

- [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. Burdenicu, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145; J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373.
- [5] D. Lentz, S. Willemse, *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. Schmiegel, *ACS Monogr.* **1995**, *187*, 1101–1118, zit. Lit.; B. Amaduri, 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^[14]). **1a:** triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.6750(10)$, $b = 6.886(2)$, $c = 8.514(2)$ Å, $\alpha = 92.77(2)$, $\beta = 101.55(2)$, $\gamma = 100.05(2)$ °, $V = 376.12(15)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.934$ Mg m⁻³, $T = 293$ K, 2593 gemessene, 2193 kristallographisch unabhängige und 1955 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 30$ °, empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan)^[15] ($\mu = 2.276$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0228$, $wR(F^2) = 0.0629$ (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, $V = 1455.8(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.998$ Mg m⁻³, $T = 20$ K, 7333 gemessene, 3579 kristallographisch unabhängige und 2890 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Ag_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.56087$ Å, $\theta_{\text{max}} = 56.2$ °, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 1.223$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0756$, $wR(F^2) = 0.1708$ (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, $\beta = 102.84(2)$ °, $V = 1672.1(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.851$ Mg m⁻³, $T = 293$ K, 4179 gemessene, 3644 kristallographisch unabhängige und 2609 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 27$ °, keine Absorptionskorrektur ($\mu = 2.059$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0422$, $wR(F^2) = 0.1155$ (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, $\alpha = 92.77(2)$, $\beta = 101.55(2)$, $\gamma = 100.05(2)$ °, $V = 5024.8(8)$ Å³, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.022$ Mg m⁻³, $T = 293$ K, 11502 gemessene, 7328 kristallographisch unabhängige und 3227 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 30$ °, empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan)^[15] ($\mu = 2.093$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0411$, $wR(F^2) = 0.0992$ (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, $\alpha = 75.120(11)$, $\beta = 86.160(11)$, $\gamma = 76.020(12)$ °, $V = 1194.1(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.108$ Mg m⁻³, $T = 293$ K, 4797 gemessene, 4214 kristallographisch unabhängige und 3397 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 25$ °, empirische Absorptionskorrektur (PSI-Scan)^[15] ($\mu = 2.838$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0243$, $wR(F^2) = 0.0657$ (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, $\alpha = 84.686(2)$, $\beta = 78.684(2)$, $\gamma = 68.044(2)$ °, $V = 486.16(8)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.852$ Mg m⁻³, $T = 133$ K, 5719 gemessene, 2771 kristallographisch unabhängige und 2771 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 30$ °, empirische Absorptionskorrektur (SADABS)^[16] ($\mu = 1.390$ mm⁻¹), $R(F_o) = 0.0320$, $wR(F^2) = 0.0785$ (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. Seyerth, *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 (α -Silylalkyl)magnesiumverbindungen aus $R_3SiCHBr_2$ und einem Trialkylmagnesat**

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

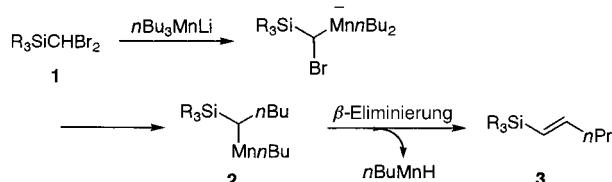
Eine wichtige Methode zur stereoselektiven Synthese von Alkenen ist die Peterson-Olefinition, bei der (α -Silylalkyl)-metallverbindungen verwendet werden.^[1] Deshalb sind diese als Reagentien in der organischen Synthese von großer Bedeutung.^[2] Die Methoden zur Herstellung von (α -Silylalkyl)-metallverbindungen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

Da sich bekanntlich Metallcarbenoide mithilfe von Alkyl-metallverbindungen alkylieren lassen,^[6] sollten (α -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@fm1.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.

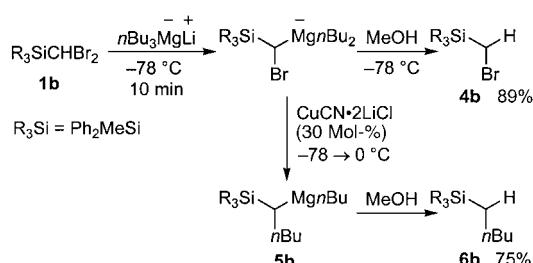
Carbenoiden zugänglich sein. Wir haben bereits über die Herstellung von 1-Alkenylsilanen **3** aus (Dibrommethyl)silanen **1**^[7] über Mangancarbenoide berichtet (Schema 1).^[8] Die



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

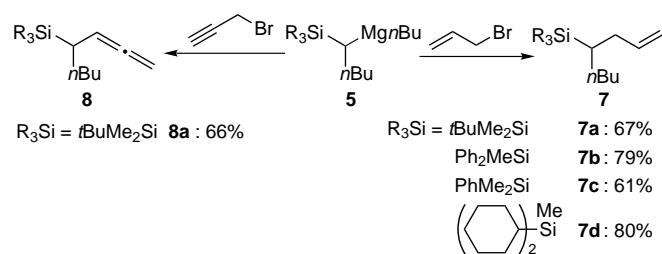
bei dieser Reaktion auftretende (α -Silylalkyl)manganspezies **2** kann mit Elektrophilen nicht abgefangen werden, weil sie sich sehr schnell durch β -Hydrideliminierung in das Alkenylsilan **3** umwandelt. Wir untersuchten daraufhin alternative Methoden für die Synthese von (α -Silylalkyl)metallverbindungen.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

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



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

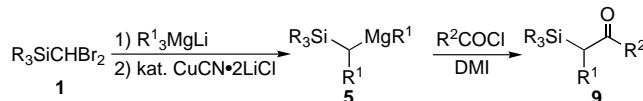
von Butyllithium (2.0 Äquiv.) mit Butylmagnesiumbromid (1.0 Äquiv.) in THF bei 0 °C präpariert werden. Die Reaktion von **1** mit dem Magnesat und die anschließende Behandlung mit Methanol bei -78°C führte unter Brom-Magnesium-Austausch zum (Brommethyl)silan **4**.^[11] Wurde das Reaktionsgemisch vor der Umsetzung mit Methanol auf Raumtemperatur erwärmt, kam es zu einer Wanderung einer Butylgruppe, und man erhielt die (α -Silylalkyl)magnesiumverbindung **5**.^[12, 13] Diese Alkylgruppenwanderung wurde durch die Zugabe eines Kupfersalzes gefördert.^[14] 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 (α -Silylalkyl)magnesiumverbindingen **5** mit Allyl- und Propargylbromid.

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

Tabelle 1. Synthese von α -Silylketonen aus (Dibrommethyl)silanen.^[a]

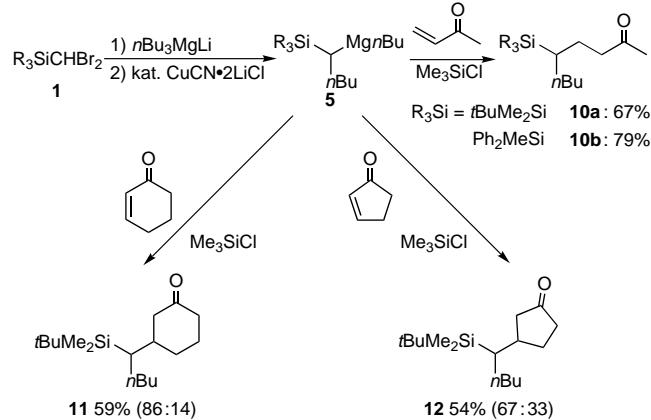


Nr.	Substrat	R ₃ Si	R ¹	R ²	Prod.	Ausb. [%]
1	1a	tBuMe ₂ Si	nBu	CH ₃	9a	60
2				cPr	9b	56
3				Ph	9c	66
4			(E)-CH ₃ CH=CH		9d	53
5			(E)-PhCH=CH		9e	51
6	1b	Ph ₂ MeSi	nBu	CH ₃	9f	63
7				nPr	9g	49
8 ^[b]				nPr	9g	74
9 ^[b]				iPr	9h	63
10 ^[b]				cPr	9i	69
11 ^[b]				Ph	9j	77
12 ^[b,c]			nC ₆ H ₁₃	nPr	9k	85
13 ^[c]				Ph	9l	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 MgBr_2 (1.0 mmol) in THF (5 mL) bei 0 °C hergestellt.

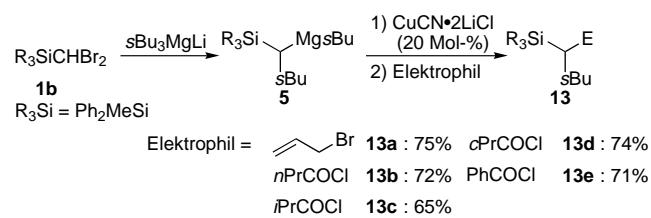
Weiterhin ist es uns gelungen, **5** an α,β -ungesättigte Ketone zu addieren (Schema 4). Durch Zugabe von Methylvinylketon zu der Me_3SiCl enthaltenden Lösung von **5** wurden die 5-Silyl-2-nonanone **10a** und **10b** erhalten.^[18] Die Addition von **5** an Cyclohexenon und Cyclopentenon führte zu 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 MgBr_2 (1.0 Äquiv.) hergestellt wurde, lieferte unter Wanderung einer sec-Butylgruppe die



Schema 4. 1,4-Addition von (α -Silylalkyl)magnesiumverbindungen 5 an Enone.

entsprechende (α -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 CuCN · 2LiCl 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°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°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°C gerührt und dann mit $\text{CuCN}\cdot 2\text{LiCl}$ (0.3 mmol) versetzt. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt hatte, wurden nacheinander DMI (2.0 mmol) und Butyrylchlorid (2.5 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei 0°C gerührt und mit ges. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Nach Extraktion mit Ethylacetat (3×10 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und dann eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel) wurde 5-(Methyldiphenylsilyl)-4-nonanon (**9g**) in 74 % Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 11. Januar 2001 [Z16406]

- [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. Corru, C. Guerin, L. Spialter, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7424.

- [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 $[\text{Li}(\text{tmEDA})_2\text{Ph}_2\text{MgPh}_2\text{MgPh}_2]$ (tmEDA = N,N,N',N' -Tetramethyl-1,2-ethylenediamin) wurden beschrieben: a) T. Greiser, J. Kopf, D. Thoenes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 209; b) D. Thoenes, 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 Magnesat-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. Int. Ed.* **2000**, *41*, 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. Höller, 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 (α -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.