

# Darstellung neuartiger monomerer, oligomerer und polymerer Silyl triflate

**Wolfram Uhlig**

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,  
Postfach, D-4010 Halle/S.

Eingegangen am 20. Juli 1991

**Key Words:** Silyl triflates / Oligosilanes

## Preparation of New Monomeric, Oligomeric, and Polymeric Silyl Triflates

The highly reactive silyl triflates  $R_3SiOSO_2CF_3$  are valuable reagents in organosilicon chemistry. New triflate derivatives of mono- and oligosilanes have been prepared by substitution of phenyl groups or hydrogen atoms for the trifluoromethanesulfonyl group. The presence of the electron-withdrawing triflate group leads to a strong deactivation of the other substituents at the silicon atom, and the displacement of a second phenyl group at the same silicon atom is much slower than

the first step. For this reason in the case of phenylated oligosilanes stepwise monosubstitution of the silicon atoms has been found. Other new oligomeric silyl triflates are obtained by reaction of silanediyl(triyl) bis(tris)(trifluoromethanesulfonates) with lithium derivatives of organosilicon compounds. Finally, the cleavage of silicon–phenyl bonds of poly[methyl(phenyl)silanes] by  $CF_3SO_3H$  leads to triflate derivatives of polysilanes.

In den letzten Jahren haben Trifluormethansulfonate von Silicium als effektive Reagenzien für viele Silylierungs-Prozesse eine Ausnahmestellung erlangt. Dieses steht im Einklang mit ihrer Zuordnung zu den sogenannten „Superelektronenphilen“<sup>[1]</sup>. Zahlreiche Arbeiten<sup>[2–12]</sup>, vor allem aus dem Arbeitskreis von Simchen, haben gezeigt, daß viele organische Substanzklassen mit C–H-aciden Zentren bei milden Bedingungen und kurzen Reaktionszeiten in hohen Ausbeuten silyliert werden können. Unsere eigenen Untersuchungen<sup>[13–18]</sup> lassen erkennen, daß Silyl triflate auch gegenüber anderen aciden Element–Wasserstoff-Verbindungen hochreaktiv sind. So gelang mit diesen Reagenzien die direkte Silylierung von P–H-Bindungen. Dieser vielseitigen Chemie steht die Tatsache gegenüber, daß bis vor kurzem nur eine begrenzte Anzahl von Silyl triflates bekannt war<sup>[19]</sup>. Von Ausnahmen abgesehen, beschränkten sich die Substituenten R am Silicium auf einfache Alkyl- oder Aryl-Gruppen. Erst die Untersuchungen von Basindale et al.<sup>[20]</sup> lieferten Ansatzpunkte, Triflat-Derivate monomerer, oligomerer und polymerer Silane mit einem breit variierbaren Substituentenmuster zu erzeugen. Über diese Synthesen soll im folgenden berichtet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

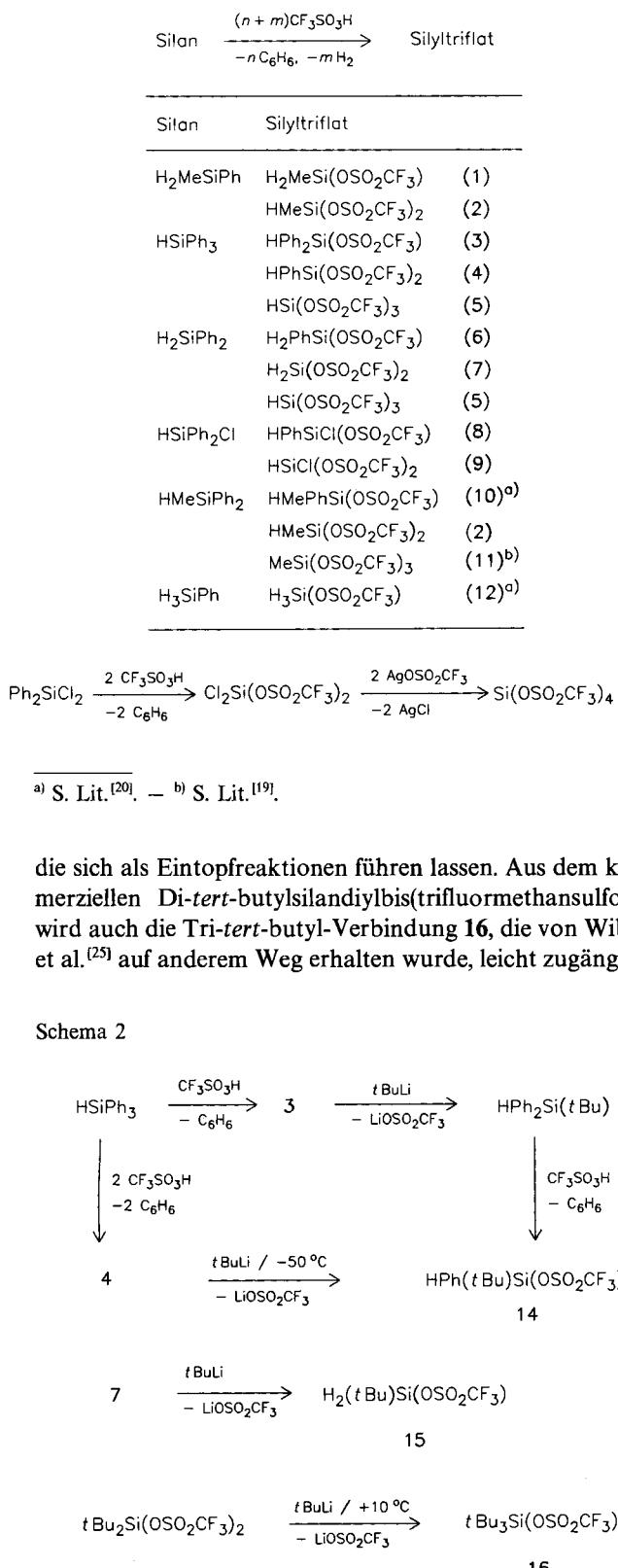
Systematische Untersuchungen der Spaltung von Silicium–Element-Bindungen (Si–E) mittels Trifluormethansulfonsäure haben gezeigt, daß die Tendenz zur Bindungsspaltung in der Reihenfolge E =  $\alpha$ -Naphthyl > Ph > Cl > H  $\gg$  Me, Et, *t*Bu signifikant abnimmt<sup>[20,21]</sup>. Somit sind die im Sinne der Protodesilylierung<sup>[22–24]</sup> hochreaktiven Phenylsilane ideale Ausgangsverbindungen für neue Silyl triflate. Auf der Basis dieses generellen Befundes läßt sich die Synthese einer großen Zahl unterschiedlich substituierter Silyl triflate planen. Da die Reaktionen hochselektiv und quantitativ ablaufen, werden neue interessante Synthesebausteine der siliciumorganischen Chemie leicht zugänglich. Im Mittelpunkt unseres Interesses stand sowohl die Einführung mehrerer Triflat-Gruppen an einem Silicium-Atom als auch eine breite Variation der übrigen Substituenten. Bei

der Umsetzung phenylierter Silane mit Trifluormethansulfonsäure werden in Abhängigkeit von der Stöchiometrie die Organosilyl(-silandiyl-, -silantriyl)mono-(bis-, tris)(trifluormethansulfonate) **1**–**12** erhalten. Erwartungsgemäß erfolgt die Abspaltung mehrerer Phenyl-Gruppen stufenweise, denn die eintretende Triflat-Gruppe bewirkt als stark elektronenziehender Substituent eine kinetische Desaktivierung der verbleibenden Silicium–Phenyl-Bindungen gegenüber dem Angriff der Säure. Von besonderem Interesse ist die Synthese Si–H-funktioneller Silane. So kann beispielsweise Silandiylbis(trifluormethansulfonat) (**7**), ein hochreaktiver Baustein zur Übertragung der SiH<sub>2</sub>-Gruppe, leicht hergestellt werden. In ebenso glatter Reaktion werden aus phenylierten Chlorsilanen die chlorierten Silyl triflate **8**, **9** erhalten.

Die Darstellung von Silantetrayltetakis(trifluormethansulfonat) (**13**) gelingt nach einer modifizierten Variante. Ausgehend von Dichlor(diphenyl)silan werden beide Phenyl-Gruppen mittels Trifluormethansulfonsäure abgespalten. Das entstandene Dichlorsilandiylbis(trifluormethansulfonat) setzt man anschließend mit AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> um; **13** läßt sich im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -118.2$  nachweisen, ist jedoch recht instabil und sollte daher ohne Aufarbeitung für Folgereaktionen eingesetzt werden. Die Synthesen der Verbindungen **1**–**13** sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Da als Ausgangsverbindungen der Spaltungsreaktionen die leicht zugänglichen Methyl(phenyl)silane eingesetzt werden, ist das Substitutionsmuster am Silicium zunächst noch beschränkt. Für die Einführung anderer organischer Gruppen, darunter auch sterisch anspruchsvoller Reste, werden gemäß Schema 2 Silandiylbis(trifluormethansulfonate) mit lithiumorganischen Verbindungen umgesetzt. Am Beispiel von *tert*-Butyl(phenyl)silyl triflat (**14**) wird gezeigt, daß häufig alternative Synthesestrategien angewandt werden können,

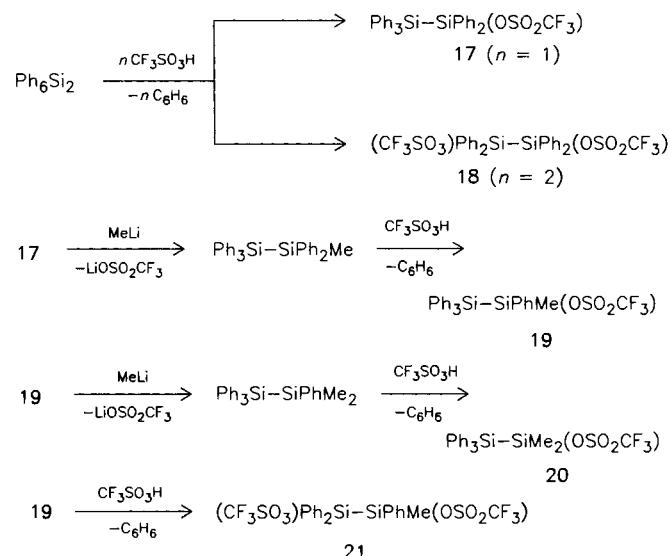
### Schema 1



Destillative Aufarbeitung der Verbindungen ist in den meisten Fällen möglich. Nach unseren Erfahrungen sollte sie jedoch bei Si-H-Silanen unterbleiben, da gelegentlich Verpuffungen auftreten.

Grundsätzlich gelten bei Di- und Oligosilanen die gleichen Regeln der selektiven Abspaltung einzelner Phenyl-Substituenten wie bei monomeren Silanen. Somit sind phenylierte Oligosilane ideale Ausgangsverbindungen für entsprechende Triflat-Derivate. So können aus Hexaphenyldisilan zwei Phenyl-Gruppen abgespalten werden, ohne daß eine Spaltung der Si—Si-Bindung zu beobachten ist. Die Tatsache, daß mit der Substitution einer Phenyl-Gruppe durch Triflat eine Abnahme der Elektronendichte am Reaktionszentrum verbunden ist, führt zu einer Desaktivierung des betreffenden Silicium-Atoms. Der zweite Reaktionsschritt folgt daher selektiv am anderen Silicium-Atom. Somit sind die Disilane **17** und **18** in Abhängigkeit von der Stöchiometrie eindeutig zugänglich (Schema 3). Durch Variation der Substituenten lassen sich auch andere Reaktionsfolgen verifizieren. So kann ein Silicium-Atom in Hexaphenyldisilan stufenweise substituiert werden, während das zweite die drei Phenyl-Substituenten behält. Durch Einführung von Methyl-Gruppen als elektronendrückenden Substituenten wird das gemischt substituierte Silicium-Atom gegenüber einem elektrophilen Angriff aktiviert, und die zweite und dritte Spaltung mit Trifluormethansulfonsäure erfolgen, wie die Synthese der Verbindungen **19** und **20** zeigt, am gleichen Silicium-Atom wie die erste. Führt man hingegen an **19** sofort eine weitere Spaltung mit Trifluormethansulfonsäure durch, so überwiegt der elektronenziehende Charakter der Triflat-Gruppe über den elektronendrückenden der Methyl-Gruppe. Die Substitution erfolgt am Triphenylsubstituierten Silicium-Atom, und es resultiert das Disilan **21**.

### Schema 3

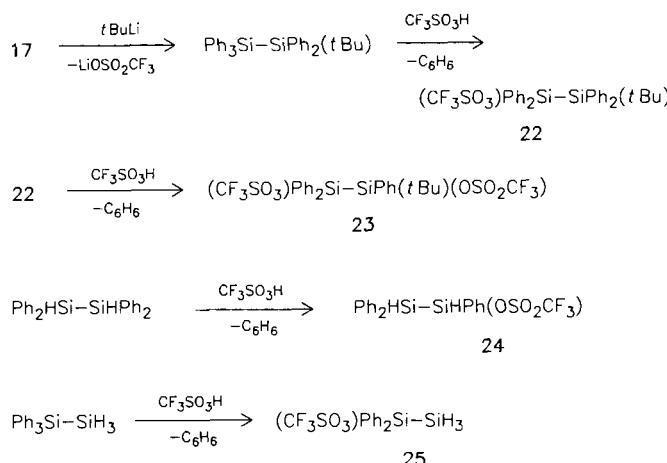


Ein umgekehrter Effekt wird bei der Substitution einer Phenyl-Gruppe durch einen *tert*-Butyl-Substituenten sichtbar. Zwar besitzt auch in diesem Fall der eintretende Substituent einen +I-Effekt und sollte daher das Silicium-Atom für elektrophile Angriffe aktivieren. Dem steht jedoch eine kinetische Desaktivierung durch sterische Hinderung ent-

Darstellung neuartiger monomerer, oligomerer und polymerer Silyl triflate

gegen. Nach Schema 4 erfolgt der Angriff von Trifluormethansulfonsäure daher zunächst an der  $\text{Ph}_3\text{Si}$ -Gruppe und erst in einem zweiten Schritt an der  $\text{Ph}_2(\text{tBu})$ -Gruppe unter Bildung der Disilane **22**, **23**. Auch Si—H-funktionelle Disilane können in analoger Weise funktionalisiert werden. Das wird beispielhaft an den Verbindungen **24**, **25** gezeigt.

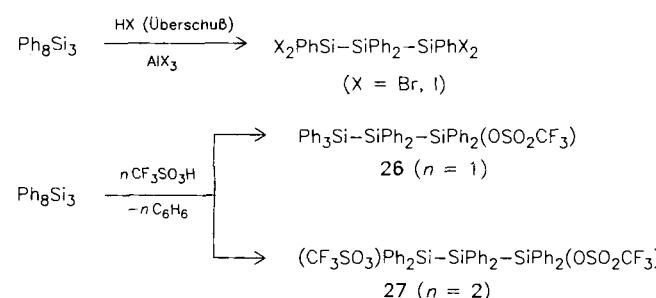
Schema 4



Die Substitutionsregeln behalten ihre Gültigkeit auch für längerkettige acyclische Oligosilane. Phenyl-Gruppen werden danach vorrangig an den endständigen Silicium-Atomen abgespalten, da die mittelständigen Silicium-Atome sterisch stärker abgeschirmt sind. Analog zu den Untersuchungen von Hassler et al.<sup>[26]</sup> mit Brom- bzw. Iodwasserstoff und Aluminiumhalogeniden wird bei der Umsetzung von Octaphenyltrisilan mit Trifluormethansulfonsäure eine 1,3-Substitution gefunden.

Während jedoch bei der Umsetzung mit Halogenwasserstoffen meist sofort die 1,1,3,3-tetrahalogenierten Produkte erhalten werden, wird mit Trifluormethansulfonsäure eine stufenweise Abspaltung beobachtet, so daß die 1- und 1,3-substituierten Trisilane **26**, **27** isoliert werden können. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Triflat-Gruppe einen im Vergleich zu Brom und Iod bedeutend stärkeren  $-I$ -Effekt besitzt und somit eine stärkere Desaktivierung des substituierten Silicium-Atoms bewirkt.

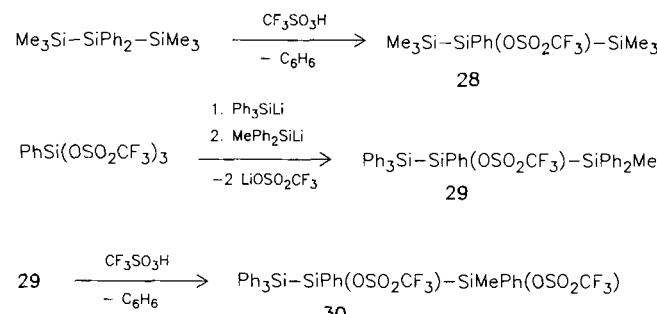
Schema 5



Unter bestimmten Bedingungen ist auch die Einführung der Triflat-Gruppe ausschließlich in die mittelständige Position eines Trisilans möglich. Trisilane, die endständig aus-

schließlich alkyliert und in 2-Position phenyliert sind, lassen sich, wie Verbindung **28** zeigt, direkt in Triflat-Derivate überführen. Zur Synthese von Trisilanen, die in 2-Position eine Triflat-Gruppe tragen und in 1,3-Stellung aryliert sind, bietet sich folgende Strategie an: Die Triflat-Gruppe wird vor dem Aufbau der Silicium-Kette an das Silicium-Atom gebunden (Schema 6). Das so entstandene Trisilan **29** wird bei einer weiteren Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure erwartungsgemäß an der endständigen monomethylierten Position unter Bildung von **30** substituiert.

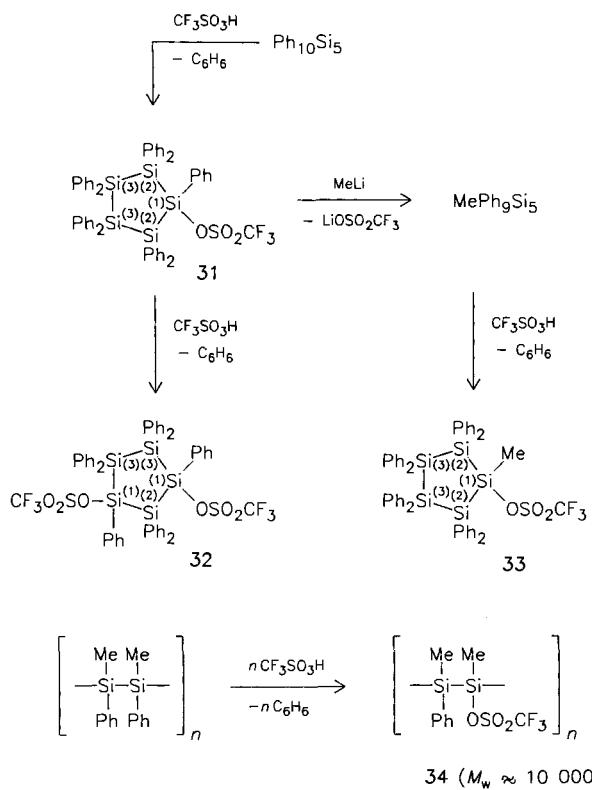
Schema 6



Die Spaltungsregeln lassen sich auch auf Cyclooligosilane anwenden. Die verschiedenen Möglichkeiten werden in Schema 7 anhand der Modellsubstanz Decaphenylpentasilan aufgezeigt. Dabei wird eine Zweifachsubstitution des Rings selektiv in 1,3-Position (Verbindung **32**) beobachtet. Die Bestimmung des Substitutionsmusters erfolgt unter der Annahme, daß Triflat-Substituenten im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum am  $\alpha$ -Silicium-Atom eine starke Tieffeldverschiebung bewirken. Am  $\beta$ -Silicium-Atom kann noch eine Tieffeldverschiebung von 2–3 ppm erwartet werden, während ein  $\gamma$ -ständiges Atom unbeeinflußt bleibt. Die Effekte einer zweifachen  $\beta$ -Substitution sollten sich addieren. Ausgehend von einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -36.2$  für Decaphenylpentasilan ergibt sich unter Berücksichtigung der Intensitäten der Signale für **32** die angegebene Konstitution. Diese Aussage deckt sich mit Untersuchungen von Matyjaszewski et al.<sup>[27]</sup>, die kürzlich an offenkettigen Oligosilanen zeigten, daß eine zweifache Protodesilylierung in 1,3-Stellung signifikant schneller verläuft als in 1,2-Stellung. Ebenfalls den Erwartungen entspricht die Tatsache, daß die Protodesilylierung einer Methyl(phenyl)silandiyl-Gruppe gegenüber einer Diphenylsilandiyl-Gruppe begünstigt ist. Dieses wird am Beispiel von **33** demonstriert.

Schließlich soll darauf verwiesen werden, daß auch hochmolekulare Polysilane mittels Trifluormethansulfonsäure funktionalisiert werden können. Die besten Ergebnisse erhielten wir bei der Umsetzung von Poly[methyl(phenyl)silan]. Bis zu 50% der Phenyl-Gruppen des Polymers können abgespalten werden, ohne daß nennenswerte Ketenspaltungen auftreten<sup>[18,28]</sup>. Bei Reaktionen unter Lichtausschluß entspricht das Molekulargewicht von **34** dem des jeweiligen Ausgangspolymer<sup>[29]</sup>. Alle neuen Verbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert. Besonders aussagekräftig

Schema 7



tig für die Konstitution sind  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemische Verschiebungen und die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{Si},\text{H}}$ . Nach Untersuchungen von Ernst et al.<sup>[30]</sup> beobachtet man für funktionelle Organosilane mit elektronegativen Substituenten eine parabolische Abhängigkeit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebung von der Summe der Elektronegativitäten aller Substituenten. Dies trifft auch auf Silyltriflate zu. Dabei zeigt sich, daß sich die Werte der chemischen Verschiebung eng an die der analogen Fluorsilane anlehnen.

Für die Kopplungskonstante  $^1J_{\text{Si},\text{H}}$  liegt ein breites experimentelles Material vor<sup>[31–34]</sup>. Beim Vergleich der Kopplungskonstanten der Verbindungen  $\text{H}_{4-n}\text{SiX}_n$  mit  $n = 0–3$  und  $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ , F, Cl und Me fällt auf, daß die Silyltriflate für jeden Wert von  $n$  die größte Kopplungskonstante aufweisen, die teilweise deutlich über der der analogen Fluor-Derivate liegt. Die Kopplungskonstante von **5** ist mit  $J = 455$  Hz unseres Wissens die größte bekannte Kopplungskonstante dieses Typs.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß ausgehend von phenylierten Silanen eine große Anzahl neuer Triflat-Derivate von Mono-, Oligo- und Polysilanen leicht zugänglich wird. Die hochreaktiven Verbindungen sind synthetisch vielseitig einsetzbar. An anderer Stelle haben wir darüber berichtet, daß auch Silyltriflate des Typs  $\text{R}_2\text{SiX}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  mit  $\text{X} = \text{C}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{PR}_2$  und  $\text{NR}_2$  gezielt synthetisiert werden können<sup>[35]</sup>.

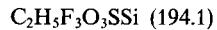
## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt, die Lösungsmittel nach gebräuchlichen Methoden getrocknet. Die Si—H-Silane<sup>[36]</sup>,  $\text{Ph}_6\text{Si}_2$ <sup>[37]</sup>,  $\text{Ph}_8\text{Si}_3$ <sup>[38]</sup> und

$\text{Ph}_{10}\text{Si}_5$ <sup>[39]</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. —  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR: Multikerninstrumente Bruker AC 80, AM 200 und WM 300. Die chemischen Verschiebungen sind gegen den internen Standard TMS angegeben. Die Molmassen und Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der  $\text{M}^+$ -Peaks sowie dessen Isotopenmuster massenspektrometrisch (Varian CH 7 A) und elementaranalytisch überprüft.

Allgemeine Vorschrift für die Silyltriflate **1**–**12**: 0.02 mol des entsprechenden Silans werden in 100 ml Toluol oder Chloroform vorgelegt. Bei 0°C tropft man unter Rühren die berechnete stöchiometrische Menge Trifluormethansulfinsäure innerhalb von 10 min zu. Für eine quantitative Umsetzung beträgt die Reaktionszeit bei Abspaltung einer Phenyl-Gruppe 15 min, bei zwei Phenyl-Gruppen 2 h und bei drei Phenyl-Gruppen oder bei Abspaltung des hydridischen Wasserstoff-Atoms 6 h. Anschließend erwärmt man auf Raumtemp. und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.; **1**–**12** werden in Ausb. über 90% in hoher Reinheit isoliert. Bei den Verbindungen **1**, **5**, **7**, **9** und **12** sollte auf eine Destillation verzichtet werden. Die Verbindungen neigen dabei zu heftigen Verpuffungen, die vermutlich auf Disproportionierungen zurückzuführen sind. Angegebene Ausb. beziehen sich auf die destillierten Produkte.

**Methylsilyltrifluormethansulfonat (1):** —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.19$  (t,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 5.2$  Hz, 3H, MeSi), 4.96 (q, 2H, SiH). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.5$  (tq,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 240$  Hz,  $^2J_{\text{Si},\text{H}} = 7.5$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 193 (4) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



Ber. C 12.37 H 2.57 F 29.35 Si 14.46

Gef. C 12.28 H 2.74 F 29.03 Si 14.05

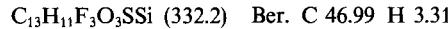
**Methylsilylbis(trifluormethansulfonat) (2):** Sdp. 34°C/2 Torr. — Ausb. 4.6 g (67%). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.29$  (d,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 6.1$  Hz, 3H, MeSi), 5.15 (q, 1H, SiH). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -6.7$  (dq,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 308$  Hz,  $^2J_{\text{Si},\text{H}} = 9.5$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 341 (3) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



Ber. C 10.53 H 1.17 F 33.30 Si 8.21

Gef. C 10.28 H 1.32 F 32.78 Si 7.78

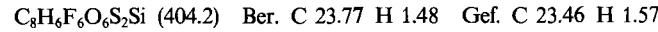
**Diphenylsilyltrifluormethansulfonat (3):** Sdp. 78–80°C/0.01 Torr. — Ausb. 4.5 g (68%). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.64$  (s, 1H, SiH), 6.91–7.33 (m, 10H, Aromaten-H). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -2.1$  (d,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 257$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 331 (7) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



Ber. C 46.99 H 3.31

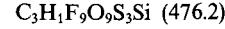
Gef. C 46.65 H 3.13

**Phenylsilandiylbis(trifluormethansulfonat) (4):** Sdp. 118–121°C/0.01 Torr. — Ausb. 5.7 g (70%). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.23$  (s, 1H, SiH), 6.95–7.45 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -27.9$  (d,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 306$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 403 (5) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



Ber. C 23.77 H 1.48 Gef. C 23.46 H 1.57

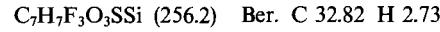
**Silantriyltris(trifluormethansulfonat) (5):**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.45$  (s, SiH). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -89.0$  (d,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 455$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 475 (1) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



Ber. C 7.56 H 0.21 F 35.89 Si 5.90

Gef. C 7.23 H 0.43 F 35.67 Si 5.62

**Phenylsilyltrifluormethansulfonat (6):** Sdp. 62–64°C/1 Torr. — Ausb. 4.0 g (78%). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.88$  (s, 2H, SiH), 6.97–7.43 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.5$  (t,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 248$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 255 (3) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



Ber. C 32.82 H 2.73

Gef. C 32.61 H 2.45

Darstellung neuartiger monomerer, oligomerer und polymerer Silyl triflate

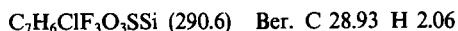
*Silandiylbis(trifluormethansulfonat)* (**7**):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.17$  (s, SiH). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -37.1$  (t,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 314$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 327 (2) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



Ber. C 7.32 H 0.61 F 34.72 Si 8.56

Gef. C 7.09 H 0.44 F 34.48 Si 8.17

*Chlor(phenyl)silyl trifluormethansulfonat* (**8**): Sdp. 60–62°C/0.05 Torr. — Ausb. 4.5 g (77%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.86$  (s, 1H, SiH), 6.99–7.54 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.7$  (d,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 283$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 254 (6) [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ].



Ber. C 28.93 H 2.06

Gef. C 28.65 H 1.84

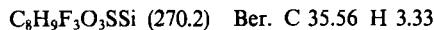
*Chlorsilandiylbis(trifluormethansulfonat)* (**9**):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.36$  (s, SiH). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -46.3$  (d,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 378$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 326 (2) [ $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ].



Ber. C 6.62 H 0.28 Si 7.74

Gef. C 6.41 H 0.39 Si 7.43

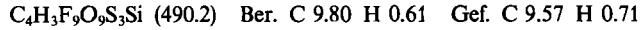
*Methyl(phenyl)silyl trifluormethansulfonat* (**10**): Sdp. 65–67°C/0.6 Torr (Lit.<sup>[19]</sup> 67°C/0.8 Torr). — Ausb. 3.9 g (72%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.27$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz, 3H, MeSi), 4.83 (q, 1H, SiH), 6.99–7.51 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = +19.5$  (dq,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 247$  Hz,  $^2J_{\text{Si},\text{H}} = 8.5$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 269 (2) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



Ber. C 35.56 H 3.33

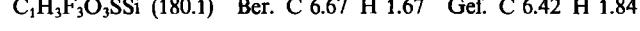
Gef. C 35.28 H 3.17

*Methylsilantriyltris(trifluormethansulfonat)* (**11**): Sdp. 45–48°C/2 Torr (Lit.<sup>[20]</sup> 41°C/1 Torr). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.43$  (s, MeSi). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -57.3$ . — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 490 (7) [ $\text{M}^+$ ].



Ber. C 9.80 H 0.61 Gef. C 9.57 H 0.71

*Silyl trifluormethansulfonat* (**12**):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.54$  (s, SiH). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -23.2$  (q,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 254$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 179 (1) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



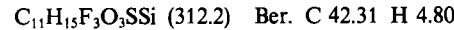
Ber. C 6.67 H 1.67 Gef. C 6.42 H 1.84

*Darstellung der Silyl triflate 5 und 13 mittels  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ :* 0.01 mol des entsprechenden Chlor(phenyl)silans werden in 150 ml Dichlormethan vorgelegt. Bei 0°C tropft man innerhalb von 10 min unter Rühren 1.76 ml (0.02 mol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  zu. Nach 3 h wird auf Raumtemp. erwärmt und unter Lichtausschluß die stöchiometrische Menge [**5**: 2.57 g (0.01 mol); **13**: 5.14 g (0.02 mol)]  $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$  zugesetzt. Die Reaktion ist nach 3 h quantitativ abgelaufen, und das entstandene Silberchlorid wird abfiltriert.  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösung zeigen jeweils nur ein Signal für **5** ( $\delta = -89.0$ ) oder **13** ( $\delta = -118.2$ ). Es empfiehlt sich, Folgereaktionen ohne weitere Aufarbeitung durchzuführen, da sich besonders **13** bei langerem Stehen zersetzt. Umsetzung der Reaktionslösung von **13** mit einem Überschuß von Dimethylamin ergibt nach destillativer Aufarbeitung Tetrakis(dimethylamino)silan (Sdp. 196°C) in einer Ausb. von 80%.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Verbindungen 14–16:* 0.01 mol des Silyl triflates werden in 100 ml Pentan vorgelegt. Bei –50°C tropft man innerhalb von 10 min die berechnete Menge *tert*-Butyllithium in Pentan zu und läßt nach 30 min auf Raumtemp. erwärmen. Dabei fällt das Lithiumtriflat quantitativ aus. Bei der Synthese von **16** tritt die Umsetzung erst zwischen +5 und +10°C ein. Die Reaktionsmischung wird daher unter Außenkühlung 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Das ausgefallene Lithiumtriflat wird ab-

filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt; **14** und **15** fallen als klare, farblose Flüssigkeiten in Ausb. über 90% an. Bei **16** sollte wiederum auf Destillation verzichtet werden; **16** wird nach Entfernen des Lösungsmittels als sublimierbarer Feststoff erhalten [Subl.-P. 70°C/0.001 Torr; Ausb. 2 g (57%)]. Die analytischen Daten von **16** stimmen mit den von Wiberg et al.<sup>[25]</sup> publizierten überein.

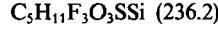
*tert-Butyl(phenyl)silyl trifluormethansulfonat* (**14**): Sdp. 58–60°C/0.5 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (s, 9H, *tBuSi*), 4.77 (s, 1H, SiH), 6.95–7.41 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.15$  ( $\text{Me}_3\text{C}$ ), 27.18 ( $\text{Me}_3\text{C}$ ), 118.14 ( $\text{CF}_3$ , q,  $^1J_{\text{C},\text{F}} = 315.5$  Hz), 125.34, 128.29, 129.09, 134.83 (Aromaten-C). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = +13.5$  (d,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 251$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 270 (2) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$ ].



Ber. C 42.31 H 4.80

Gef. C 42.09 H 4.98

*tert-Butylsilyl trifluormethansulfonat* (**15**):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.07$  (s, 9H, *tBuSi*), 5.13 (s, 2H, SiH). —  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.60$  ( $\text{Me}_3\text{C}$ ), 26.42 ( $\text{Me}_3\text{C}$ ), 117.94 ( $\text{CF}_3$ , q,  $^1J_{\text{C},\text{F}} = 314$  Hz). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -13.6$  (t,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 237$  Hz). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 179 (2) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ].



Ber. C 25.43 H 4.66 F 24.12 Si 11.89

Gef. C 25.06 H 4.81 F 23.87 Si 11.55

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Oligosilane 17–33*

*Spaltung phenylierter Oligosilane mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ :* 0.01 mol des entsprechenden Oligosilans wird in 200 ml Toluol gelöst. Das relativ schwer lösliche Hexaphenyldisilan wird als Suspension eingesetzt. Unter kräftigem Rühren tropft man die berechnete Menge  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  bei –20°C innerhalb von 15 min zu. Die Umsetzungen sind in der Regel nach 30 min quantitativ. Der Endpunkt ist daran zu erkennen, daß sich die Säure vollständig in Toluol aufgelöst hat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden die oligomeren Silyl triflate als hellgelbe Pulver erhalten. Für Umsetzungen mit Organolithium-Verbindungen kann die Reaktionslösung aber auch ohne Aularbeitung weiter verwendet werden. Eine Ausnahme bilden Umsetzungen mit *tBuLi*.

*Umsetzungen Triflat-substituierter Oligosilane mit lithiumorganischen Verbindungen:* Eine Lösung von 0.01 mol des Silyl triflates in Toluol (Umsetzung mit  $\text{MeLi}$ ) oder Pentan (Umsetzung mit *tBuLi*) wird auf –40°C gekühlt. Unter Rühren tropft man eine Lösung der stöchiometrischen Menge der lithiumorganischen Verbindung innerhalb von 15 min zu und läßt nach 30 min auf Raumtemp. erwärmen. Das Lithiumtriflat fällt als weißer Niederschlag aus und wird abfiltriert. Das Oligosilan wird nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. isoliert. Zur Darstellung von **29** wird analog verfahren. Triphenylsilyllithium wird dabei als Lösung in Dimethoxyethan eingesetzt. THF sollte als Lösungsmittel vermieden werden, da es unter dem Einfluß von Silyl triflats leicht zur Polymerisation neigt. Die oligomeren Silyl triflate **17–23** und **26–33** werden in Ausb. von 85–95% als hellgelbe Pulver isoliert, die sich in der Regel oberhalb von 200°C zersetzen, ohne zu schmelzen; **24** und **25** sind im Hochvakuum destillierbar. Die  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren belegen, daß die Umsetzungen regioselektiv verlaufen und Folgereaktionen an den Verbindungen ohne weitere Reinigungsoperationen durchgeführt werden können. Die analytischen Daten der Verbindungen **17–23** und **26–30** sind in Tab. 1, die der Verbindung **31–33** in Tab. 2 zusammengestellt.

*1,2,2-Triphenylsilyl trifluormethansulfonat* (**24**): Sdp. 85–87°C/0.001 Torr. — Ausb. 2.7 g (62%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.04$  (d,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 3.0$  Hz, 1H, PhSiH), 5.18 (d, 1H,  $\text{Ph}_2\text{SiH}$ ), 6.97–7.42

Tab. 1. NMR- und MS-Daten sowie Ergebnisse der Elementaranalysen der Oligosilane **17–23** und **26–30**

Nr.	$^{29}\text{Si-NMR}$ ( $D_8$ -Toluol) (ppm)	$^1\text{H-NMR}^a$ (ppm)	MS (70 eV)	$m/z$ (%)	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse			
							Ber.	Gef.	C	H
<b>17</b>	-25.8 ( $\text{Ph}_3\text{Si}$ ), +17.7 ( $\text{SiOTf}$ ) <sup>b)</sup>		590	[ $\text{M}^+$ ] (4)	$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}_2$	590.5	63.05	4.23	62.78	4.04
<b>18</b>	+13.2 ( $\text{Ph}_2\text{SiOTf}$ )		662	[ $\text{M}^+$ ] (6)	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$	662.5	47.14	3.02	46.93	2.88
<b>19</b>	-26.8 ( $\text{Ph}_3\text{Si}$ ), +24.9 ( $\text{SiOTf}$ )	0.49 (MeSi)	528	[ $\text{M}^+$ ] (5)	$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}_2$	528.5	59.09	4.35	59.34	4.17
<b>20</b>	-27.5 ( $\text{Ph}_3\text{Si}$ ), +36.8 ( $\text{SiOTf}$ )	0.55 (MeSi)	466	[ $\text{M}^+$ ] (8)	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}_2$	466.4	54.08	4.50	53.76	4.43
<b>21</b>	+19.6 ( $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), +26.2 ( $\text{PhMeSi}$ )	0.57 (MeSi)	600	[ $\text{M}^+$ ] (1)	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$	600.4	42.00	3.00	41.74	3.09
<b>22</b>	-13.9 ( $\text{tBuSi}$ ), +16.8 ( $\text{SiOTf}$ )	1.06 ( $\text{tBuSi}$ )	570	[ $\text{M}^+$ ] (2)	$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}_2$	570.5	61.05	5.08	60.72	4.95
<b>23</b>	+15.5 ( $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), +27.4 ( $\text{tBuSi}$ )	1.02 ( $\text{tBuSi}$ )	585	[ $\text{M}^+ - \text{tBu}$ ] (2)	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$	642.5	44.87	3.74	44.66	3.91
<b>26</b>	-42.5 ( $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), -21.5 ( $\text{Ph}_3\text{Si}$ ), +16.2 ( $\text{SiOTf}$ )		695	[ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ] (4)	$\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}_3$	772.4	66.83	3.59	66.51	3.39
<b>27</b>	-43.0 ( $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), +17.6 ( $\text{SiOTf}$ )		767	[ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ] (2)	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$	844.7	54.03	3.55	53.71	3.41
<b>28</b>	-19.6 (Me <sub>3</sub> Si), +19.0 ( $\text{SiOTf}$ )	0.05 (MeSi)	400	[ $\text{M}^+$ ] (2)	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}_3$	400.4	38.99	5.74	39.16	5.87
<b>29</b>	-25.9 ( $\text{Ph}_3\text{Si}$ ), -22.1 ( $\text{Ph}_2\text{MeSi}$ ), 0.51 (MeSi) +17.5 ( $\text{SiOTf}$ )		633	[ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ] (1)	$\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}_3$	710.7	64.22	4.64	63.98	4.34
<b>30</b>	-22.8 ( $\text{Ph}_3\text{Si}$ ), +18.6 ( $\text{PhSiOTf}$ ), 0.55 (MeSi) +27.2 ( $\text{PhMeSiOTf}$ )	0.58	705	[ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ] (2)	$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_3$	782.6	50.64	3.58	50.43	3.42

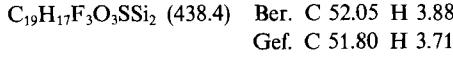
<sup>a)</sup> Signale der Aromaten in den erwarteten Bereichen zwischen  $\delta = 6.9$  und 7.5. — <sup>b)</sup> OTf =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ . — <sup>c)</sup> Diastereomere,  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signale verbreitert, aber nicht aufgelöst.

Tab. 2. NMR- und MS-Daten sowie Ergebnisse der Elementaranalysen der Cyclooligosilane **31–33**

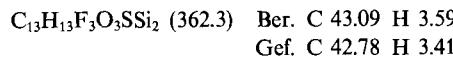
Nr.	$^{29}\text{Si-NMR}$ ( $D_8$ -Toluol) (ppm)			MS (70 eV)	$m/z$ (%)	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse			
	1 <sup>a)</sup>	2	3					Ber.	Gef.	C	H
<b>31</b>	+19.4 (1) <sup>b)</sup>	-34.6 (2)	-36.7 (2)	836 (2)	[ $\text{M}^+ - \text{Ph} - \text{CF}_3$ ]	$\text{C}_{55}\text{H}_{45}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}_5$	983.0	67.20	4.58	66.95	4.41
<b>32</b>	+20.1 (2)	-32.9 (1)	-35.1 (2)	-	-	$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_5$	1055.0	56.92	3.79	56.92	3.79
<b>33<sup>c)</sup></b>	+37.5 (1)	-33.8 (2)	-36.1 (2)	843 (3)	[ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ]	$\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}_5$	920.9	65.21	4.67	65.10	4.46

<sup>a)</sup> Bezeichnung der Si-Atome gemäß Schema 7. — <sup>b)</sup> Relative Intensitäten der Signale. — <sup>c)</sup>  $^1\text{H-NMR}$  ( $[D_8]$ Toluol):  $\delta = 0.45$  (s, 3 H, MeSi).

(m, 15 H, Aromaten-H). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $C_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -34.5$  (dd,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 191$  Hz,  $^2J_{\text{Si},\text{H}} = 15$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{SiH}$ ), 11.4 (dd,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 251$  Hz,  $^2J_{\text{Si},\text{H}} = 10$  Hz,  $\text{PhSiH}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 437 (3) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].

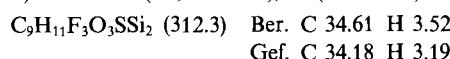


*1,1-Diphenyldisilyl trifluoromethansulfonat* (**25**): Sdp. 74–76°C/0.005 Torr. — Ausb. 2.1 g (58%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.47$  (s, 3 H,  $\text{SiH}_3$ ), 6.91–7.44 (m, 10 H, Aromaten-H). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $C_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -96.2$  (q,  $^1J_{\text{Si},\text{H}} = 195$  Hz,  $\text{SiH}_3$ ), 19.2 (q,  $^2J_{\text{Si},\text{H}} = 14$  Hz,  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 361 (1) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ].



*Darstellung des polymeren Silyltriflates* **34**: 1.2 g (0.01 mol) Poly-[methyl(phenyl)silan] werden in 50 ml Toluol gelöst. Bei 0°C setzt man unter Lichtausschluß 0.44 ml (0.005 mol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  zu. Man röhrt noch 30 min bei Raumtemp. und entfernt anschließend das

Lösungsmittel i. Vak.; **34** resultiert als gelbes Pulver. Unter Lichteinwirkung zerläuft es im Laufe einiger Stunden zu einem niedermolekularen Öl ( $M_w = 900$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[D_8]$ Toluol):  $\delta = -0.7$  bis 0.8 (m, 6 H, MeSi), 6.8–7.6 (m, 5 H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[D_8]$ Toluol):  $\delta = -8$  (br., MePhSi), 2 (br., MeSiOTf), 118 (q,  $^1J_{\text{C},\text{F}} = 310$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 123–138 (Aromaten-C). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $[D_8]$ Toluol):  $\delta = -37$  (br., MePhSi), 42 (MeSiOTf).



#### CAS-Registry-Nummern

1: 131061-36-4 / 2: 127808-43-9 / 3: 127808-34-8 / 4: 127824-39-9 / 5: 127808-35-9 / 6: 127808-36-0 / 7: 127808-37-1 / 8: 136839-62-8 / 9: 136839-63-9 / 10: 92886-88-9 / 11: 27607-79-0 / 12: 77066-67-2 / 13: 66469-45-2 / 14: 136839-64-0 / 15: 127808-44-0 / 16: 93297-61-1 / 17: 136839-65-1 / 18: 136839-66-2 / 19: 136839-67-3 / 20: 136839-68-4 / 21: 136839-69-5 / 22: 136839-70-8 / 23: 136839-71-9 / 24: 136839-72-0 / 25: 136839-73-1 / 26: 136839-74-2 / 27: 136839-75-3 / 28: 136839-76-4 / 29: 136839-77-5 / 30: 136839-78-6 / 31:

127808-42-8 / **32:** 136839-79-7 / **33:** 136839-80-0 / CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H: 1493-13-6 / HSiPh<sub>3</sub>: 789-25-3 / H<sub>2</sub>SiPh<sub>2</sub>: 775-12-2 / H<sub>3</sub>SiPh: 694-53-1 / Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>: 80-10-4 / AgOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>: 2923-28-6 / Ph<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>: 1450-23-3 / H<sub>2</sub>MeSiPh: 766-08-5 / HSiPh<sub>2</sub>Cl: 1631-83-0 / HMeSiPh<sub>2</sub>: 776-76-1 / tBu<sub>2</sub>Si(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 85272-31-7 / Ph<sub>2</sub>HSiSiHPh<sub>2</sub>: 16343-18-3 / Ph<sub>3</sub>SiSiH<sub>3</sub>: 85465-21-0 / Ph<sub>3</sub>Si: 4098-89-9 / Me<sub>3</sub>SiSiPh<sub>2</sub>: SiMe<sub>3</sub>: 18549-83-2 / PhSi(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 27607-81-4 / Ph<sub>10</sub>Si<sub>5</sub>: 1770-54-3

- <sup>[1]</sup> F. Effenberger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 147–168.
- <sup>[2]</sup> H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Herkott, K. Hoffmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, *1*–26.
- <sup>[3]</sup> H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 867–869.
- <sup>[4]</sup> H. Emde, A. Götz, K. Hoffmann, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1643–1657.
- <sup>[5]</sup> U. Frick, G. Simchen, *Synthesis* **1984**, 929–930.
- <sup>[6]</sup> H. Ahlbrecht, E. O. Düber, *Synthesis* **1980**, 630–631.
- <sup>[7]</sup> E. W. Colvin, A. D. Robertson, D. Seebach, A. K. Beck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 952–953.
- <sup>[8]</sup> G. Simchen, W. West, *Synthesis* **1977**, 247–248.
- <sup>[9]</sup> H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 636–637.
- <sup>[10]</sup> H. Emde, Dissertation, Universität Stuttgart, **1979**.
- <sup>[11]</sup> D. Schulz, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 745–749.
- <sup>[12]</sup> K. Kellner, B. Schmid, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 216–217.
- <sup>[13]</sup> W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *576*, 281–283.
- <sup>[14]</sup> W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 409–410.
- <sup>[15]</sup> W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *603*, 109–117.
- <sup>[16]</sup> W. Uhlig, A. Tzschach, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 254.
- <sup>[17]</sup> W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 133–138.
- <sup>[18]</sup> W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, C45–C49.
- <sup>[19]</sup> M. Schmeißer, P. Sartori, B. Lippesmeier, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 868–879.

- <sup>[20]</sup> A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, C1–C3.
- <sup>[21]</sup> W. Uhlig, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, C1–C5.
- <sup>[22]</sup> C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 43–57.
- <sup>[23]</sup> R. W. Bott, C. Eaborn, P. M. Greasley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4804–4806.
- <sup>[24]</sup> C. Eaborn, I. D. Jenkins, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 596–600.
- <sup>[25]</sup> N. Wiberg, H. Schuster, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 93–98.
- <sup>[26]</sup> K. Hassler, M. Pöschl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 201–206.
- <sup>[27]</sup> K. E. Ruehl, K. Matyjaszewski, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, 1–12.
- <sup>[28]</sup> F. Yenca, Y. L. Chen, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1987**, *28*, 222–229.
- <sup>[29]</sup> J. Heinicke, W. Uhlig, A. Tzschach, G. Reinhold, *Acta Polym.* **1990**, *41*, 538–543.
- <sup>[30]</sup> C. R. Ernst, L. Spialter, G. R. Buell, D. L. Wilhite, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5375–5381.
- <sup>[31]</sup> E. A. V. Ebsworth, J. J. Turner, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2628–2635.
- <sup>[32]</sup> C. Shumann, H. Dreeskamp, *J. Magn. Reson.* **1970**, *3*, 204–211.
- <sup>[33]</sup> J. V. Urenowitzsch, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 138–145.
- <sup>[34]</sup> H. Bürger, W. Kilian, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *18*, 299–306.
- <sup>[35]</sup> W. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 377–383.
- <sup>[36]</sup> G. Fritz, M. Hänsel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *390*, 104–136 (allgemeine Vorschrift).
- <sup>[37]</sup> M. V. George, D. J. Peterson, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 403–406.
- <sup>[38]</sup> H. Gilman, T. C. Wu, H. A. Hartzfeld, G. A. Guter, A. G. Smith, J. J. Goodman, S. H. Eidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 561–562.
- <sup>[39]</sup> F. S. Kipping, J. E. Sands, *J. Chem. Soc.* **1921**, *119*, 830–847.

[284/91]