

## Zur Kenntnis des stabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$ <sup>1)</sup>

Nils Wiberg\* und Gerhard Wagner

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
 Meiserstr. 1, D-8000 München 2

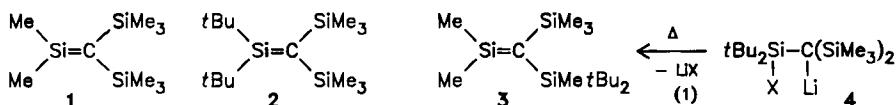
Eingegangen am 16. Oktober 1985

Die Verbindung  $t\text{Bu}_2\text{SiF} - \text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ , gelöst in Diethylether, zerfällt in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bei Raumtemperatur in ein Monotetrahydrofuran-Addukt von  $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$  (3). Reines kristallisiertes, bei Raumtemperatur kinetisch stabiles und bei  $60^\circ\text{C}$  langsam thermolysierendes 3 entsteht aus  $3 \cdot \text{THF}$  durch azeotropes Abdestillieren von THF mit Benzol. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Silaethens 3 deutet auf einen raschen intramolekularen Methylgruppenaustausch. 3 reagiert mit  $\text{RO} - \text{H}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeCO}$ ),  $\text{Br} - \text{H}$ ,  $\text{Br} - \text{Br}$ ,  $\text{F} - \text{BF}_2$  unter Insertion in die angezeigten Bindungen, mit Propen, Isobuten, Aceton unter En-Reaktion und mit Butadien, Aziden oder Methylvinylether unter  $[2 + 4]$ -,  $[2 + 3]$ - bzw.  $[2 + 2]$ -Cycloaddition.

### On the Stable Silaethene $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$ <sup>1)</sup>

$t\text{Bu}_2\text{SiF} - \text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$  decomposes in diethyl ether in the presence of  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  at room temperature into a monotetrahydrofuran adduct of  $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$  (3). Pure crystalline 3 is obtained from  $3 \cdot \text{THF}$  by removing THF by azeotropic distillation with benzene. It is kinetically stable at ambient temperature and decomposes slowly at  $60^\circ\text{C}$ . The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the silaethene 3 indicates a rapid intramolecular methyl exchange. 3 reacts with  $\text{RO} - \text{H}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeCO}$ ),  $\text{Br} - \text{H}$ ,  $\text{Br} - \text{Br}$ ,  $\text{F} - \text{BF}_2$  by insertion into the indicated bonds, with propene, isobutene, acetone by ene reaction, and with butadiene, azides, or methyl vinyl ether by  $[2 + 4]$ ,  $[2 + 3]$ , or  $[2 + 2]$  cycloaddition, respectively.

Wie in der vorstehenden Veröffentlichung<sup>2)</sup> angedeutet wurde, sprechen Studien am Kalottenmodell für eine erhöhte kinetische Stabilität des sterisch überladenen Silaethens 2 hinsichtlich seiner Dimerisierung und damit für die Möglichkeit einer Isolierung des ungesättigten Systems bei Normalbedingungen (2 leitet sich vom wohluntersuchten, selbst bei  $-100^\circ\text{C}$  nicht isolierbaren Silaethen 1<sup>3)</sup> durch Ersatz zweier Methyl durch *tert*-Butylgruppen ab). Tatsächlich ist jedoch 2 hinsichtlich des etwas weniger sperrigen Silaethens 3, in das es sich rasch umlagert, instabil<sup>2)</sup>.



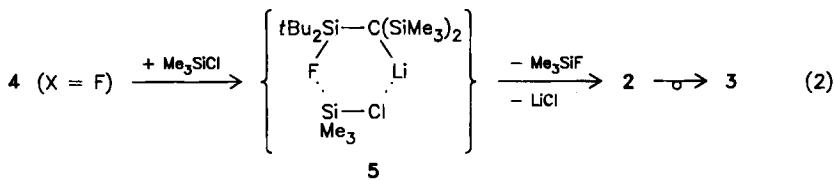
**3** bildet sich durch LiF-Eliminierung aus der Vorstufe **4** ( $X = F$ ) bei  $100^\circ\text{C}$  (1), ist aber unter diesen Darstellungsbedingungen bereits thermolabil<sup>2)</sup>.

Da auch im Falle von **3** mit einer gegenüber **1** stark erhöhten kinetischen Dimerisierungsstabilität gerechnet werden konnte, was die Isolierung von **3** bei Normalbedingungen möglich erscheinen ließ, bestand die Aufgabe nunmehr darin, die Darstellungstemperatur für **3** durch Erleichterung der LiF-Eliminierung aus **4** ( $X = F$ ) ausreichend weit zu senken.

### Erzeugung und Isolierung des Silaethens **3**

Nach bisherigen Erkenntnissen erhöht sich die Geschwindigkeit der nach 1. Reaktionsordnung erfolgenden Bildung von **1** aus  $\text{Me}_2\text{SiX} - \text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  mit abnehmender Basizität des Halogenids  $X^-$  (also in Richtung  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ ) sowie zunehmender Acidität des solvatisierten Lithiums  $\text{Li}^+$  (also in Richtung  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_n^+ < \text{Li}(\text{THF})_4^+ < \text{Li}(\text{OEt}_2)_n^+$ <sup>3)</sup>. In der Tat zerfällt auch **4** ( $X = \text{Br}$ ) viel rascher als **4** ( $X = \text{F}$ )<sup>2)</sup>. Doch erfolgt die Bildung von **4** ( $X = \text{Br}$ ) aus  $t\text{Bu}_2\text{SiBr} - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{MeLi}$  in Tetrahydrofuran (THF) — anders als die Bildung von **4** ( $X = \text{F}$ ) aus  $t\text{Bu}_2\text{SiF} - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  — langsamer als dessen Zerfall, so daß das erzeugte Silaethen **3** von dem zu seiner Erzeugung benötigten Methylolithium abgefangen wird<sup>2)</sup>. Andererseits erniedrigt sich die Zersetzungstemperatur für **4** ( $X = \text{F}$ ) beim Übergang vom Tetrahydrofuran- zum Diethylether-Addukt nicht so stark, daß das Silaethen **3** unter den Darstellungsbedingungen bereits kinetisch stabil wäre<sup>2)</sup>.

Eine Möglichkeit zur Generierung von **3** unter metastabilen Bedingungen wurde letztendlich in der Thermolyse von **4** ( $X = \text{F}$ ) in Anwesenheit von Chlortrimethylsilan aufgefunden<sup>4)</sup>. Die Reaktion verläuft — möglicherweise auf dem Wege über **5** — gemäß (2) und ist bei Raumtemperatur nach ca. 1 h abgeschlossen. Benutzt man das Tetrahydrofuran-Addukt von **4** ( $X = \text{F}$ ), gelöst in Diethylether, und zieht nach Umsatzende alles Flüchtige im Hochvakuum vom Reaktionsgemisch ab, so verbleibt ein gelber Rückstand, aus dessen — von unlöslichem Lithiumchlorid befreiter — ethrischer Lösung beim Abkühlen farblose, bei Raumtemperatur leidlich metastabile Kristalle der Zusammensetzung **3** · THF ausfallen.



Solvatfreies Silaethen **3** bildet sich in entsprechender Weise durch einstündiges Stehenlassen einer Lösung des Diethylether-Addukts von **4** ( $X = \text{F}$ ) in HCl-freiem Chlortrimethylsilan. Allerdings beträgt die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Ausbeute an **3** unter diesen Bedingungen nur 60–70%; es entstehen noch weitere Produkte, von denen das Silaethen bisher nicht abgetrennt werden konnte. Seine Existenz geht aber aus NMR-Spektren sowie charakteristischen Reaktionen (s. unten) eindeutig hervor.

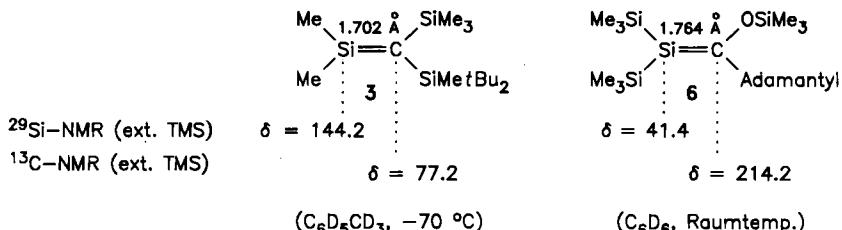
Reines, solvatfreies Silaethen **3** konnte aus **3** · THF durch Abdestillieren des gebundenen Tetrahydrofurans mit Benzol und Umkristallisieren des von THF befreiten Produkts aus Pentan bei tiefen Temperaturen gewonnen werden.

### Charakterisierung von 3

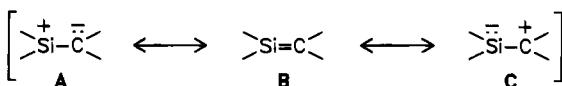
Das Silaethen 3 bildet farblose, in gängigen organischen Medien (Diethylether, Tetrahydrofuran, Benzol, Pentan) gut lösliche Prismen. Die sehr hydrolyse- und luftempfindliche Substanz ist bei Raumtemperatur leidlich kinetisch stabil; sie zersetzt sich bei  $60^\circ\text{C}$  erst in Tagen (bei  $100^\circ\text{C}$  in Stunden) in ein Produktgemisch.

Nach einer von Müller durchgeführten Kristallstrukturanalyse<sup>4c)</sup> beträgt der Abstand der zentralen Atome Silicium und Kohlenstoff in 3  $1.702 \text{ \AA}$ ; er entspricht damit dem für eine SiC-Doppelbindung vorausgesagten Wert<sup>6)</sup>. Die Verbindung weist ein praktisch planares  $\text{C}_2\text{Si}=\text{CSi}_2$ -Gerüst auf (Winkelsumme am ungesättigten Si- und C-Atom jeweils  $360.0^\circ$ ; Verdrillung um die Si=C-Doppelbindung lediglich  $1.6^\circ$ ). Somit ist die Geometrie des „stabilen“ Silaethens der Geometrie organischer Ethene sehr ähnlich, was einen vergleichbaren Bindungszustand beider Systeme impliziert.

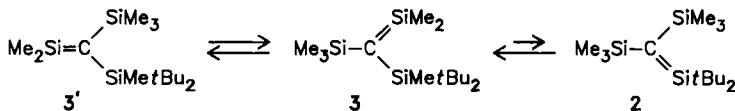
Während unserer Arbeiten an 3 wurde eine weitere Siliciumverbindung mit Si=C-Doppelbindung durch Brook et al., nämlich der Silaenolether 6, bekannt gemacht<sup>7)</sup>. Der Abstand der zentralen Atome des ungesättigten Systems 6, dessen zentrales Atomgerüst um die Si=C-Bindung um  $14.6^\circ$  verdreht ist, beträgt  $1.764 \text{ \AA}$ ; er ist damit um  $0.062 \text{ \AA}$  länger als im Silaethen 3 und auch noch länger (um  $0.017 \text{ \AA}$ ) als im Tetrahydrofuran-Addukt von 3<sup>4b)</sup>. Die NMR-Signale der ungesättigten Atome in 3 und 6 weisen erstaunlich unterschiedliche Lagen auf. Verglichen mit dem  $^{29}\text{Si}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal von 3 ist das entsprechende  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal von 6 beachtlich zu höherem, das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal von 6 beachtlich zu tiefem Feld verschoben (s. Formeln).



Der Bindungszustand des stabilen Silaethens 3 lässt sich hiernach mit Vorteil durch die Grenzformeln A und B, der des Silaethens 6 besser durch B und C beschreiben. (Die chemische Verschiebung des ungesättigten Kohlenstoffatoms in 6 entspricht lagemäßig der des positiv geladenen Kohlenstoffs in Verbindungen des Typs  $\text{RO}-\overset{+}{\text{C}}\text{S}^-$ .) Somit stellen die Verbindungen 3 und 6 hinsichtlich des Bindungszustands inverse Silaethene dar.



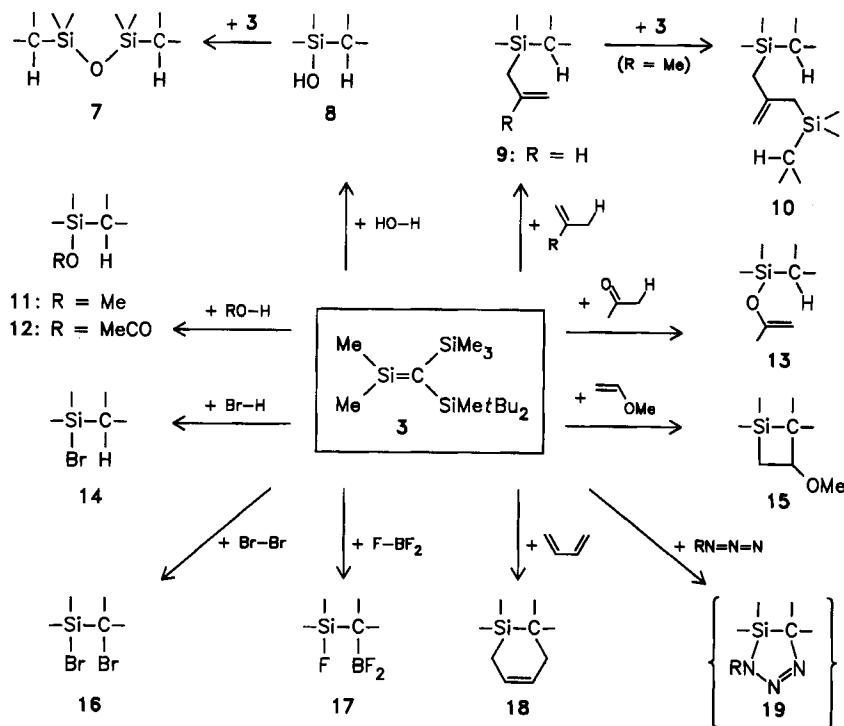
Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von gelöstem 3 bei Raumtemperatur weisen auf einen Methylgruppenaustausch im Sinne von  $3' \rightleftharpoons 3 \rightleftharpoons 2$  (entsprechende Umlagerungsprozesse konnten im Falle des nichtisolierbaren Silaethens 1 nachgewiesen werden<sup>3)</sup>).



Dementsprechend erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  bei  $+30^\circ\text{C}$  neben dem schmalen *t*Bu-Signal nur ein einziges, verbreitertes Signal für die siliciumgebundenen Methylgruppen, das sich mit steigender Temperatur verschmälert. Mit sinkender Temperatur wird das Signal der *Si*-Methylgruppen zunächst breiter, um dann in Einzelsignale für die  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und  $\text{MeSi}$ -Protonen sowie die Protonen der bezüglich der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe *cis*- sowie *trans*-ständigen Methylgruppe von  $\text{Me}_2\text{Si}$  aufzuspalten (Tab. 2). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  beobachtet man bei  $+15^\circ\text{C}$  neben zwei schmalen Signalen für die *t*Bu-Gruppen und je einem verbreiterten Signal für die  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und  $\text{MeSi}$ -Gruppe ein gemeinsames, breites Signal für die  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppe. Letzteres spaltet mit sinkender Temperatur in zwei Signale auf, wobei sich die anderen *Si*-Signale zugleich verschmälern (Tab. 2).

### Reaktivität von **3**

Das isolierbare, kinetisch stabile Silaethen **3** reagiert mit Reaktanden zu Produkten, die denen des nicht isolierbaren, kinetisch instabilen Silaethens **1<sup>3)</sup>** entsprechen. So addieren sich etwa Wasser, Methanol oder Essigsäure an das Silaethen unter Bildung der Produkte **7**, **8**, **11**, **12**. Das basische Methanol wird hierbei von **3** wie von **1<sup>3)</sup>** rascher als die weniger basische Essigsäure addiert, was dafür spricht, daß die Insertionen von **3** auf dem Wege über Addukte aus **3** und den als Lewis-Basen wirkenden Reaktanden ROH ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeCO}$ ) erfolgen, die der Verbindung **3**·THF<sup>4c)</sup> entsprechen (wäre



Tab. 1. Kenndaten einiger Verbindungen des Typs  $M_2SiX - CY(SiMe_3)(SiMeBu_2)$  ( $HV =$ Hochvakuum,  $RT =$ Raumtemp.).

Nº.	X	Y	Schmp. [°C] (Sdp./HV SbP./HV)	<sup>1</sup> H-NMR (δ ± 0.005) <sup>a</sup>			MS (70 eV) <sup>b</sup> (%)			
				Me <sub>2</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	tBu	SiX	CX	M <sub>r</sub> /M <sub>+</sub> M <sub>+</sub> – tBu M <sub>+</sub> – SiMe <sub>3</sub>	
7	OR <sup>c</sup>	H	95–97 (70–80)	T: 0.335 0.384	0.213 (breit)	1.013 (breit)	–	–0.299 (breit)	618 0	0 33.1 100
8	OH	H	100–103 (70–80)	T: 0.223 0.310	0.155 0.136	0.983 1.051	1.405 –0.313	318 0	14.1 0	20.9 87.5
9	–CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	<RT	T: 0.204 0.228	0.215 0.228	0.188 1.019	0.997 e)	–0.441	0	0
10	–CH <sub>2</sub> C≡CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> R <sup>c</sup>	H	40–45	E: 0.294 0.340	0.258 0.228	1.035 1.051	0.997 0.350	656 0	0.3 0	4.4 2.7 51.9
11	OMe	H	112–113 (80)	T: 0.177 0.256	0.144 0.111	0.953 1.021	3.226 1.968	–0.321 –0.063	332 360	32.8 11.1 100
12	OCOMe	H	40–42 (100)	T: 0.408 0.449	0.195 0.168	1.016 1.035	1.968 0.997	–0.063 –0.248	0 0	46.2 11.1 100
13	–OC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	H	<RT (80–100)	T: 0.302 0.400	0.185 0.158	0.997 1.047	1.047 0.989	–0.248 –0.044	358 0	12.4 0
14	Br	H	147–149 (70)	B: 0.714 (breit)	0.297 0.240	0.989 1.019	– 1.014	381 0	88.9 0	51.9 12.1 100
15a	–CH <sub>2</sub> –CH(–OMe) <sub>2</sub>		150–154 <td>T: 0.527 0.390</td> <td>0.295 0.143</td> <td>1.014 (breit)</td> <td>d)</td> <td>d)</td> <td>d)</td> <td>5.5 37.7 97.3</td>	T: 0.527 0.390	0.295 0.143	1.014 (breit)	d)	d)	d)	5.5 37.7 97.3
b				0.442 0.420	0.268 1.014	1.043 1.204	j)	j)	j)	23.6 100
16	Br	Br	160–164 (60–70)	T: 0.901 0.929	0.449 0.359	1.196 1.204	–	–	460 0	2.6 35.2
17	F	BF <sub>2</sub>	123–127 (60–70)	T: 0.543 0.459	0.352 (breit)	0.296 (breit)	–	– d)	367 0	1.9 0
18	–CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> –		161–162	T: 0.326 (breit)	0.226 0.182	1.098 1.108	h)	354 0	1.7 0	29.4 100

<sup>a)</sup> 90 MHz,  $\delta$  = 30 °C; Lösungsmittel: T =  $\text{CCl}_4$ , B =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , E =  $\text{Diethylether}$ . – <sup>b)</sup>  $M_w$  = relative Molekulmasse des Hauptisotops;  $\eta_0$  = relative Häufigkeit des Hauptisotops, bez. auf den Hauptpeak = 100%. – <sup>c)</sup> R = ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $(\text{Bu}_2\text{Mes})\text{CH} - \text{SiMe}_2$ . – <sup>d)</sup>  $^{11}\text{B-NMR}$  (ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta$  = 27.5 (Halbho-thenbreite 239 Hz). – <sup>e)</sup>  $1.596 + 1.669$  (m,  $\text{CH}_2$ ),  $4.875 + 5.033$  (m,  $=\text{CH}_2$ ),  $5.670$  (m,  $\text{CH} =$ ),  $5.765$  (m,  $\text{HC} = \text{CH}$ ),  $6.497$  (m,  $=\text{CH}_2$ ). – <sup>f)</sup>  $1.738$  (d,  $J = 0.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $3.967 + 4.017$  (s + m,  $=\text{CH}_2$ ),  $5.559 + 5.765$  (m,  $\text{HC} = \text{CH}$ ),  $2.520 + 2.678$  (m,  $\text{CH}_2 - \text{C}$ ),  $1.197 + 1.335$  (m,  $\text{SiCH}_2$ ). – <sup>g)</sup>  $3.141$  ( $\text{CH}_3$ ),  $4.101 + 4.227$  (m,  $\text{CH}$ ),  $1.518 + 1.298$  (m,  $\text{CH}_2$ ). – <sup>h)</sup>  $3.125$  ( $\text{CH}_3$ ),  $4.227 + 4.448$  (m,  $\text{CH}$ ),  $1.644 + 1.518$  (m,  $\text{CH}_2$ ).

die Protonenübertragung erster Additionsschritt, so sollte Essigsäure rascher als Methanol reagieren).

Ähnlich wie mit den O—H-Bindungen von Wasser, Alkoholen, Säuren setzt sich das Silaethen 3 mit vielen anderen a—b-Einfachbindungssystemen unter *Insertion* in die a—b-Bindung um. Als weitere Beispiele seien etwa die Reaktionen mit Bromwasserstoff, Brom sowie Bor trifluorid zu den Produkten **14**, **16** und **17** genannt. Aber auch gegenüber Doppelbindungssystemen verhält sich 3 sehr reaktiv. So bilden etwa Propen, Isobuten oder Aceton mit 3 die *En-Reaktionsprodukte* **9**, **10** und **13** (**10** entsteht durch zweifache En-Reaktion von Isobuten mit 3). Butadien, Azide RN<sub>3</sub> und Methylvinylether reagieren zu [2 + 4]-, [2 + 3]- und [2 + 2]-*Cycloaddukten* **18**, **19** und **15** (die Addukte **19** sind unter den Darstellungsbedingungen thermolabil und zerfallen in analoger Weise wie die [2 + 3]-Cycloaddukte von 1 mit Aziden unter [2 + 3]-Cycloreversion in Silaketimine Me<sub>2</sub>Si=NR und das Diazomethan (Me<sub>3</sub>Si)(Me<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub>Si)CN<sub>2</sub> bzw. unter Umlagerung<sup>3)</sup> in [(Me<sub>3</sub>Si)RN—Me<sub>2</sub>Si](Me<sub>3</sub>Si)CN<sub>2</sub>, vgl. exp. Teil].

Einige charakteristische Kenndaten der als Trisilylmethane klassifizierbaren Verbindungen **7**–**18** (allgemeine Formel Me<sub>2</sub>SiX—CY(SiMe<sub>3</sub>)(SiMe<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub>)) sind in Tab. 1 wiedergegeben. Es handelt sich um farblose, meist kristallisierte, in organischen Medien gut lösliche, thermostabile, luft- und hydrolysestabile Substanzen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung der beschriebenen Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: Tetrahydrofuran- sowie Diethylether-Addukt von *t*Bu<sub>2</sub>SiF—CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4**, X = F)<sup>2)</sup>, *t*Bu<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub><sup>8)</sup>, *t*BuN<sub>3</sub><sup>9)</sup>. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: 90 oder 200 MHz, δ (ppm), TMS intern (positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung). – Die Molekülmasse und die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen wurden anhand des M<sup>+</sup>-Peaks sowie dessen Isotopenmuster massenspektroskopisch (Varian CH7) überprüft.

### 2-(*Di-tert-butylmethysilyl*)-1,1-dimethyl-2-(trimethylsilyl)-1-silaethen (**3**)

a) *Darstellung von 3 · THF*: Nach 1 h Reaktion von 0.56 g (1.50 mmol) **4** · 4THF (X = F)<sup>2)</sup> mit 0.5 ml (4.0 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl in 2 ml Diethylether bei Raumtemp. wird alles bei Raumtemp. Flüchtige im Hochvak. abgezogen (enthält Me<sub>3</sub>SiF; Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe; <sup>1</sup>H-NMR (Ether): δ = 0.182, d, J = 7.3 Hz), der verbleibende feste, gelbe Rückstand in 2 ml Ether gelöst und unlösliches LiCl abfiltriert. Aus der gelben etherischen Lösung fällt beim Abkühlen (gegebenenfalls nach Einengen) farbloses kristallisiertes **3 · THF** aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether 0.25 g (0.67 mmol; 45%) reines **3 · THF**, Schmp. 87–91 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (THF): δ = 0.049 (s, Me<sub>3</sub>Si), 0.082 (s, MeSi), 0.446 (s, Me<sub>2</sub>Si), 0.969 (s, *t*Bu); (Ether): δ = 0.065 (s, Me<sub>3</sub>Si + MeSi), 0.483 (s, Me<sub>2</sub>Si), 0.978 (s, *t*Bu), 2.084 + 4.204 (jeweils m, THF); (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.390 (s, Me<sub>3</sub>Si + Me<sub>2</sub>Si), 0.390 (s, MeSi), 1.290 (s, *t*Bu), 1.130 + 3.556 (jeweils m, THF). – <sup>29</sup>Si-NMR (Ether, ext. TMS): δ = -7.503 (s, SiMe<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub>), 7.579 (s, SiMe<sub>3</sub>), 52.39 (s, Me<sub>2</sub>Si). – MS (70 eV): Überlagerung des Massenspektrums von **3** (vgl. übrigen Versuch) und THF. – Kristallstruktur von **3 · THF** vgl. Lit.<sup>4b)</sup>.



b) *Darstellung von 3 in Lösung*: Beim 1stdg. Stehenlassen einer Lösung des Diethylether-Addukts von **4** (X = F) (aus 0.30 g (0.73 mmol) *t*Bu<sub>2</sub>SiF — CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>2)</sup> in 1.0 ml Me<sub>3</sub>SiCl bei

Raumtemp. scheiden sich 0.030 g (94%) LiCl ab. Man filtriert die Reaktionslösung und zieht von ihr alles Flüchtige im Hochvak. bei Raumtemp. ab. Der verbleibende, in Pentan gelöste, gelbliche, zähflüssige Rückstand enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Silaethen 3 in 60–70proz. Ausbeute (Charakterisierung s. nachfolgender Versuch) neben unbekannten Produkten ( $\delta = 0.299, 0.283, 0.275, 0.261, 0.234, 0.188, 0.171$ ).

c) *Isolierung von solvatfreiem 3:* Man kondensiert im Hochvak. das Benzol einer in einem Kolben A befindlichen Lösung von 0.54 g (1.50 mmol) 3 · THF in 25 ml Benzol in einen auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Kolben B, der 20 mmol reines BuLi als THF-Fänger enthält. Nach Kühlung von A auf  $-78^\circ\text{C}$  und Erwärmen von B auf Raumtemp. wird das Benzol wieder nach A zurückkondensiert. Man wiederholt den beschriebenen Vorgang 40mal und kondensiert dann auf dem benzolfreien Rückstand in A 1 ml Pentan. Die erhaltene Lösung wird 2–3 d auf  $-90^\circ\text{C}$  (Bildung von Kristallkeimen), dann auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man gießt das Pentan von den gebildeten Kristallen ab und zieht verbleibendes Lösungsmittel im Hochvak. ab: 0.18 g (0.60 mmol; 40%) farbloses 3. –  $^1\text{H-NMR}$ : vgl. Tab. 2. – MS (70 eV):  $m/z = 300$  (1.9%,  $3^+$ ), 285 (1.3,  $3^+ - \text{Me}$ ), 243 (21.8,  $3^+ - t\text{Bu}$ ), 201 (2.3), 187 (6.6), 171 (10.5), 157 (19.8,  $t\text{Bu}_2\text{MeSi}^+$ ), 131 (71.6), 73 (100,  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ). – Kristallstruktur von 3 vgl. Lit.<sup>4c</sup>.

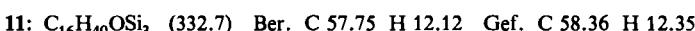
Tab. 2. NMR-Daten des Silaethens 3

Kern	Meß-temp. [°C]	$\text{Me}_2\text{Si} =$	NMR ( $\delta$ -Werte, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ) <sup>a)</sup>	$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{MeSi}$	$\text{Me}_3\text{C}$	$\text{Me}_3\text{C}$	$=\text{C}\backslash$
$^1\text{H}$	28 <sup>b)</sup>	0.225 (br)	0.225 (br)	0.225 (br)	1.008 <sup>b)</sup>	—	—	—
	-50 <sup>d)</sup>	0.441/0.211	0.337	0.346	1.086 <sup>c)</sup>	—	—	—
$^{13}\text{C}$	+28 <sup>b)</sup>	8.1 (br)	8.1 (br)	8.1 (br)	30.73	21.79	e)	e)
	+15 <sup>b)</sup>	8.7 (br)	8.0 (br)	g)	30.76	21.83	e)	e)
	-15 <sup>b)</sup>	9.0 (br)	7.37	-1.48	30.73	22.09	78.01	
	-70 <sup>d)</sup>	10.81/5.85	7.06	-2.10	30.11	21.80	77.20	
$^{29}\text{Si}$	-70 <sup>d)</sup>	144.20	-4.60	6.00	—	—	—	—

a) br = breit. – b) Signallagen in  $\text{C}_6\text{D}_5$ : 0.441, 0.441, 0.441, 1.190. – c) Zusätzlich erscheint noch ein zweiter Satz von Signalen für 3 (Flächenverhältnis der beiden Signalsätze ca. 7:1): ?/0.275, 0.384, 0.119, 1.172 (andere Konformation von 3?, Komplex mit Molekülen des Lösungsmittels?). – d) In Zusammenarbeit mit Dr. B. Wrackmeyer, Universität München. – e) Nicht bestimmt.

f) In Zusammenarbeit mit Dr. G. Fischer, Universität München. – g) Nicht bestimmbar.

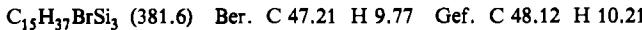
*Umsetzung von 3 mit Methanol und Essigsäure:* Beim Zutropfen von Methanol bzw. Essigsäure in Ether zu einer Lösung von 3 in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  bildet sich *(Di-tert-butylmethylsilyl)(methoxydimethylsilyl)(trimethylsilyl)methan* (11) bzw. *(Acetoxydimethylsilyl)(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylsilyl)methan* (12) in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle nach der Sublimation von 11 bei  $80^\circ\text{C}$  im Hochvak. bzw. ein farbloses, zähes, kristallin erstarrendes Öl bei der Destillation von 12 bei  $100^\circ\text{C}$  im Hochvakuum.



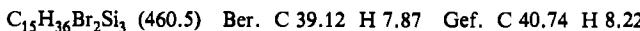
Charakterisierung: Tab. 1. – Anmerkung: Beim Zutropfen eines äquimolaren Gemischs von Methanol und Essigsäure in Ether zu 3 in Ether bei Raumtemp. bildet sich – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – 60% 11 und 40% 12.

*Umsetzung von 3 mit Bromwasserstoff:* Zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von 0.332 g (1.10 mmol) 3 in 3 ml Ether werden 7 mmol HBr (erzeugt durch Bestrahen einer

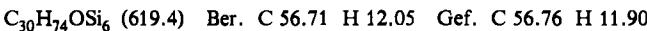
Lösung von 7 mmol Br<sub>2</sub> in 20 ml Toluol mit Sonnenlicht) kondensiert. Man erwärmt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. und zieht alles im Hochvak. Flüchtige ab. Durch Sublimation des Rückstandes bei 70°C im Hochvak. erhält man 0.380 g (0.99 mmol, 91%) farbloses kristallisiertes (*Bromdimethylsilyl*)(*di-tert-butylmethysilyl*)(*trimethylsilyl*)methan (14). Charakterisierung: Tab. 1.



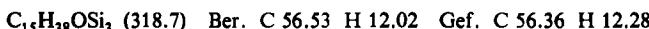
*Umsetzung von 3 mit Brom:* Beim Versetzen einer Lösung von 3 in Pentan mit einer äquimolaren Menge Brom bei -78°C entsteht *Brom(bromdimethylsilyl)(di-tert-butylmethysilyl)(trimethylsilyl)methan* (16) in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle nach Sublimation im Hochvakuum. Charakterisierung: Tab. 1.



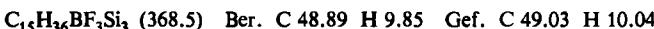
*Umsetzung von 3 mit Wasser:* Beim Zutropfen von entgastem, destilliertem Wasser zu einer Lösung von 3 in Ether bei Raumtemp. bildet sich *Bis[(di-tert-butylmethysilyl)(trimethylsilyl)methyl]dimethylsilyl oxide* (7) in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle nach Sublimation im Hochvak. bei 70-80°C. Charakterisierung: Tab. 1.



Tropft man umgekehrt langsam eine Lösung von 0.033 g (0.11 mmol) 3 in 2 ml THF zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 0.3 ml (16 mmol) Wasser in 7 ml THF, so bildet sich – laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum – neben 7 (30%) (*Di-tert-butylmethysilyl*)(*hydroxydimethylsilyl*)(*trimethylsilyl*)methan (8) mit 70% Ausbeute. Charakterisierung durch Vergleich mit einer wie folgt dargestellten Probe: Man röhrt ein Gemisch von 0.35 g (0.91 mmol) 14, gelöst in 2 ml Diethylether, und 0.20 g (5.0 mmol) NaOH, gelöst in 30 ml Wasser, 2 d bei Raumtemperatur. Es wird mit Pentan extrahiert, der Extrakt eingeengt und der farblose Rückstand bei 70-80°C im Hochvak. sublimiert. 0.25 g (0.78 mmol; 86%) farbloses kristallisiertes 8. Charakterisierung: Tab. 1. – IR (KBr): 3690 cm<sup>-1</sup> (OH).



*Umsetzung von 3 mit Bortrifluorid:* Beim Zutropfen von Bortrifluorid-Diethylether zu 3 in Ether bei -78°C bildet sich (*Di-tert-butylmethysilyl*)(*difluoroboryl*)(*fluordimethylsilyl*)(*trimethylsilyl*)methan (17) – laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum – in ca. 70proz. Ausb. neben anderen, möglicherweise auf BF<sub>3</sub>-Hydrolyse zurückgehenden Produkten. Charakterisierung: <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit authentischer, wie folgt dargestellter Probe: Zu einer Lösung von 0.49 g (0.80 mmol) 4·4THF (X = F)<sup>2)</sup> in 1 ml Ether bei -78°C werden 0.2 ml (1.6 mmol) BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> gegeben. Man erwärmt auf Raumtemp. und läßt 24 h stehen, wobei sich (auf dem Wege über das Tetrahydrofuran-Addukt von Me<sub>2</sub>SiF – CLi(SiMe<sub>3</sub>)(SiMe<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub>)<sup>2)</sup> die Verbindung 17 bildet. 0.20 g (0.55 mmol; 65%) farblose Kristalle durch Sublimation bei 60-70°C im Hochvak. Charakterisierung: Tab. 1.

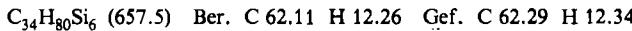


*Umsetzung von 3 mit Propen:* Auf eine auf -196°C gekühlte Mischung von 61 mg (0.20 mmol) 3 und 0.5 ml Ether in einem NMR-Rohr werden 25 ml (~1.1 mmol) Propengas kondensiert. Nach Abschmelzen des Glasrohrs und Erwärmen auf Raumtemp. enthält die Reaktionsmischung – laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum – (*Di-tert-butylmethysilyl*)(*dimethyl-2-propenylsilyl*)(*trimethylsilyl*)methan (9) in quantitativer Ausbeute. Farblose, zähe Flüssigkeit nach Abziehen aller flüchtigen Anteile im Hochvak. bei Raumtemperatur. Charakterisierung: Tab. 1.



*Umsetzung von 3 mit Isobuten:* Auf eine auf -196°C gekühlte Mischung von 183 mg (0.61 mmol) 3 und 1.5 ml Ether in einem NMR-Rohr werden 25 ml (1.1 mmol) Isobutengas kondensiert.

Nach Abschmelzen des Glasrohrs und Erwärmen auf Raumtemp. enthält die Reaktionsmischung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – *(2-Methylen-1,3-propandiyl)bis[(di-tert-butylmethysilyl)(trimethylsilyl)methyl]dimethylsilan* (**10**) in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle nach Abziehen aller im Hochvak. bei Raumtemp. flüchtigen Anteile. Charakterisierung: Tab. 1.



*Umsetzung von 3 mit Aceton:* Bei Zutropfen von 0.325 g (1.08 mmol) **3** in 1 ml Ether zu einer Lösung von 0.2 ml (2.7 mmol) Aceton in 2 ml Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  bildet sich *(Di-tert-butylmethysilyl)silyl(isopropenyl)dimethylsilyl(trimethylsilyl)methan* (**13**) in quantitativer Ausbeute. Farbloses, zähflüssiges Öl nach der Destillation bei  $100 - 120^\circ\text{C}$  im Hochvak. Charakterisierung: Tab. 1.

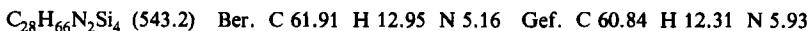


*Umsetzung von 3 mit 1,3-Butadien:* Auf eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Mischung von 168 mg (0.56 mmol) **3** und 0.8 ml Ether in einem NMR-Rohr werden 25 ml ( $\approx 1.1$  mmol) gasförmiges 1,3-Butadien kondensiert. Nach Abschmelzen des Rohrs und Erwärmen auf Raumtemp. enthält die Reaktionsmischung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – *6-(Di-tert-butylmethysilyl)-1,1-dimethyl-6-(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen* (**18**) in quantitativer Ausbeute. Charakterisierung durch  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit authentischer Probe<sup>2)</sup>. Vgl. auch Tab. 1.

#### *Umsetzung von 3 mit Aziden RN<sub>3</sub>*

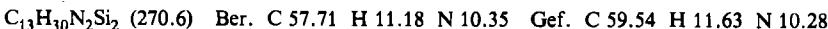
a) *Umsetzung mit Azidotri-tert-butylsilan:* 0.921 g (2.48 mmol) **3**, gelöst in 10 ml Diethylether + 3 ml Tetrahydrofuran, werden bei  $-60^\circ\text{C}$  mit 0.610 g (2.53 mmol)  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ , gelöst in 2 ml Diethylether, versetzt. Man erwärmt die Reaktionsmischung im Laufe von 14 h auf Raumtemp., kondensiert von ihr alle bei Raumtemp. flüchtigen Anteile ab und nimmt den gelben, zähflüssigen Rückstand mit 5 ml Pentan auf. Aus dieser Lösung kristallisieren bei  $-78^\circ\text{C}$  0.686 g (2.01 mmol, 81%) *N-(Tri-tert-butylsilyl)dimethylsilanimin-Tetrahydrofuran(1/1)*,  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}(\text{Bu}_3)\cdot\text{THF}$ , in farblosen Nadeln. Die fraktionierende Destillation der Mutterlauge liefert bei  $40 - 60^\circ\text{C}$  im Hochvak. 0.486 g (1.90 mmol, 77%) *Diazo(di-tert-butylmethysilyl)(trimethylsilyl)methan*, ( $t\text{Bu}_2\text{MeSi})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ , als gelbes, bei  $40 - 45^\circ\text{C}$  im Hochvak. siedendes Öl.

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}(\text{Bu}_3)\cdot\text{THF}$ :  $^1\text{H-NMR}$  (Pantan):  $\delta = 0.263$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.048 (s,  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ ), 2.110 + 4.420 (jeweils m, THF). – Das THF-Addukt zerfällt beim Erhitzen auf  $60^\circ\text{C}$  langsam unter Abspaltung von THF in das Dimere des Silaketamins  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}(\text{Bu}_3)$ , nämlich *1,3-Bis(tri-tert-butylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,2,4-diazadisiletan*, [–  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{Si}(\text{Bu}_3))_2$ ], das aus Diethylether in Form farbloser, bei  $268^\circ\text{C}$  schmelzender Kristalle erhalten wird. –  $^1\text{H-NMR}$  (Ether):  $\delta = 69.6$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 109.8 (s,  $\text{Si}(\text{Bu}_3)$ ); (Benzol):  $\delta = 70.8$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 110.8 (s,  $\text{Si}(\text{Bu}_3)$ ). – MS (70 eV; Hauptisotopenpeaks, in Klammern Häufigkeit):  $m/z = 485$  (100%,  $\text{M}^+ - t\text{Bu}$ ), 262 (10), 261 (12), 130 (85,  $\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2^+$ ).



Kristallstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}(\text{Bu}_3)\cdot\text{THF}$  vgl. Lit.<sup>5)</sup>, Reaktionen Lit.<sup>3)</sup>.

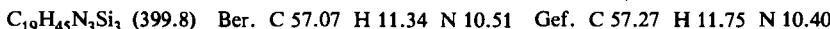
$(t\text{Bu}_2\text{MeSi})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ :  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol):  $\delta = -0.106$  (s,  $\text{MeSi}$ ), 0.119 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.076 (s,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ). – IR (Nujol):  $2040 \text{ cm}^{-1}$  (schwach, antisym. CNN-Valenzschwingung).



*Anmerkung:* Das – verglichen mit  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  – sperrigere Azidosilan  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]/\text{Bu}_2\text{SiN}_3$  (erhältlich durch Azidierung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]/\text{Bu}_2\text{SiBr}^2$ ) in Benzol mit  $\text{NaN}_3$  in Anwesenheit von 12-Krone-6; farblose Kristalle, Schmp.  $135 - 137^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (Ether):  $\delta = 0.238$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.155 (s,  $t\text{Bu}$ ), – 0.280 (s, CH); (Benzol):  $\delta = 0.217$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.059 (s,  $t\text{Bu}$ ), – 0.359 (s, CH)) reagiert – wohl wegen zu großer Sperrigkeit – nicht mit **3**.

b) *Umsetzung mit tert-Butylazid<sup>10)</sup>:* Zu einer Lösung von 0.10 g (0.10 mmol)  $t\text{BuN}_3$  in 0.5 ml Benzol werden bei Raumtemp. 0.025 g (0.080 mmol) **3** in 0.5 ml Benzol gegeben. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -

Spektrum bildet sich hierbei *[(tert-Butyl(trimethylsilyl)amino)dimethylsilyl]diazodis-tert-butylmethylsilylmethan*,  $[(t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{SiMe}_2)(t\text{Bu}_2\text{MeSi})\text{C}=\text{N}=\text{N}$ , mit 80% Ausbeute. Die Abtrennung der Verbindung erfolgte durch präparative HPLC (Säule C8 von DuPont, 250 mm × 21.2 mm; mobile Phase Methanol/THF/Acetonitril 84:15:1; Druck 85 bar; Flow 20 ml/min; Detektion: UV bei 220 nm; Retention: 3.2 min) ( $R_F = 2.67$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol):  $\delta = -0.073$  (s, MeSi), 0.395 (s, Me<sub>3</sub>Si), 0.452 (s, Me<sub>2</sub>Si), 1.123 (s, tBu<sub>2</sub>Si), 1.381 (s, tBuN). – MS (70 eV, wichtige Hauptisotopenpeaks, in Klammern Häufigkeit):  $m/z = 399$  (23%, M<sup>+</sup>), 384 (24, M<sup>+</sup> – 15), 342 (29), 314 (34), 272 (25), 258 (26), 242 (11), 226 (53), 73 (100, Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>). – IR (NaBr): 2105 cm<sup>-1</sup> (schwach, antisym. CNN-Valenzschwingung).



*Anmerkung:* 1) Als weiteres Umsetzungsprodukt konnte das Diazomethanderivat ( $t\text{Bu}_2\text{MeSi})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$  identifiziert werden (ca. 20%; Charakterisierung s. oben), das wohl durch [2 + 3]-Cycloreversion des Addukts **19** aus **3** und  $t\text{BuN}_3$  gebildet wird. 2) Die Umsetzung von **3** mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  führt offensichtlich ähnlich wie die beschriebene Umsetzung von **3** mit  $\text{Me}_3\text{CN}_3$  hauptsächlich über das [2 + 3]-Cycloaddukt **19** zu dessen Umlagerungsprodukt  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2](t\text{Bu}_2\text{MeSi})\text{CN}_2$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol):  $\delta = 0.000$  (s, MeSi), 0.348 (s, Me<sub>3</sub>Si), 0.447 (s, Me<sub>2</sub>Si), 0.945 (s, tBu<sub>2</sub>Si).

*Umsetzung von 3 mit Methylvinylether:* Zu einer auf – 196 °C gekühlten Lösung von 0.24 g (0.78 mmol) **3** in 0.8 ml Ether werden 25 ml (1.2 mmol) gasförmiger Methylvinylether kondensiert. Es bildet sich – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung – *2-(Di-tert-butylmethysilyl)-1,1-dimethyl-3-methoxy-2-(trimethylsilyl)silacyclobutan* (**15**) in zwei isomeren Formen mit *cis*- bzw. *trans*-Anordnung von Me<sub>3</sub>Si/OMe (vergleichbare Mengen). Man zieht alle im Hochvak. flüchtigen Anteile ab. Die Sublimation des verbleibenden Rückstandes liefert bei 80 °C im Hochvak. 0.14 g (0.39 mmol) farbloses kristallisiertes **15**. Charakterisierung: Tab. 1.



#### CAS-Registry-Nummern

**3:** 87937-47-1 / **3 · THF:** 93228-68-3 / **4 · OEt<sub>2</sub>** (X = F): 100229-16-1 / **4 · 4 THF** (X = F): 99837-63-5 / **7:** 100207-12-3 / **8:** 87937-50-6 / **9:** 100207-13-4 / **10:** 100207-14-5 / **11:** 100207-15-6 / **12:** 100207-16-7 / **13:** 87937-52-8 / **14:** 99811-32-2 / **15a:** 100207-17-8 / **15b:** 100207-20-3 / **16:** 87937-49-3 / **17:** 87937-51-7 / **18:** 87937-53-9 / **19** (R = TMS): 100228-53-3 / Me<sub>2</sub>Si = NSi/Bu<sub>3</sub> · THF: 100229-17-2 / [–Me<sub>2</sub>SiN(Si/Bu<sub>3</sub>–)]<sub>2</sub> 100207-18-9 / (*t*Bu<sub>2</sub>MeSi)(Me<sub>3</sub>Si)CN<sub>2</sub> 100207-11-2 / [*t*Bu(Me<sub>3</sub>Si)NSiMe<sub>2</sub>](*t*Bu<sub>2</sub>MeSi)CN<sub>2</sub> 100207-19-0 / [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NSiMe<sub>2</sub>](*t*Bu<sub>2</sub>MeSi)CN<sub>2</sub> 100207-21-4

- 1) 13. Mitteil. über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 65. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 12. (64.) Mitteil. l. c.<sup>2)</sup>.
- 2) *N. Wiberg und G. Wagner*, Chem. Ber. **119**, 1455 (1986), vorstehend.
- 3) Vgl. *N. Wiberg*, J. Organomet. Chem. **273**, 141 (1984).
- 4) Vorläufige Mitteilungen: <sup>4a)</sup> *N. Wiberg und G. Wagner*, Angew. Chem. **95**, 1027 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 1005 (1983). – <sup>4b)</sup> *N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller und J. Riede*, J. Organomet. Chem. **271**, 381 (1984). – <sup>4c)</sup> *N. Wiberg, G. Wagner und G. Müller*, Angew. Chem. **97**, 220 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 229 (1985).
- 5) *N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., April (1986).
- 6) *H. F. Schaefer*, Acc. Chem. Res. **15**, 283 (1982); *Y. Apelioig und M. Karni*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 768.
- 7) *A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang und W. Wong-Ng*, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5667 (1982).
- 8) *M. Weidenbruch und H. Pesel*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1465 (1978); *P. M. Nowakowski und L. H. Sommer*, J. Organomet. Chem. **178**, 95 (1979).
- 9) *J. A. Miller*, Tetrahedron Lett. **34**, 2959 (1975).
- 10) In Zusammenarbeit mit *G. Fischer*, Universität München.