

- [1] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1986**; C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2nd ed., VCH, Weinheim, **1992**; J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- [2] G. Paprott, S. Lehmann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 727; G. Paprott, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4060.
- [3] O. J. Curnow, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5895.
- [4] T. G. Richmond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3241; J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145; J. L. Klingler, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373.
- [5] D. Lentz, S. Willemsen, *Organometallics* **1999**, *18*, 3962.
- [6] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [7] C. G. Kreiter, M. L. Leyendecker, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 35.
- [8] J. Sóvágó, M. G. Newton, E. A. Mushina, F. Ungváry, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9589.
- [9] W. W. Schmieg, *ACS Monogr.* **1995**, *187*, 1101–1118, zit. Lit.; B. Ameduri, B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 53; *Modern Fluoropolymers* (Hrsg.: J. Scheirs), Wiley, New York, **1997**; G. Hougham, K. Johns, P. E. Cassidy, T. Davidson, *Fluoropolymers: Synthesis and Properties*, Plenum, New York, **1999**.
- [10] B. E. Smart, *ACS Monogr.* **1995**, *187*, 979–1010, zit. Lit.
- [11] T. L. Jacobs, R. S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 606.
- [12] Kristallstrukturanalysen: Strukturlösung mit Direkten Methoden und Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (SHELX97<sup>[14]</sup>). **1a**: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.6750(10)$ ,  $b = 6.886(2)$ ,  $c = 8.514(2)$  Å,  $\alpha = 92.77(2)^\circ$ ,  $\beta = 101.55(2)^\circ$ ,  $\gamma = 100.05(2)^\circ$ ,  $V = 376.12(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.934$  Mg m<sup>-3</sup>,  $T = 293$  K, 2593 gemessene, 2193 kristallographisch unabhängige und 1955 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan)<sup>[15]</sup> ( $\mu = 2.276$  mm<sup>-1</sup>),  $R(F_o) = 0.0228$ ,  $wR(F^2) = 0.0629$  (alle Daten), 117 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. **1b**: tetragonal, Raumgruppe  $P4_32_12$ ,  $a = 6.3056(9)$ ,  $c = 36.614(8)$  Å,  $V = 1455.8(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.998$  Mg m<sup>-3</sup>,  $T = 20$  K, 7333 gemessene, 3579 kristallographisch unabhängige und 2890 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , Ag $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.56087$  Å,  $\theta_{\text{max}} = 56.2^\circ$ , keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 1.223$  mm<sup>-1</sup>),  $R(F_o) = 0.0756$ ,  $wR(F^2) = 0.1708$  (alle Daten), 109 Parameter, anisotrope thermische Parameter, keine H-Atomlagen. **2**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 12.648(4)$ ,  $b = 10.679(3)$ ,  $c = 12.697(3)$  Å,  $\beta = 102.84(2)^\circ$ ,  $V = 1672.1(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.851$  Mg m<sup>-3</sup>,  $T = 293$  K, 4179 gemessene, 3644 kristallographisch unabhängige und 2609 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ , keine Absorptionskorrektur ( $\mu = 2.059$  mm<sup>-1</sup>),  $R(F_o) = 0.0422$ ,  $wR(F^2) = 0.1155$  (alle Daten), 251 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. **3**: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pcan$ ,  $a = 11.3290(13)$ ,  $b = 12.7359(10)$ ,  $c = 34.826(3)$  Å,  $\alpha = 92.77(2)^\circ$ ,  $\beta = 101.55(2)^\circ$ ,  $\gamma = 100.05(2)^\circ$ ,  $V = 5024.8(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 12$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.022$  Mg m<sup>-3</sup>,  $T = 293$  K, 11502 gemessene, 7328 kristallographisch unabhängige und 3227 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan)<sup>[15]</sup> ( $\mu = 2.093$  mm<sup>-1</sup>),  $R(F_o) = 0.0411$ ,  $wR(F^2) = 0.0992$  (alle Daten), 379 Parameter, anisotrope thermische Parameter. **4**: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.0018(12)$ ,  $b = 11.6060(18)$ ,  $c = 13.7106(18)$  Å,  $\alpha = 75.120(11)^\circ$ ,  $\beta = 86.160(11)^\circ$ ,  $\gamma = 76.020(12)^\circ$ ,  $V = 1194.1(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.108$  Mg m<sup>-3</sup>,  $T = 293$  K, 4797 gemessene, 4214 kristallographisch unabhängige und 3397 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan)<sup>[15]</sup> ( $\mu = 2.838$  mm<sup>-1</sup>),  $R(F_o) = 0.0243$ ,  $wR(F^2) = 0.0657$  (alle Daten), 361 Parameter, anisotrope thermische Parameter. **5**: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.1860(6)$ ,  $b = 6.9912(7)$ ,  $c = 12.3635(12)$  Å,  $\alpha = 84.686(2)^\circ$ ,  $\beta = 78.684(2)^\circ$ ,  $\gamma = 68.044(2)^\circ$ ,  $V = 486.16(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.852$  Mg m<sup>-3</sup>,  $T = 133$  K, 5719 gemessene, 2771 kristallographisch unabhängige und 2771 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$ , empirische Absorptionskorrektur (SADABS)<sup>[16]</sup> ( $\mu = 1.390$  mm<sup>-1</sup>),  $R(F_o) = 0.0320$ ,  $wR(F^2) = 0.0785$  (alle Daten), 153 Parameter, anisotrope thermische Parameter, H-Atome isotrop. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-156869 bis -156874 beim Cambridge Crystallographic

Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] P. W. Sutton, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 261; K. Bartl, R. Boese, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *206*, 331; D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 98; K. D. W. Kemmitt, D. K. Russell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 162–177.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2), Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, **1998**.
- [15] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351. PLATON/PLUTON: A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34; A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Utrecht, Niederlande, **1998**.
- [16] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 33; SADABS, Bruker AXS, **1998**.
- [17] ORTEP3 for Windows: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

## Synthese von ( $\alpha$ -Silylalkyl)magnesiumverbindungen aus $R_3SiCHBr_2$ und einem Trialkylmagnesat\*\*

Junichi Kondo, Atsushi Inoue, Hiroshi Shinokubo und Koichiro Oshima\*

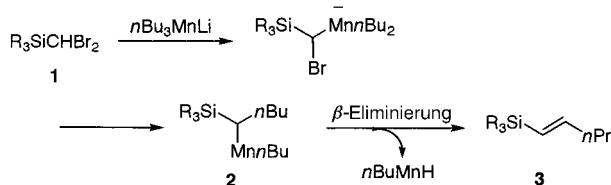
Eine wichtige Methode zur stereoselektiven Synthese von Alkenen ist die Peterson-Olefinierung, bei der ( $\alpha$ -Silylalkyl)-metallverbindungen verwendet werden.<sup>[1]</sup> Deshalb sind diese als Reagentien in der organischen Synthese von großer Bedeutung.<sup>[2]</sup> Die Methoden zur Herstellung von ( $\alpha$ -Silylalkyl)-metallverbindungen basieren in der Regel entweder auf einer Deprotonierung,<sup>[3]</sup> dem Halogen-Metall-Austausch mit Lithium oder Magnesium oder metallorganischen Verbindungen (BuLi oder RMgHal)<sup>[4]</sup> oder der Addition einer metallorganischen Verbindung an Vinylsilane.<sup>[5]</sup> Die letztgenannte Methode ist die effizienteste, da bei der Deprotonierung starke Basen wie *t*BuLi eingesetzt werden müssen, Alkylsilane ohne eine aktivierende Gruppe wie die Carbonylgruppe nicht effektiv deprotoniert werden können und die für die Halogen-Metall-Austauschreaktionen erforderlichen  $\alpha$ -Halogenalkylsilane nicht einfach zugänglich sind.

Da sich bekanntlich Metallcarbenoide mithilfe von Alkylmetallverbindungen alkylieren lassen,<sup>[6]</sup> sollten ( $\alpha$ -Silylalkyl)-metallverbindungen durch Alkylierung von silylsubstituierten

[\*] Prof. Dr. K. Oshima, J. Kondo, A. Inoue, Dr. H. Shinokubo  
Department of Material Chemistry  
Graduate School of Engineering  
Kyoto University, Kyoto 606-8501 (Japan)  
Fax: (+81) 75-753-4863  
E-mail: oshima@fml.kuic.kyoto-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Bildung, Kultur, Sport, Wissenschaft und Technologie gefördert (Förder-Nr. 09450341 und 10208208). A.I. dankt für ein JSPS Research Fellowship for Young Scientists.

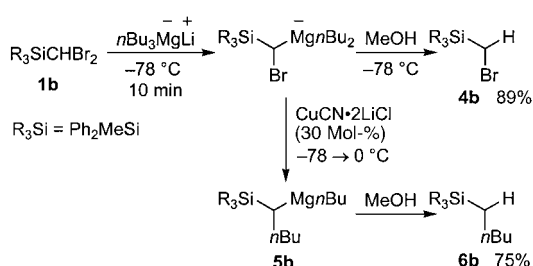
Carbenoiden zugänglich sein. Wir haben bereits über die Herstellung von 1-Alkenylsilanen **3** aus (Dibrommethyl)silanen **1**<sup>[7]</sup> über Mangancarbene berichtet (Schema 1).<sup>[8]</sup> Die



Schema 1. Reaktion von (Dibrommethyl)silanen **1** mit Lithiumtributylmanganat.

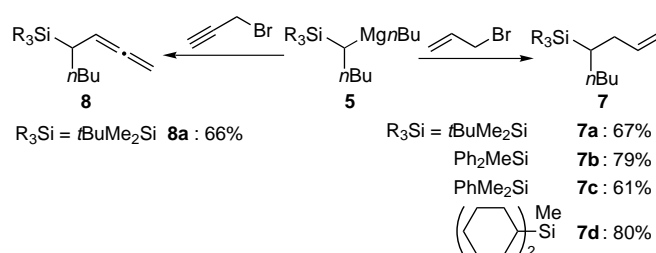
bei dieser Reaktion auftretende ( $\alpha$ -Silylalkyl)manganspezies **2** kann mit Elektrophilen nicht abgefangen werden, weil sie sich sehr schnell durch  $\beta$ -Hydrideliminierung in das Alkenylsilan **3** umwandelt. Wir untersuchten daraufhin alternative Methoden für die Synthese von ( $\alpha$ -Silylalkyl)metallverbindungen. Hier berichten wir über die kupferkatalysierte Synthese von ( $\alpha$ -Silylalkyl)magnesiumverbindungen über Trialkylmagnesium- $\sigma$ -Komplexe und deren Verwendung zur Synthese von  $\alpha$ -Silylketonen.

Wir untersuchten die Reaktion eines (Dibrommethyl)silans **1** mit einem Trialkylmagnesat (Schema 2).<sup>[9, 10]</sup> Das Tributylmagnesat  $n\text{Bu}_3\text{MgLi}$  konnte einfach durch die Umsetzung



Schema 2. Brom-Magnesium-Austausch mit anschließender Wanderung einer Alkylgruppe.

von Butyllithium (2.0 Äquiv.) mit Butylmagnesiumbromid (1.0 Äquiv.) in THF bei 0 °C präpariert werden. Die Reaktion von **1** mit dem Magnesat und die anschließende Behandlung mit Methanol bei –78 °C führte unter Brom-Magnesium-Austausch zum (Brommethyl)silan **4**.<sup>[11]</sup> Wurde das Reaktionsgemisch vor der Umsetzung mit Methanol auf Raumtemperatur erwärmt, kam es zu einer Wanderung einer Butylgruppe, und man erhielt die ( $\alpha$ -Silylalkyl)magnesiumverbindung **5**.<sup>[12, 13]</sup> Diese Alkylgruppenwanderung wurde durch die Zugabe eines Kupfersalzes gefördert.<sup>[14]</sup> In Gegenwart von  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$  (30 Mol-%) erfolgte die Wanderung der Butylgruppe bei tieferen Temperaturen (–30 °C bei **1a** und 0 °C bei **1b**), und **5** konnte in guten Ausbeuten erhalten werden. Die Verwendung von  $n\text{BuLi}$  oder  $n\text{BuMgBr}$  anstelle des Tributylmagnesats führte ebenfalls zur Metallierung mit anschließender Butylierung, aber die Ausbeuten der gewünschten Produkte waren sehr gering. Die Umsetzung von **5** mit Allylbromid lieferte die Alkene **7** in guten Ausbeuten, während mit Propargylbromid ausschließlich die Allene **8** erhalten wurden (Schema 3).



Schema 3. Reaktionen von ( $\alpha$ -Silylalkyl)magnesiumverbindungen **5** mit Allyl- und Propargylbromid.

$\alpha$ -Silylketone sind nützliche Zwischenprodukte in der organischen Synthese.<sup>[15]</sup> Wir versuchten deshalb, solche Ketone mit der oben genannten Methode herzustellen.<sup>[16]</sup> Dazu wurde **5** mit einer Reihe von Acylchloriden umgesetzt (Tabelle 1).<sup>[17]</sup> Die Zugabe des Acylchlorids und von 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMI) zur Lösung von **5** führte zum entsprechenden  $\alpha$ -Silylketon **9**. In Abwesenheit von DMI sank die Ausbeute an  $\alpha$ -Silylketonen (Nr. 7, Tabelle 1).

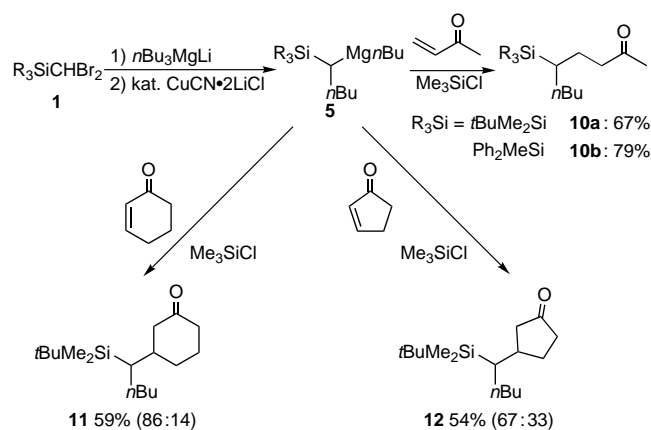
Tabelle 1. Synthese von  $\alpha$ -Silylketonen aus (Dibrommethyl)silanen.<sup>[a]</sup>

		1) $\text{R}^1_3\text{MgLi}$ 2) kat. $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$			R <sup>2</sup> COCl DMI			
		R <sup>3</sup> SiCHBr <sub>2</sub> <b>1</b>			R <sup>3</sup> SiCH(nBu)Mg(nBu) <b>5</b>		R <sup>3</sup> SiCH(R <sup>1</sup> )C(=O)R <sup>2</sup> <b>9</b>	
Nr.	Substrat	R <sup>3</sup> Si	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Prod.	Ausb. [%]		
1	<b>1a</b>	<i>t</i> BuMe <sub>2</sub> Si	<i>n</i> Bu	CH <sub>3</sub>	<b>9a</b>	60		
2				<i>c</i> Pr	<b>9b</b>	56		
3				Ph	<b>9c</b>	66		
4				( <i>E</i> )-CH <sub>3</sub> CH=CH	<b>9d</b>	53		
5				( <i>E</i> )-PhCH=CH	<b>9e</b>	51		
6	<b>1b</b>	Ph <sub>2</sub> MeSi	<i>n</i> Bu	CH <sub>3</sub>	<b>9f</b>	63		
7				<i>n</i> Pr	<b>9g</b>	49		
8 <sup>[b]</sup>				<i>n</i> Pr	<b>9g</b>	74		
9 <sup>[b]</sup>				<i>i</i> Pr	<b>9h</b>	63		
10 <sup>[b]</sup>				<i>c</i> Pr	<b>9i</b>	69		
11 <sup>[b]</sup>				Ph	<b>9j</b>	77		
12 <sup>[b,c]</sup>			<i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	<i>n</i> Pr	<b>9k</b>	85		
13 <sup>[c]</sup>				Ph	<b>9l</b>	70		

[a] Reaktionsbedingungen: Das Magnesat wurde durch Umsetzung von  $n\text{BuLi}$  (1.0 mmol) mit  $n\text{BuMgBr}$  (2.0 mmol) in THF (5 mL) bei 0 °C erhalten. Die Lösungen der (Dibrommethyl)silane (1.0 mmol) in THF (2 mL) wurden bei –78 °C zugegeben.  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$  (0.3 mL, 1.0 M Lösung in THF, 0.3 mmol) wurde zugefügt. [b] Zuerst wurde DMI (2.0 mmol) zugefügt, dann das Acylchlorid. [c] Das Magnesat wurde durch die Umsetzung von Hexyllithium (3.0 mmol) mit  $\text{MgBr}_2$  (1.0 mmol) in THF (5 mL) bei 0 °C hergestellt.

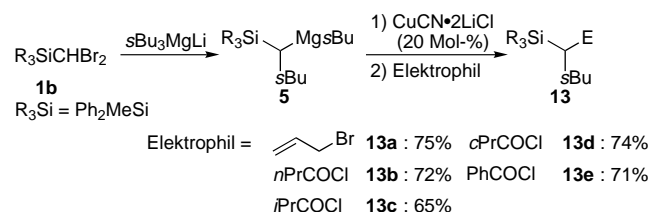
Weiterhin ist es uns gelungen, **5** an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone zu addieren (Schema 4). Durch Zugabe von Methylvinylketon zu der  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  enthaltenden Lösung von **5** wurden die 5-Silyl-2-nonanone **10a** und **10b** erhalten.<sup>[18]</sup> Die Addition von **5** an Cyclohexanon und Cyclopentenon führte zu den gewünschten Silylketonen **11** und **12**.

Die Umsetzung von **1** mit dem Tri(*sec*-butyl)magnesat, das aus  $s\text{BuLi}$  (3.0 Äquiv.) und  $\text{MgBr}_2$  (1.0 Äquiv.) hergestellt wurde, lieferte unter Wanderung einer *sec*-Butylgruppe die



Schema 4. 1,4-Addition von ( $\alpha$ -Silylalkyl)magnesiumverbindungen **5** an Enone.

entsprechende ( $\alpha$ -Silylalkyl)magnesiumverbindung **5** (Schema 5). Die Zugabe eines Kupferkatalysators war hier nicht notwendig, aber um bei der anschließenden Acylierung oder Allylierung gute Ausbeuten der Kupplungsprodukte **13** zu erzielen, musste bei diesen Reaktionsschritten  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$  zugefügt werden.



Schema 5. Reaktion von (Dibrommethyl)silanen **1** mit  $s\text{Bu}_3\text{MgLi}$ .

### Experimentelles

**9g**:  $n\text{BuLi}$  (1.6 M Lösung in Hexan, 1.2 mL, 2.0 mmol) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $n\text{BuMgBr}$  (1.0 M Lösung in THF, 1.0 mL, 1.0 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Die Lösung wurde 10 min gerührt und dann auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde eine Lösung von  $\text{Ph}_2\text{MeSiCHBr}_2$  **1b** (370 mg, 1.0 mmol) in THF (2 mL) zugefügt. Die Mischung wurde 10 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und dann mit  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$  (0.3 mmol) versetzt. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt hatte, wurden nacheinander DMI (2.0 mmol) und Butyrylchlorid (2.5 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert. Nach Extraktion mit Ethylacetat ( $3 \times 10 \text{ mL}$ ) wurden die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dann eingedunstet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel) wurde 5-(Methyldiphenylsilyl)-4-nonanon (**9g**) in 74% Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 11. Januar 2001 [Z16406]

- [6] G. Köbrich, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 2712.
- [7] (Dibrommethyl)silane sind leicht zugänglich: a) C. Bacquet, D. Masure, J. F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1797; b) H. Shinokubo, K. Miura, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron* **1996**, 52, 503.
- [8] a) H. Kakiya, R. Inoue, H. Shinokubo, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3275; b) H. Kakiya, H. Shinokubo, K. Oshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 2139.
- [9] Die Kristallstrukturen von  $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2\text{Me}_4\text{Mg}$  und  $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2[\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$  ( $\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethyl-1,2-ethylen-diamin) wurden beschrieben: a) T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 209; b) D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3726; für eine NMR-Studie über  $\text{CH}_3\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$  siehe: c) L. M. Seitz, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4140.
- [10] Die Verwendung eines Magnesium-Reagens als Base: a) M. Yasuda, M. Ide, Y. Matsumoto, M. Nakata, *Synlett* **1998**, 899; b) M. Yasuda, M. Ide, Y. Matsumoto, M. Nakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 1417; c) M. Ide, M. Yasuda, M. Nakata, *Synlett* **1998**, 936; d) M. Ide, M. Yasuda, M. Nakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 2491.
- [11] K. Kitagawa, A. Inoue, H. Shinokubo, K. Oshima, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2481.
- [12] E. Negishi, K. Akiyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 646.
- [13] Elegante Reaktionen eines Magnesiumcarbenoids mit Grignard-Reagentien: a) R. W. Hoffmann, O. Knopff, A. Kusche, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1462; b) R. W. Hoffmann, B. Hölzer, O. Knopff, K. Harms, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3072; die Verwendung von Iodmethylzinkverbindungen bei einer Homologisierung: a) A. Sidduri, M. J. Rozema, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2694–2713; b) A. Sidduri, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7579–7581.
- [14] P. Kocienski, C. Barber, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1933.
- [15] a) E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1988**, S. 77; b) K. Utimoto, M. Obayashi, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2940; c) M. Obayashi, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1383; d) M. Obayashi, K. Utimoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 2646; e) D. Enders, D. Ward, J. Adam, G. Raade, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 981; f) D. Enders, J. Adam, D. Klein, T. Otten, *Synlett* **2000**, 1371.
- [16] Die Reaktion von **5** mit Aldehyden führte zu den entsprechenden Alkoholen und 1-Alkenylsilanen.
- [17] Zur Reaktion von ( $\alpha$ -Silylalkyl)metallverbindungen mit Acylchloriden siehe: a) F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Gold, R. E. V. Strien, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1551; b) T. H. Chan, E. Chang, E. Vinokur, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1137; c) D. E. Seitz, A. Zapata, *Synthesis* **1981**, 557.
- [18] a) S. Matsuzawa, Y. Horiguchi, E. Nakamura, I. Kuwajima, *Tetrahedron* **1989**, 45, 349; b) H. Andringa, I. Oosterveld, L. Brandsma, *Synth. Commun.* **1991**, 21, 1393.

- [1] a) D. J. Ager, *Org. React.* **1990**, 38, 1. b) S. F. Kelly in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, S. L. Schreiber), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 729.
- [2] J. S. Panek in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, S. L. Schreiber), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 579.
- [3] a) D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 780; b) K. Itami, K. Mitsudo, J. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 5533.
- [4] A. G. Brook, J. M. Duff, D. G. Anderson, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 561.
- [5] G. R. Buell, R. J. P. Corriu, C. Guerin, L. Spialter, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7424.