

Hetero- $\pi$ -Systeme, 9<sup>1)</sup>**Über die Beziehungen zwischen Silaethenen und Methylsilylenen**

Günther Maier \*, Gerhard Mihm, Hans Peter Reisenauer und Dieter Littmann

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

Eingegangen am 16. September 1983

Die Silaolefine **1** und dazu isomeren Methylsilylene **2** sind getrennt existenzfähige Spezies, lassen sich in einer Argonmatrix aber über eine photochemisch induzierte 1,2-H-Wanderung leicht ineinander umwandeln. Bei thermischer Anregung in der Gasphase ist sowohl die Isomerisierung eines Silaolefins zum zugehörigen Silylen (**1d**  $\rightarrow$  **2d**) als auch eines Silylens zum entsprechenden Silen (**2f**  $\rightarrow$  **1f**) direkt spektroskopisch nachweisbar.

Hetero- $\pi$ -Systems, 9<sup>1)</sup>**About the Relationships between Silaethenes and Methylsilylenes**

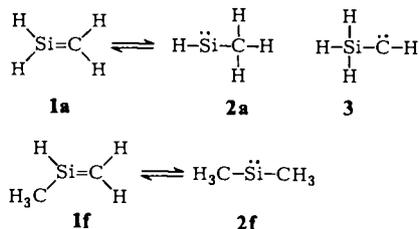
Silaethenes **1** and the isomeric methylsilylenes **2** are separately existing species, but can readily be interconverted in an argon matrix via a photochemically induced 1,2-H shift. In case of the thermal excitation in the gas phase examples for both directions have been detected spectroscopically: the isomerisation of a silaolefin into the corresponding silylene (**1d**  $\rightarrow$  **2d**) and the formation of a silene from a silylene (**2f**  $\rightarrow$  **1f**).

In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel mit der kennzeichnenden Überschrift: „Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung: Eine gesunde Rivalität zwischen Theorie und Experiment“ hat Schaefer<sup>2a)</sup> drei Problemkreise herausgestrichen, die der experimentellen Klärung harren. Die Fragen, über die keine oder nur widersprüchliche Angaben vorliegen, sind: 1. Wie lang ist die Si=C-Doppelbindung? 2. Wie groß ist die Barriere, die Silaethen und Methylsilylen voneinander trennt? 3. Wie ist die relative energetische Lage dieser beiden Spezies zueinander?

Der erstgenannte Punkt ist zumindest für ein hochsubstituiertes Silaethen-Derivat geklärt. Das von Brook<sup>3)</sup> röntgenographisch untersuchte Silaolefin zeigt einen Si=C-Bindungsabstand von 176.4 pm. Frühere, aus Elektronenbeugungs-Studien an 1,1-Dimethylsilaethen gewonnene, Werte<sup>4)</sup> (rund 183 pm) sind demnach anzuzweifeln<sup>2a)</sup>. Der rechnerisch beste Wert scheint bei 171 pm<sup>2a,5,6)</sup> zu liegen. Angemerkt sei, daß Lischka<sup>6)</sup> auf der Basis eines solchen Abstandes das IR-Spektrum von Silaethen (**1a**) berechnet hat und – bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die Rechnung notorisch zu hohe Frequenzen liefert – gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und experimentell gefundenen<sup>1a)</sup> Spektrum festzustellen ist. Der etwas längere Abstand im Silaethen von Brook mag daher rühren, daß in dieser Verbindung die Doppelbindung wegen der großen sterischen Hinderung etwas (14.6°) verdrillt ist.

Der zweite Punkt wird z. Z. besonders heiß diskutiert, liegen doch hier Theorie und Experiment ziemlich auseinander. Die entscheidende theoretische Arbeit ist die von Goddard, Yoshioka und Schaefer<sup>7a)</sup>, nach der die gegenseitige Umwandlung von **1a** und **2a** mit einer Energiebarriere von rund 45 kcal/mol verbunden sein soll. Auch neueste „state of the art“-Rechnungen<sup>7b)</sup> haben dar-

an nichts Grundsätzliches geändert. Die zu erwartende Barriere berechnet sich immer noch zu 40.6 kcal/mol. Auf jeden Fall muß sie, auch wenn man alle „Fehler“ zuläßt, immer noch oberhalb von 25 kcal/mol liegen<sup>2a)</sup>. Diese Voraussagen widersprechen aber experimentellen Befunden aus zwei Arbeitskreisen. *Conlin* und *Wood*<sup>8)</sup> fordern aufgrund von Abfangversuchen bei der Pyrolyse von 1-Methylsilacyclobutan eine rasche Umwandlung von 1-Methylsilaethen (**1f**) in Dimethylsilylen (**2f**). Diese Reaktion soll im Falle von **1a** → **2a** noch schneller ablaufen. Besonders stark ist die Diskrepanz bezüglich eines Berichts von *Michl* und *West*<sup>9)</sup>, nach dem die Isomerisierung von Silapropen in Dimethylsilylen (**2f**) bereits bei 100 K in einer organischen Matrix ablaufen soll. Im Gegensatz zu *Conlin*<sup>8a)</sup> hat *Barton*<sup>10)</sup> festgestellt, daß 1-Methylsilaethen (**1f**), welches durch Pyrolyse aus einem Silabicyclo[2,2,2]octadien-Vorläufer gewonnen wird, keine Umwandlung zum Dimethylsilylen einzugehen scheint. Er schlägt deshalb einen Alternativmechanismus zur Deutung der Ergebnisse von *Conlin* vor. Letzterer hat jüngst<sup>8b)</sup> auch bei der Gasphasenpyrolyse von Silacyclobutan selbst sowohl Addukte von Silaethen (**1a**) als auch von Methylsilylen (**2a**) erhalten und Argumente dafür beigebracht, daß im entscheidenden Schritt doch eine Isomerisierung **1a** → **2a** stattfindet. Dies mag ob der angewandten hohen Temperaturen (550–700 °C) noch in Einklang mit der Theorie zu bringen sein<sup>11)</sup>. Es bleibt jedoch unklar, wie die von *Michl* und *West*<sup>9)</sup> beschriebene Reaktion **1f** → **2f** bei 100 K zu deuten ist.

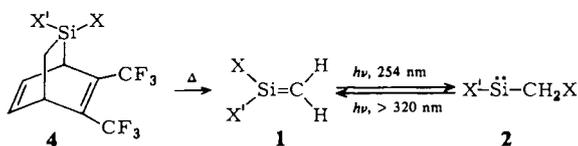


Bezüglich des dritten Punktes konzentriert sich die Diskussion auf die relative energetische Lage von Methylsilylen (**2a**) und Silaethen (**1a**). Silylcarben **3** braucht nicht weiter berücksichtigt zu werden, da es nach allen Rechnungen energetisch sehr viel höher liegt als **1a** oder **2a**. Ob nun Silylen **2a** oder Silaethen (**1a**) stabiler ist, darüber ist eine experimentelle Entscheidung schwierig, da wahrscheinlich beide einen ziemlich ähnlichen Energieinhalt haben dürften. Nach *Goddard*, *Yoshioka* und *Schaefer*<sup>7a)</sup> ist Silylen **2a** lediglich um 0.4 kcal/mol stabiler als Silaethen (**1a**) (die früheren Rechnungen haben das Silylen stärker begünstigt). Nach neuester Prognose<sup>2a)</sup> ist die Reihenfolge sogar umgekehrt, und Silaethen (**1a**) liegt um 4.4 kcal/mol günstiger als Methylsilylen (**2a**). Auch das Experiment weist darauf hin, daß Silylen **2a** eigentlich nicht sehr viel stabiler sein kann als Silaethen (**1a**). Andernfalls müßten bei der pyrolytischen Erzeugung (650 °C) von **1a** mit anschließender Matrixisolierung<sup>1a)</sup> und der PE-spektroskopischen Messung von **1a**<sup>12)</sup> bei 560 °C auch Banden für Silylen **2a** registriert werden, vorausgesetzt, die Barriere zwischen beiden ist klein genug. Alkylgruppen erniedrigen den Energieinhalt des Silaolefins relativ zum zugehörigen Silylen. 1,1-Dimethylsilaethen ist nach Rechnungen<sup>13)</sup> um 22 kcal/mol thermodynamisch stabiler als Ethylmethylsilylen. Experimente mit Hilfe der Cyclotron-Doppelresonanz-Spektroskopie von *Hehre*<sup>14)</sup> deuten an, daß dieser Einfluß einer Methylgruppe bereits im System **1f/2f** eine merkliche Rolle spielt. Er findet Silapropen **1f** um 28 kcal/mol begünstigt gegenüber Dimethylsilylen (**2f**). Diese Aussage steht aber wiederum im Widerspruch zu den Angaben von *Michl* und *West*<sup>9)</sup> bzw. *Conlin*<sup>8a)</sup>, die eine thermische Umlagerung im umgekehrten Sinne **1f** → **2f** postulieren.

Alle diese Ungereimtheiten können nur ausgeräumt werden, wenn es gelingt, gezielt Silaethen (**1a**) und Methylsilylen (**2a**) zu erzeugen und direkt ihre gegenseitige Beziehung spektroskopisch zu beobachten. Vorliegende Arbeit beschreibt solche Versuche.

### A. Silaethen-Vorläufer. – Reversible Photoisomerisierung zwischen Silaethenen und Methylsilylenen

Wenn das Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2$  durch eine hohe Barriere gekennzeichnet ist, dann muß es möglich sein, **1** oder **2** rein zu erhalten, sofern bei der Fragmentierung der entsprechenden Vorläufer die ausschließliche Entstehung von **1** oder **2** gewährleistet ist. Diese Voraussetzung ist im Falle der Addukte **4** von Hexafluor-2-butin an Silacyclohexadiene gegeben<sup>1a)</sup>. Da sich die Silaethene **1** durch breite, intensive Banden zwischen 240 und 270 nm auszeichnen, können diese Spezies leicht photochemisch angeregt werden. Bestrahlt man die Silaethene **1** in Argon mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm), dann verschwinden die Absorptionen der Silaethene vollständig. Die Banden des bei der Blitzthermolyse ebenfalls entstehenden Hexafluor-*o*-xylols bleiben dagegen unverändert. Beim Belichten werden neue Spezies gebildet, die durch eine langwellig verschobene breite und unstrukturierte UV-Bande charakterisiert sind. Ähnlich deutlich sind die Veränderungen in den IR-Spektren. Sofern das Silaolefin zwei Si-H-Bindungen besitzt, wird die zugehörige Valenzschwingung aus dem Bereich um  $2200\text{ cm}^{-1}$  um rund  $200\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben. Langwellige Einstrahlung in die neu entstandenen UV-Absorptionen bewirkt die Rückbildung der ursprünglichen Silaethene. Deren erneute kurzwellige Belichtung führt wieder zu der beschriebenen Isomerisierung. Hin- und Rückreaktion können mehrmals wiederholt werden. Die Reversibilität der Photoumwandlung und die spektroskopischen Daten sprechen dafür, daß es sich bei den Photoprodukten der Silaolefine **1** um die Methylsilylene **2** handelt. Die Argumente sind: 1. Die beteiligten Spezies müssen Isomere sein. 2. Die langwelligen Maxima in den UV-Spektren liegen nahe bei denen von bereits gemessenen Silylenen<sup>15)</sup>. 3. Die relativ niedrige Wellenzahl der Si-H-Valenzschwingung entspricht der bei Silylen beobachteten Bande um  $2030\text{ cm}^{-1}$ <sup>15e)</sup>. Außerdem sagen Berechnungen<sup>6)</sup> genau diese Erniedrigung der Si-H-Schwingungsfrequenz um etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  beim Übergang von Silaethen (**1a**) zu Methylsilylen (**2a**) voraus.



	a	b	c	d	e	f
X	H	D	Cl	H	H	H
X'	H	D	Cl	Cl	D	CH <sub>3</sub>

Im einzelnen stellt man folgendes fest: Wie bereits kurz erwähnt<sup>1a)</sup>, bringt Belichtung von in einer Argonmatrix kondensiertem Silaethen (**1a**) (die Formel-Numerierung ist die gleiche wie in voranstehender Arbeit<sup>1a)</sup>) die charakteristischen Si-H-Streckschwingungen des Silaolefins **1a** bei  $2239$  und  $2219\text{ cm}^{-1}$  vollkommen zum Verschwinden. Es bilden sich neue Absorptionen bei  $2004$  (m) und  $1935$  (s)  $\text{cm}^{-1}$  aus. Benutzt man ein Fourier-IR-Spektrometer<sup>16)</sup>, so läßt sich das Spektrum der belichteten Matrix von dem des Pyrolysats subtrahieren. Dies geht deshalb, weil sich bei der Bestrahlung die Matrix

nicht ändert und deshalb die Banden des gleichfalls in der Matrix vorliegenden Hexafluor-*o*-xylols ob der unveränderten Umgebung keine spektroskopischen Verschiebungen erfahren. Führt man die Subtraktion durch, so erkennt man keine Banden mehr für das aromatische Fragment, man sieht nur noch diejenigen des ursprünglich vorliegenden Silaethens (**1a**) in Absorption, die Banden für das photochemisch erzeugte Methylsilylen (**2a**) erscheinen in „Emission“ (Abb. 1). Es ist zunächst irritierend, daß für **2a** zwei Banden unterschiedlicher Intensität bei doch recht differierenden Wellenzahlen registriert werden, sollte **2a** doch nur eine Si-H-Valenzschwingung zeigen. Kurzes Erwärmen der Matrix auf 28 K, einer Temperatur, bei der erfahrungsgemäß die Argonmatrix weich genug ist, um eine Reorganisation der Teilchen zuzulassen – bei der jedoch noch keine Dimerisierung stattfindet – und Wiederabkühlung auf 10 K kehrt das Intensitätsverhältnis der beiden IR-Absorption um. Ursache hierfür ist nach unserer Meinung, daß die Moleküle von **2a** in differierenden Matrixumgebungen vorliegen, diese Unterschiede durch Tempern aber beseitigt werden. Verwendet man anstatt einer Argon- eine Stickstoffmatrix, zeigt das entstandene Silylen **2a** sogar drei Absorptionen bei 1986 (s), 1978 (s) und 1971 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . Hier scheinen Matrixeffekte eine noch größere Rolle zu spielen. Derartige Bandenaufspaltungen und Verschiebungen sind nicht ungewöhnlich und beispielsweise auch bei Dihalogensilylenen beobachtet worden<sup>17)</sup>, wengleich hier die Effekte wesentlich kleiner sind als bei **2a**.

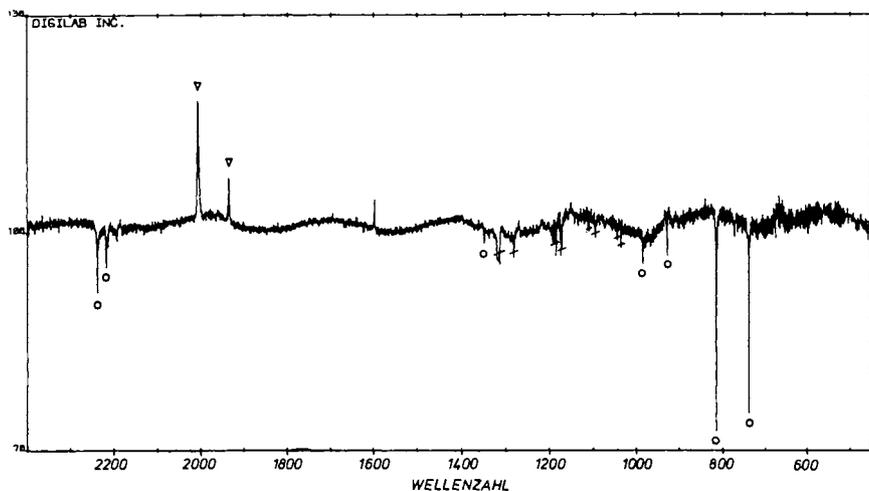


Abb. 1. Photoisomerisierung von Silaethen (**1a**) zu Methylsilylen (**2a**). – FT-IR-Differenzspektrum von matrixisoliertem Pyrolyseprodukt aus **4a** (Ar, 10 K) und der belichteten (Hg-Niederdrucklampe, 10 min) Matrix; ○ Silaethen, ▽ Methylsilylen; die durchgestrichenen Linien sind bei der Subtraktion nicht völlig eliminierte Restbanden von Hexafluor-*o*-xylol

Recht charakteristisch ist auch die Veränderung des UV-Spektrums bei der Photoanregung von matrixisoliertem Silaethen (**1a**). Hierbei verschwindet das Maximum bei 258 nm, und es bildet sich eine breite unstrukturierte Bande bei 480 nm aus (Abb. 2). Eine derart langwellige Lage ist charakteristisch für Silylene<sup>15)</sup>. Auch für das UV-

Spektrum ist die Art des Matrixmaterials von entscheidendem Einfluß. Führt man die Belichtung von Silaethen (**1a**) in einer Stickstoffmatrix aus, so wird das Maximum für **2a** stark hypsochrom nach 330 nm verschoben.

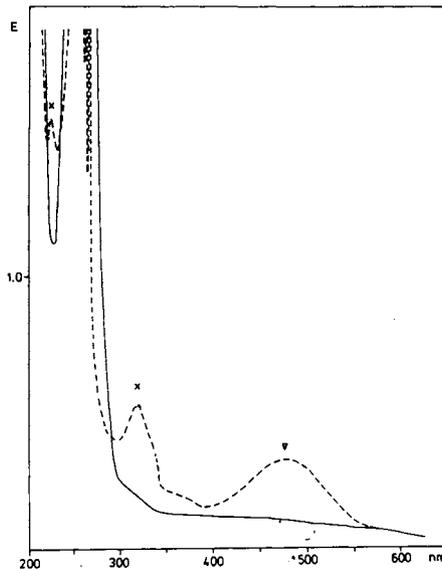


Abb. 2. Photoisomerisierung von Silaethen (**1a**) zu Methylsilylen (**2a**). — (—) UV/VIS-Spektrum der matrixisolierten Pyrolyseprodukte aus **4a** (Ar, 10 K). — (---) Nach anschließender Belichtung (Hg-Niederdrucklampe, 8 min);  $\nabla$  Methylsilylen,  $\times$  sekundäre Photoprodukte von **2a**

Bestrahlt man das in der Matrix isolierte Methylsilylen (**2a**) erneut mit Licht der Wellenlänge  $\geq 320$  nm, so bildet sich das ursprüngliche, dem Silaethen (**1a**) zuzuordnende Absorptionsmaximum zurück. Diese Rückreaktion **2a**  $\rightarrow$  **1a** erinnert an die erstmals von *Michl* und *West*<sup>9)</sup> beobachtete photochemische Umlagerung **2f**  $\rightarrow$  **1f**. Die gegenseitige photochemische Umwandlung **1a**  $\rightleftharpoons$  **2a** läßt sich mehrfach wiederholen, ist aber nicht vollständig reversibel. Bei längerer Bestrahlung wird **1a** irreversibel verändert. Dabei treten neue UV-Absorptionen zwischen 300 und 340 nm auf. Ob diese evtl. Methylsilylen<sup>15a)</sup>, dem erwarteten Umlagerungsprodukt von Silaacetylen<sup>18)</sup>, zuzuordnen sind, ist noch ungeklärt.

Belichten von 1,1-Dideuteriosilaethen (**1b**) in Argon bei 10 K bringt die Si-D-Valenzschwingungen bei 1635 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  zum Verschwinden und erzeugt neue bei 1454 und 1409  $\text{cm}^{-1}$ . Zusätzlich zu diesen Si-D-Streckschwingungen von deuteriertem Silylen **2b** werden aber auch Si-H-Valenzschwingungen (vgl. Spektrum von **2a**) bei 2008 und 1937  $\text{cm}^{-1}$  registriert. Offensichtlich findet also bei der Belichtung mit 254-nm-Licht eine H/D-Äquilibrierung im Methylsilylen statt. Eine analoge Beobachtung macht man im System **1e**  $\rightleftharpoons$  **2e**.

Dagegen besteht bei der gegenseitigen photochemischen Umwandlung der monochlorierten Derivate **1d**  $\rightleftharpoons$  **2d** eine Selektivität in dem Sinne, daß ausschließlich der

Wasserstoff und nicht das Chloratom wandert. So verschwindet die Bande der Si–H-Valenzschwingung von **1d** beim Belichten in Argon bei 10 K mit 254-nm-Licht vollkommen. Nachträgliche Bestrahlung (400 nm) bildet das ursprüngliche Silaethen **1d** zurück. Das Chlormethylsilylen (**2d**) ist erkennbar an seiner langwelligen UV-Absorption bei 407 nm. Von besonderem Interesse ist, daß eine schwache Bande bei dieser Lage bereits bei der pyrolytischen Erzeugung von **1d** aus **4d** zu registrieren ist, welches sich bei anschließender Belichtung – wie geschildert – verstärkt. Dies beweist, daß im Prinzip auch eine thermische Umlagerung eines Silaolefins in das entsprechende Silylen möglich ist. Im Falle des Übergangs **1d** → **2d** ist die Aktivierungsbarriere offenbar geringer als bei den anderen Silaalkenen.

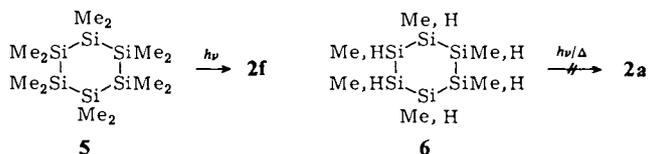
Auch im 1-Methylsilaethen (**1f**) läßt sich experimentell nur die Wanderung des Wasserstoffatoms belegen, erkennbar am Verschwinden der charakteristischen Si–H-Valenzschwingungsbande. Eine 1,2-Verschiebung der Methylgruppe unter Ausbildung von Ethylsilylen findet offensichtlich nicht statt. Die für Dimethylsilylen (**2f**) charakteristische UV-Absorption und die photochemisch induzierbare Rückbildung von Silapropen **1f** bei langwelliger Einstrahlung sind bereits beschrieben<sup>9)</sup>.

Die gegenseitige photochemische Umwandlung versagt im System **1c** ⇌ **2c**. Zwar ist matrixisoliertes 1,1-Dichlorsilaethen (**1c**) photolabil. Die zugehörigen IR- und UV-Absorptionen sind nach kurzer Bestrahlung nicht mehr erkennbar. Es ist aber kein neues UV-Maximum festzustellen. Was hier wirklich passiert, müssen zukünftige Versuche zeigen.

## B. Silylen-Vorläufer. – Thermische Isomerisierung zwischen Silylenen und Silaethenen

### Cyclische Polysilane

Als Beweis dafür, daß es sich bei den Photoprodukten der Silaethene **1** wirklich um Methylsilylene **2** handelt, erscheint es angebracht, die zur Diskussion stehenden Silylene auf unabhängigem Wege zu erzeugen und ihre Spektren mit den bei der Photoanregung der Silaethene **1** erhaltenen zu vergleichen. In Anlehnung an die leicht ablaufende photochemische Darstellung von **2f** durch Belichten von Dodecamethylcyclohexasilan (**5**) in der Argonmatrix<sup>9)</sup> haben wir versucht, ausgehend von dem Hexamethylderivat **6**<sup>19)</sup> zu Methylsilylen (**2a**) zu kommen. Das Ergebnis war leider sehr ent-

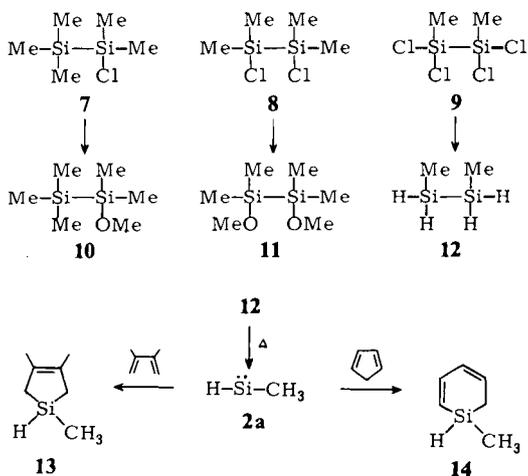


täuschend. Bei der Matrixbestrahlung von **6** ließen sich keine neuen Si–H-Valenzschwingungen im erwarteten Bereich um 2000 cm<sup>-1</sup> registrieren. Lediglich im UV-Spektrum trat ein schwaches Maximum bei 370 nm auf, welches beim Einstrahlen in diese Bande wieder verschwand. Bei der Kurzzeitpyrolyse von **6** und Matrixisolierung der Pyrolyseprodukte konnte man im IR-Spektrum außer den Banden für wenig Aus-

gangsverbindung nur die von Methylsilan finden. Übrigens ließ sich auch bei der Blitzpyrolyse von **5** bei 850 °C im matrixisolierten Produkt weder Silylen **2f** noch Methylsilaethen **1f** nachweisen.

### Disilane

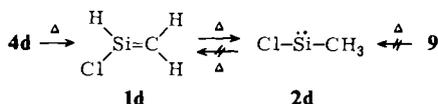
Disilane sind wohl die besten Quellen für die thermolytische Erzeugung von Silylenen<sup>2c)</sup>, was sich schon darin dokumentiert, daß alle unsere Untersuchungen<sup>20)</sup> letztlich auf der Synthese von Dichlorsilacyclohexadienen nach *Chernyshev*<sup>21)</sup> fußen, bei der Hexachlordisilan durch Erhitzen in Tetrachlorsilan und Dichlorsilylen gespalten wird. Will man auf analoge Weise Methylsilylen (**2a**) erzeugen, dann bietet sich als Edukt 1,2-Dimethyldisilan (**12**) an. Diese Verbindung ist aus Hexamethyldisilan<sup>22)</sup> durch Reaktion mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid<sup>23)</sup> und anschließende Hydrierung des so erhaltenen Tetrachlorids **9** mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>24)</sup> zugänglich. Anhand präparativer Copolyrolysen haben wir geprüft, ob **12** in der Tat – wie postuliert<sup>25)</sup> – beim Erhitzen in Methylsilylen (**2a**) und Methylsilan und nicht in Silylen und Dimethylsilan zerfällt. Bei der Pyrolyse von Disilan **12** bei 520 °C in Gegenwart eines Überschusses an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien erhält man mit 63% Ausbeute Addukt **13**, d. h. es findet unter diesen Reaktionsbedingungen keine Isomerisierung von Methylsilylen (**2a**) in Silaethen (**1a**) statt. Ersetzt man das Butadien durch Cyclopentadien, dann kann mit 18% Ausbeute das methylierte Silacyclohexadien **14**<sup>1a)</sup> isoliert werden.



Obwohl also völlig klar ist, daß **12** bei der Thermolyse glatt Methylsilylen (**2a**) bildet, lassen sich beim Versuch, die Pyrolyseprodukte sofort in einer Argonmatrix zu kondensieren, weder **2a** noch Silaethen (**1a**) entdecken. Man sieht nur die IR-Banden von Methylsilan. Wie ist diese Diskrepanz zu verstehen? Ein Grund mag sein, daß bei der Blitzpyrolyse wegen der kurzen Verweilzeit höhere Temperaturen (800 °C) für einen vollständigen Umsatz notwendig sind, unter diesen Bedingungen das Silylen aber bereits Folgereaktionen eingeht. Außerdem fehlt – im Gegensatz zur Copolyrolyse – das

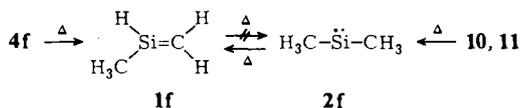
Reagenz, welches das gebildete Silylen sofort abfängt. Hauptsächlich scheidet der Nachweis aber an der Tendenz des hochreaktiven Silylens **2a**, an der Wandoberfläche haften zu bleiben und bedingt dadurch weiter zersetzt zu werden. Die Bedeutung der Oberflächenbeschaffenheit bei der Zersetzung von Siliciumverbindungen ist nicht neu<sup>26)</sup>.

Es ist auch bekannt<sup>27)</sup>, daß Tetrachlordimethylsilylan **9** als Vorläufer für intermediäres und präparativ nutzbares Chlormethylsilylen (**2d**) eingesetzt werden kann. Da in diesem Fall das thermisch erzeugte Silylen durch den Halogensubstituenten stabilisiert sein dürfte<sup>28)</sup>, sollten hier größere Chancen bestehen, das reaktive Zwischenprodukt in der Matrix zu kondensieren. Bei Anwendung der Kombination Vakuumblitzpyrolyse/Matrixisolierung ließ sich aber erneut nur das stabile Bruchstück, nämlich Trichlormethylsilylan, aber kein **2d** identifizieren. Das heißt: Im Gegensatz zu der – oben beschriebenen – thermisch induzierten Reaktion **4d** → **1d** → **2d** gibt es keinen experimentellen Beweis für den umgekehrten Prozeß **9** → **2d** → **1d**.



Wenn sich schon Methylsilylen (**2a**) der direkten Charakterisierung bei der thermischen Spaltung geeigneter Vorläufer entzog, war zu fragen, ob sich wenigstens Dimethylsilylen (**2f**) nach thermischer Erzeugung abschrecken und spektroskopisch identifizieren ließe. Unsere Wahl fiel auf die methoxysubstituierten Disilane **10** und **11**, die nicht nur den Vorteil bieten, aus den partiell halogenierten Disilanen **7** und **8**, die bei der Reaktion von Hexamethylsilylan mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben **9** anfallen, bequem zugänglich zu sein<sup>29)</sup>, sondern methoxysubstituierte Polysilane sind auch besonders thermolabil<sup>30)</sup>.

Unterwirft man **10** einer Blitzpyrolyse bei 720°C mit anschließender Matrixisolierung, dann erkennt man im IR-Spektrum neben den Absorptionen von Dimethylsilylen (**2f**) (IR: schwache Bande bei 1220 cm<sup>-1</sup>, UV-Maximum bei 460 nm) auch diejenigen von 1-Methylsilaethen (**1f**) (IR: 2182, 991, 879, 811, 711 cm<sup>-1</sup>). In diesem Falle ist es nicht nur möglich, das Silylen tatsächlich in der Matrix zu isolieren und nachzuweisen, das gleichzeitige Vorliegen von Silaolefin **1f** beweist auch, daß unter den Pyrolysebedingungen ein thermisch induzierter Übergang von Silylen **2f** in Silen **1f** stattfindet. Die relativen Anteile von **1f** und **2f** sind direkt schwer zu bestimmen, da **2f** keine markanten IR-Absorptionen hat, andererseits die UV-Absorption von **1f** zum Teil durch Endabsorption der Matrix überdeckt wird. Man kann aber die oben erwähnte reversible Photoisomerisierung einsetzen, um eine genauere Aussage zu erhalten. Bestrahlt man das matrixisolierte Pyrolysat nachträglich mit 254-nm-Licht, dann wird alles 1-Methylsilaethen (**1f**) in Dimethylsilylen (**2f**) umgewandelt. Dadurch steigt die Absorption der langwelligen Bande bei 460 nm an. Aus dem Vergleich der Extinktionen vor und nach Belichtung kann man ablesen, daß das bei 720°C erhaltene Produktgemisch **1f** und **2f** im Verhältnis von etwa 1 : 1 enthält. Natürlich läßt sich – wie oben bereits geschildert – durch erneute Einstrahlung ( $\lambda \geq 395$  nm) **2f** vollständig in **1f** rückisomerisieren<sup>9)</sup>.



Ein noch besserer Kandidat für Dimethylsilylen (**2f**) ist 1,2-Dimethoxytetramethyldisilan (**11**)<sup>31</sup>). Die Thermolyse bei 750 °C läuft genauso ab wie die von Verbindung **10**. Nach der gleichen Methode läßt sich das Verhältnis von **1f**/**2f** wieder zu 1 : 1 bestimmen. Da **11** aber noch leichter zu spalten ist als **10**, kann man die Fragmentierung auch bei tieferen Temperaturen durchführen. Bei 550 °C findet man ein Verhältnis **2f** : **1f** von 2 : 1. In anderen Worten: je tiefer die Temperatur ist, um so mehr Silylen wird isoliert. Beide Pyrolysen sind im Kontext zu sehen mit der thermischen Fragmentierung von Tetrafluorbutin-Addukt **4f**, bei der praktisch nur Silapropen **1f** als Pyrolyseprodukt abgefangen wird<sup>1a)</sup>. Offenbar findet unter diesen Bedingungen – dieselbe Beobachtung macht man auch bei der thermischen Spaltung von **4a** in Hexafluor-*o*-xylol und das unsubstituierte Silaethen **1a**<sup>1a)</sup> – keine Silaolefin/Silylen-Isomerisierung statt. Welcher Schluß läßt sich daraus ziehen? Offenkundig wird bei der Pyrolyse im ersten Reaktionsschritt dasjenige Isomere gebildet, welches von der Struktur des Edukts her vorgegeben ist. Danach kann eine thermisch induzierte Isomerisierung stattfinden. Diese braucht aber ziemlich hohe Temperaturen. Die Barriere der gegenseitigen Umwandlung muß also relativ hoch sein. Wenn bei der Pyrolyse von Silabicyclo[2.2.2]-octadien-Derivat **4f** keine 1,2-H-Verschiebung beobachtet wird, so mag dies daher kommen, daß in **4f** die aufgenommene Energie besser verteilt wird und das abgespaltene 1-Methylsilaethen (**1f**) nur wenig Überschußenergie mitbekommt.

### C. Bilanz

Matrixisolierte Silaolefine **1**, die ein Wasserstoffatom am Silicium tragen, lassen sich mit kurzwelligem Licht in die entsprechenden Silylene **2** umwandeln. Bei langwelliger Einstrahlung ist der Prozeß umkehrbar. Beide Spezies sind getrennt voneinander in der Matrix beständig. Dies stimmt mit dem Bild einer hohen Barriere, die bei tiefen Temperaturen nur durch Photoanregung überwunden werden kann, überein.

Was die Frage nach der thermischen gegenseitigen Umwandlung **1**  $\rightleftharpoons$  **2** betrifft, so läßt sich zeigen, daß bei hohen Temperaturen zumindest 1-Chlorsilaethen (**1d**) eine 1,2-H-Verschiebung zu Chlormethylsilylen (**2d**) eingeht, ein Reaktionstyp<sup>32)</sup>, der in reinen Kohlenstoffsystemen (Ethen  $\rightarrow$  Methylcarben) unbekannt ist. In Einklang damit stehen Abfangversuche von *Conlin*<sup>8b)</sup>, die dafür sprechen, daß Silaethen (**1a**) bei hoher Temperatur partiell in Methylsilylen (**2a**) übergeht. Die thermische Rückreaktion von **2a** nach **1a** ist experimentell noch nicht eindeutig belegt. Ein Handikap besteht darin, daß **2a** in den Pyrolyserohren haften bleibt und sich dadurch einer Matrixisolierung entzieht. Die Zersetzung von **2a** auf der Wandoberfläche ist offenbar schneller als die Isomerisierung zu **1a**, sonst müßte man wenigstens Silaethen (**1a**) finden.

Der Nachweis der thermisch induzierten Rückreaktion eines Silylens zum zugehörigen Silaolefin gelingt aber bei Dimethylsilylen. Sie läuft im Temperaturbereich zwischen 550 und 750 °C ab. Geht man von Dimethoxydisilan **11** aus, so findet man um so

mehr Dimethylsilylen (**2f**), je niedriger die Pyrolysetemperatur ist. Die Situation ist umgekehrt (*Conlin*<sup>8a</sup>), wenn bei der Gasphasenpyrolyse von 1-Methylsilacyclobutan ausgegangen wird. Diese Diskrepanz ist verständlich, liegen doch bei diesen Kurzzeitpyrolysen keine thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen vor. Deshalb ist es auch schwierig, eine Aussage über den relativen Energieinhalt zwischen 1-Methylsilaethen (**1f**) und Dimethylsilylen (**2f**) zu machen. Sicher ist nur: Es gibt direkte spektroskopische Beweise dafür, daß im Prinzip sowohl ein thermischer Übergang von einem Silaolefin zum zugehörigen Silylen (**1d** → **2d**) als auch vom Silylen zum entsprechenden Silen (**2f** → **1f**) möglich ist.

Die in vorliegender Arbeit diskutierten 1,2-H-Verschiebungen finden ihre Ergänzung in jüngst mitgeteilten Beispielen, in denen ein Silylen der Wanderung einer Alkylgruppe<sup>33</sup> bzw. einer Trimethylsilylgruppe<sup>34</sup> unterliegt, wobei der letztgenannte Substituent sogar schneller wandert als ein Wasserstoffatom.

Insgesamt sind wir der Meinung, daß sich unsere Befunde sehr gut in das von der Theorie<sup>2a</sup> vorgegebene Bild einordnen lassen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die gewährte Unterstützung, der Firma *Wacker-Chemitronic GmbH*, Burghausen, für eine Spende von technischem Hexachlordisilan.

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Angaben:* Die Darstellung der matrixisolierten Silaethene **1a**–**f** durch Blitzpyrolyse der Vorläufer **4a**–**f** ist in der vorstehenden Arbeit beschrieben<sup>1a</sup>. – Die Photoisomerisierung von **1a**, **b**, **d**, **e** und **f** erfolgte durch Belichtung mit einer Hg-Niederdrucklampe durch ein Vycor-Filter (10–30 min). Die Rückisomerisierung wurde durch anschließende Bestrahlung mit  $\lambda \geq 320$ -nm-Licht [Hg-Hochdrucklampe/Kanten-Filter WG 320 (Firma Schott) und Wärmeschutzfilter KG 1 (Firma Schott)] oder Hg-Hochdrucklampe/Monochromator direkt in die entsprechende UV-Bande der Methylsilylene erreicht. – Die Belichtung von Dichlorderivat **1c** mit einer Hg-ND-Lampe brachte zwar die zugehörige IR- und UV-Absorption zum Verschwinden, eine neue langwellige UV-Bande, wie sie für ein Silylen zu erwarten wäre, war nicht zu beobachten. Die Einzelheiten sind Tab. 1 zu entnehmen.

### *Silylen-Vorläufer*

*Cyclische Polysilane:* Im Vergleich zum Verhalten von Cyclohexasilan **6** wurde auch die schon bekannte Photospaltung des Dodecamethyl-Derivats **5** unter analogen Bedingungen wiederholt (Tab. 2). Die Pyrolyse in Verbindung mit Matrixisolierung erfolgte unter Standardbedingungen<sup>20</sup> (Tab. 3).

### *Disilane*

#### *Präparative Pyrolyse von 12 mit Abfangreagenzien*

a) *Mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:* Eine Mischung von 0.90 g (10 mmol) **12** und 4.1 g (50 mmol) Dimethylbutadien wurde bei 510°C Ofentemperatur in die Pyrolyseapparatur getropft. Beim Auftauen des Kühfalleninhalts (–196°C) entwich ein Gas, das durch Einleiten in CCl<sub>4</sub> NMR-spektroskopisch als CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> identifiziert werden konnte. Vom Rückstand wurde bei 20 Torr überschüssiges Dimethylbutadien abkondensiert und das Abfangsprodukt bei 10 Torr gereinigt. Hierbei fielen 0.80 g (63%) **13** an.

Tab. 1. IR- und UV-Absorptionsbanden der Silaethene **1a, b, d, e** und **f** und ihrer Belichtungsprodukte in Argon- und Stickstoffmatrizes

	Silaethen IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	UV [nm]		Methylsilylen IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	UV [nm]
<b>1a</b>	Ar: 2239 (m), 2219 (m), 1350 (s), 985 (s), 927 (s), 817 (st), 741 (st) N <sub>2</sub> : 2035 (m), 2014 (m), 1350 (s), 985 (s), 927 (s), 817 (st), 747 (st)	258	<b>2a</b>	Ar: 2004 (m), 1935 (s) N <sub>2</sub> : 1986 (s), 1978 (s), 1971 (m)	480 330
<b>1b</b>	Ar: 1635 (m), 1600 (m), 1335 (s), 952 (s), 759 (st), 721 (st), 396 (s) N <sub>2</sub> : 1635 (m), 1600 (m), 1352 (s), 952 (s), 760 (st) 725 (st), 396 (s)	258	<b>2b</b>	Ar: 2008 (s), 1937 (s), 1454 (m), 1409 (m) N <sub>2</sub> : 1990 (s), 1982 (s), 1974 (s), 1449 (m), 1444 (m), 1438 (m)	a) a)
<b>1d</b>	Ar: 2230 (s), 984 (m), 843 (st), 699 (s), 544 (m), 539 (s) N <sub>2</sub> : 2230 (s), 980 (m), 840 (st)	255	<b>2d</b>	Ar: 1223 (m), 485 (m), 480 (s) N <sub>2</sub> : 1220 (m)	407 387
<b>1e</b>	Ar: 2231 (m), 1620 (m), 1338 (s), 869 (s), 839 (m), 738 (m), 735 (st), 425 (m), 395 (s)	a)	<b>2e</b>	Ar: 2008 (s), 1937 (s), 1460 (s), 1448 (s)	a)
<b>1f</b>	Ar: 2182 (m), 1291 (s), 1255 (s), 991 (m), 899 (m), 810 (s), 711 (s), 610 (s)	260 <sup>9)</sup>	<b>2f</b>	Ar: 840 (m) N <sub>2</sub> : a)	460 425

st = stark, m = mittel, s = schwach.

a) Nicht gemessen.

Tab. 2. Matrixbelichtung der Cyclohexasilane **5** und **6**

	Belichtungsbedingungen	IR- und UV-Absorptionen	Produkte	Bemerkungen
<b>5</b>	Hg-Niederdrucklampe/ Vycor, 30 min	UV: Starkes Maximum bei 440 nm; IR: Schwache Bande bei 1220 $\text{cm}^{-1}$	<b>2f</b>	Gelbe Matrix; anschließende Bestrahlung ( $\lambda > 360$ nm, 20 h) ergibt quantitativ <b>1f</b>
<b>6</b>	Hg-Niederdrucklampe/ Vycor, 45 min, oder $\lambda = 240 \pm 10$ nm (Hg-Hochdrucklampe/ Monochromator, 12 h)	UV: Sehr schwaches Maximum bei 365 nm; IR: Kaum Veränderungen		UV-Maximum (365 nm) deutet auf <b>2a</b> hin; entsprechende IR-Banden fehlen aber

Tab. 3. Blitzpyrolyse/Matrixisolierung der Cyclohexasilane **5** und **6**

	Pyrolysetemp.	IR- und UV-Absorptionen	Produkte	Bemerkungen
<b>5</b>	850 °C	UV: Kein langwelliges Maximum; IR: Schwache neue Banden bei 2110 und 990 $\text{cm}^{-1}$	–	Sehr geringer Umsatz
<b>6</b>	700 °C	UV: Kein langwelliges Maximum; IR: Schwache Banden von Methylsilan	Methyl- silan	Vollständiger Umsatz; Hauptteil im Pyrolyse- rohr polymerisiert

b) *Mit Cyclopentadien*: Eine Mischung von 9.0 g (0.10 mol) **12** und 66 g (1.0 mol) Cyclopentadien wurde wie unter a) pyrolysiert. Nach Auftauen der Kühlfalle konnte überschüssiges Abfangreagenz bei 80 Torr abgezogen werden. Reinigung des Silacyclohexadiens durch Umkondensation bei 5 Torr lieferte 2.0 g (18%) **14**, dessen spektroskopische Daten schon früher mitgeteilt wurden<sup>1a)</sup>.

*1,3,4-Trimethyl-1-sila-3-cyclopenten (13)*: Farblose Flüssigkeit, Sdp. 20°C/10 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.19 (d, J = 3 Hz; 3 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.05–1.81 (aufgespaltenes AB-System, ein Signal verdeckt von CH<sub>3</sub>, 2-, 5-H), 1.69 (s, CH<sub>3</sub>), 3.97–4.21 (m, 1H, 1-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –4.7 (SiCH<sub>3</sub>), 19.16 (C-2, -5), 22.85 (CH<sub>3</sub>), 130.7 (C-3, -4). – IR (Film): 2962, 2905, 2880 (st, C–H), 2125 (sst, Si–H), 1600 (s, C=C), 1440 (m, SiCH<sub>3</sub>), 1250 (m, SiCH<sub>3</sub>), 1172 (st), 890 (st), 828, 805 (st, SiCH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV): m/e = 126 (75%, M<sup>+</sup>), 111 (100), 100 (50), 83 (41.6), 61 (58.3), 43 (74).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>Si (126.3) Ber. 126.0865 Gef. 126.0865 (MS)

Die Ergebnisse der Pyrolyse der Disilane **9**–**12** sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4. Blitzpyrolyse/Matrixisolierung der Disilane **9**–**12**

	Pyrolyse-temp.	IR- und UV-Absorptionen	Produkte	Bemerkungen
<b>9</b>	750°C	IR: Banden von Trichlormethylsilan	Trichlormethylsilan	Unvollständiger Umsatz
<b>10</b>	720°C	UV: Schwaches Maximum bei 460 nm; IR: Banden von <b>1f</b> und Methoxytrimethylsilan	Methoxytrimethylsilan, <b>1f</b> + <b>2f</b>	Vollständiger Umsatz; Produktverhältnis <b>1f/2f</b> = 1:1; Bestrahlung (Hg-ND-Lampe, 10 min) überführt <b>1f</b> quantitativ in <b>2f</b> ; aus Zunahme der 460-nm-Bande ergibt sich obiges Produktverhältnis
<b>11</b>	750°C	UV: Schwaches Maximum bei 460 nm; IR: Banden von <b>1f</b> , und Dimethoxydimethylsilan	Dimethoxydimethylsilan, <b>1f</b> + <b>2f</b>	Vollständiger Umsatz; Produktverhältnis <b>1f/2f</b> = 1:1
<b>11</b>	550°C	s. o.		Unvollständiger Umsatz; Produktverhältnis <b>1f/2f</b> = 1:2
<b>12</b>	600°C	UV: Kein Maximum oberhalb 250 nm; Banden von Methylsilan	Methylsilan	Geringer Umsatz
	700°C	s. o.	Methylsilan	Nahezu vollständiger Umsatz; keine Spur von <b>1a</b> bzw. <b>2a</b> ; schwarzer Belag im Pyrolyserohr

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> 8. Mitteil.: G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. 117, 2351 (1984), vorstehend. – <sup>1b)</sup> Vorläufige Kurzmitteilung: H. P. Reisenauer, G. Mihm und G. Maier, Angew. Chem. Suppl. 1982, 1785; Angew. Chem. 94, 864 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 854 (1982).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> H. F. Schaefer, Acc. Chem. Res. 15, 283 (1982). – <sup>2b)</sup> Zusammenfassung über Silaethene: Zit. <sup>2)</sup> in Lit. <sup>1a)</sup>. – <sup>2c)</sup> Über Silylene: P. P. Gaspar, Reactive Intermediates, Bd. 1, S. 229, Bd. 2, S. 335, Wiley-Interscience, New York 1978 und 1981.

<sup>3)</sup> A. G. Brook, S. C. Nyberg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang und W. Wong-Ny, J. Am. Chem. Soc. 104, 5667 (1982).

- 4) P. G. Mahaffy, R. Gutowsky und L. K. Montgomery, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2854 (1980).
- 5) <sup>5a)</sup> R. Ahlrichs und R. Heinzmann, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7452 (1977). – <sup>5b)</sup> D. M. Hood und H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. **68**, 2985 (1978). – <sup>5c)</sup> G. Trinquier und J.-P. Malrieu, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6313 (1981).
- 6) H. J. Köhler und H. Lischka, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5884 (1982).
- 7) <sup>7a)</sup> J. D. Goddard, Y. Yoshioka und H. F. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7644 (1980). – <sup>7b)</sup> Y. Yoshioka und H. F. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7366 (1981).
- 8) <sup>8a)</sup> R. T. Conlin und D. L. Wood, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1843 (1981). – <sup>8b)</sup> R. T. Conlin und R. S. Gill, J. Am. Chem. Soc. **105**, 618 (1983).
- 9) T. J. Drahnak, J. Michl und R. West, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5427 (1979); **103**, 1845 (1981). Ch. A. Arrington, R. West und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6176 (1983).
- 10) T. J. Barton, S. A. Burns und G. T. Burns, Organometallics **1**, 210 (1982).
- 11) R. Walsh, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1415.
- 12) P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier und G. Mihm, Angew. Chem. **93**, 616 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 598 (1981).
- 13) M. Hanamura, S. Nagase und K. Morokuma, Tetrahedron Lett. **22**, 1813 (1981).
- 14) C. F. Pau, W. J. Pietro und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **105**, 16 (1983).
- 15) <sup>15a)</sup> SiH<sub>2</sub> (480–650 nm): H. Leclercq und I. Dubois, J. Mol. Spectrosc. **76**, 39 (1979). – <sup>15b)</sup> SiHCl (500 nm): H. Bürger und R. Eujen, Top. Curr. Chem. **50**, 3 (1976). – <sup>15c)</sup> SiCl<sub>2</sub> (500 nm): I. Dubois, G. Herzberg und R. D. Verna, J. Chem. Phys. **47**, 4262 (1967). – <sup>15d)</sup> Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (453 nm): Lit.<sup>9)</sup>. – <sup>15e)</sup> D. E. Milligan und M. E. Jacox, J. Chem. Phys. **52**, 2594 (1970).
- 16) Diese Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. M. Winnewisser, Univ. Gießen, durchgeführt. Für die gewährte Hilfe sagen wir herzlichen Dank.
- 17) G. Maass, R. H. Hauge und J. L. Margrave, Z. Anorg. Allg. Chem. **392**, 295 (1972).
- 18) <sup>18a)</sup> J. N. Murrell, H. W. Kroto und M. F. Guest, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 619. – <sup>18b)</sup> M. S. Gordon und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2945 (1981).
- 19) Diese Substanz ist von Prof. E. Hengge, Univ. Graz, synthetisiert und uns zur Verfügung gestellt worden, wofür wir ihm vielmals danken.
- 20) G. Maier, G. Mihm, R. O. W. Baumgärtner und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **117**, 2337 (1984).
- 21) E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova und S. A. Bashkirova, Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl.) **205**, 642 (1972).
- 22) G. R. Wilson und A. G. Smith, J. Org. Chem. **26**, 557 (1961).
- 23) <sup>23a)</sup> H. Sakurai, T. Watanabe und M. Kumada, J. Organomet. Chem. **7**, P15 (1967). – <sup>23b)</sup> E. Hengge, H. D. Pletka und F. Höfler, Monatsh. Chem. **101**, 325 (1970).
- 24) M. Kumada, M. Ishikawa und S. Maeda, J. Organomet. Chem. **2**, 478 (1964).
- 25) R. B. Baird, M. D. Sefcik und M. A. Ring, Inorg. Chem. **10**, 883 (1971).
- 26) <sup>26a)</sup> P. S. Neudorfl und O. P. Strausz, J. Phys. Chem. **82**, 341 (1978). – <sup>26b)</sup> I. M. T. Davidson und M. A. Ring, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **76**, 1520 (1980).
- 27) T. J. Barton und D. S. Banasiak, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5199 (1977).
- 28) O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikow und A. I. Joffe, J. Organomet. Chem. Libr. **1977**, 5, Organomet. Chem. Rev. **1977**, 181 (Engl.).
- 29) E. Hengge und W. Holtschmidt, Monatsh. Chem. **98**, 340 (1968); E. Hengge und F. Höfler, ebenda **103**, 1513 (1972).
- 30) W. H. Atwell und D. R. Weyenberg, J. Organomet. Chem. **5**, 594 (1966).
- 31) R. T. Conlin und P. P. Gaspar, J. Am. Chem. Soc. **98**, 868 (1976).
- 32) H. F. Schaefer, Acc. Chem. Res. **12**, 288 (1979).
- 33) S. A. Burns, G. T. Burns und T. J. Barton, J. Am. Chem. Soc. **104**, 6140 (1982).
- 34) A. Sekiguchi und W. Ando, Tetrahedron Lett. **24**, 2791 (1983).

[314/83]