**, *12*, 2177; d) M. Weidenbruch, A. Pellmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 935; e) J. E. Mangette, D. R. Powell, J. C. Calabrese, R. West, *Organometallics* **1995**, *14*, 4064.