

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 41¹⁾

Disilen-Additionen an die CN-Mehrfachbindungen von Isochinolin und Dicyclohexylcarbodiimid

Manfred Weidenbruch^{*a}, Axel Lesch^a, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg^a,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 19. Februar 1990

Key Words: Disilene, tetra-*tert*-butyl- / 1,2,3-Azadisiletane derivative / 1,2,4-Azadisiletanimine derivative

Silicon Compounds with Strong Intramolecular Steric Interactions, 41¹⁾. – Disilene Additions to the CN Multiple Bonds of Isoquinoline and Dicyclohexylcarbodiimide

Tetra-*tert*-butyldisilene (**4**), generated photolytically from hexa-*tert*-butylcyclotrisilane (**3**), reacts with isoquinoline in a [2 + 2] cycloaddition to give the 1,2,3-azadisiletane derivative **7**, whose structure was determined by X-ray crystallography. Photolysis of **3** in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (**8**), however, yields the 1,2,4-azadisiletanimine derivative **10**,

presumably formed by rearrangement of an intermediate [2 + 2] addition product of **4** to one of the CN bonds of **8**. The X-ray structure analysis of **10** reveals that the four ring atoms and the exocyclic nitrogen atom lie exactly in a plane. The smallest bond angles inside the ring occur at the Si atoms.

Ogleich bei Raumtemperatur stabile Moleküle mit einer Si=Si-Doppelbindung, etwa Tetramesityldisilen²⁾ oder Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilen³⁾ erst seit wenigen Jahren bekannt sind, liegt inzwischen schon eine recht umfangreiche Chemie dieser Verbindungsklasse vor⁴⁾. Im Vergleich zu den Aryl-substituierten Disilenen weist Tetra-*tert*-butyldisilen (**4**)⁵⁾ bei Raumtemperatur nur eine mittlere Lebensdauer von wenigen Stunden auf, die jedoch zur Durchführung vieler Cycloadditionsreaktionen⁶⁾ ausreicht. Die einfachste Methode zu seiner Bildung (Schema 1) ist derzeit die Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan (**3**)⁷⁾, die **4** und Di-*tert*-butylsilylen(-silandiyl) (**5**) ergibt.

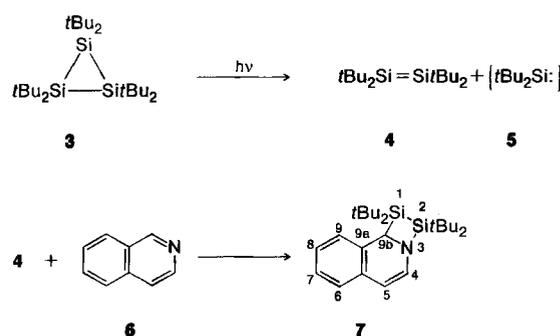
Derartige Disilene sind trotz der raumerfüllenden Liganden, die zur Stabilisierung der Si=Si-Doppelbindung erforderlich sind, häufig reaktiver als sterisch anspruchslos substituierte Alkene. Beispielsweise reagiert **4** mit der CN-Doppelbindung eines 3-Thiazolins unter [2 + 2]-Cycloaddition diastereoselektiv zum 1,2,3-Azadisiletan-Derivat **1**⁸⁾, mit Tri-*tert*-butylsilylcyanid wird das Dihydro-1,2,3-azadisilet **2**⁹⁾ erhalten. Besonders die Bildung von **2** ist ungewöhnlich, da Nitrile keine [2 + 2]-Cycloaddition eingehen sollen¹⁰⁾. Wir haben nun geprüft, ob auch andere CN-Mehrfachbindungen solche Additionsreaktionen eingehen und berichten hier über Umsetzungen von **4** mit Molekülen, in denen die CN-

Bindung Teil eines heteroaromatischen bzw. kumulierten Mehrfachbindungssystems ist.

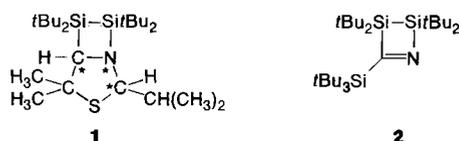
Ergebnisse und Diskussion

Die Photolyse von **3** in Gegenwart von Chinolin oder von Isochinolin (**6**) führt in beiden Fällen zu einer Umsetzung, die nach wenigen Stunden abgeschlossen ist. Während im erstgenannten Fall ein komplexes Produktspektrum resultiert, ergibt die Reaktion von **6** ein einziges Produkt, dem nach den Analysendaten und dem Massenspektrum die Konstitution eines 1:1-Adduktes aus **4** und **6** zukommt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen darüber hinaus, daß sich **4** regioselektiv an die CN-Mehrfachbindung von **6** addiert hat.

Schema 1



Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 1 und 2) sichert den Aufbau des 1,2,3-Azadisiletan-Derivates **7** und



macht zudem einige Besonderheiten des anellierten Heterocyclus deutlich. So sind sowohl die Si–Si-Bindung als auch die Si–C-Bindungen gegenüber den Normalabständen (234 bzw. 187 pm) deutlich gedehnt. Die sterische Überladung des Disilanyl-Fragmentes äußert sich weiterhin in den erheblich aufgeweiteten Si(1)–C(1)–C(2)- und Si(2)–N–C(9)-Bindungswinkeln. Der Vierring ist nahezu planar. Im Gegensatz zu dem pyramidalen und somit chiralen N-Atom in dem vergleichbaren Ringsystem **1** befinden sich hier das N-Atom und seine Liganden ungefähr in einer Ebene.

Die leicht erfolgende Addition von **4** an Heteroaromaten unter Verlust eines Teils der cyclischen Elektronendeloka-

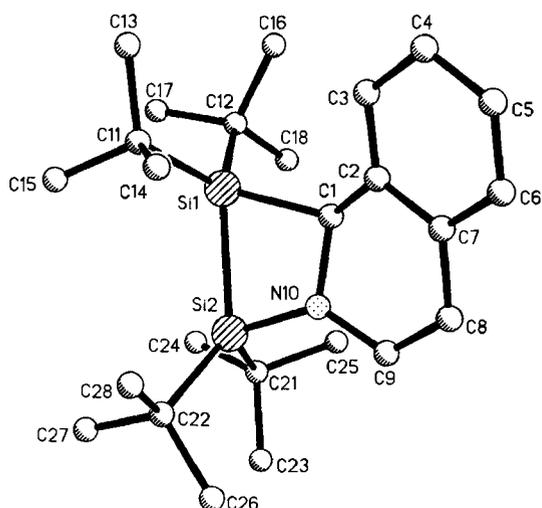


Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall (ohne H-Atome) mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1 und 2

Tab. 1. Ortsparameter [$\times 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen) von **7**

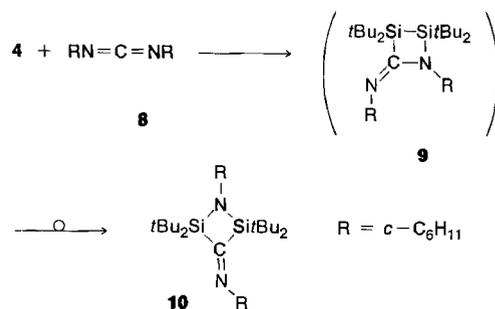
	x	y	z	U(eq)
Si(1)	2955(1)	2338(2)	4826(1)	44(1)
Si(2)	1705(1)	3377(2)	4333(1)	46(1)
C(1)	2751(3)	3467(2)	5778(4)	46(3)
C(2)	3286(4)	4536(8)	6338(4)	44(3)
C(3)	4052(4)	4337(9)	6567(4)	58(3)
C(4)	4515(4)	5257(10)	7159(5)	71(4)
C(5)	4198(5)	6402(10)	7545(5)	75(4)
C(6)	3440(5)	6623(9)	7320(4)	69(4)
C(7)	2959(4)	5702(8)	6741(4)	51(3)
C(8)	2153(4)	5906(9)	6498(4)	66(4)
C(9)	1753(4)	5237(9)	5815(5)	64(4)
N(10)	2053(3)	4231(6)	5316(3)	46(2)
C(11)	3684(4)	3135(8)	4244(5)	58(3)
C(12)	3204(4)	296(8)	5181(5)	57(3)
C(13)	4481(3)	2510(9)	4493(4)	88(4)
C(14)	3762(4)	4843(8)	4396(4)	77(4)
C(15)	3382(4)	2815(9)	3295(4)	80(4)
C(16)	3907(4)	261(8)	5879(4)	77(4)
C(17)	3282(4)	-644(8)	4407(5)	91(4)
C(18)	2592(4)	-492(8)	5541(5)	92(4)
C(21)	882(3)	2014(8)	4380(5)	58(3)
C(22)	1383(4)	4809(9)	3443(5)	60(3)
C(23)	81(3)	2639(9)	4063(5)	98(4)
C(24)	950(4)	661(8)	3803(4)	81(4)
C(25)	958(4)	1566(8)	5301(4)	82(4)
C(26)	749(4)	5816(9)	3604(5)	96(4)
C(27)	1115(4)	4043(9)	2579(4)	98(4)
C(28)	2016(5)	5886(9)	3356(5)	121(5)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen) von **7**

Si(1)–Si(2)	243.6(4)	Si(1)–C(1)	194.4(7)
Si(2)–N(10)	174.3(5)	C(1)–N(10)	149.4(8)
C(8)–C(9)	132.0(10)	Si(1)–C(11)	193.9(8)
Si(1)–C(12)	194.7(8)	Si(2)–C(21)	196.2(8)
Si(2)–C(22)	191.6(8)	C(9)–N(10)	140.3(10)
Si(2)–Si(1)–C(1)	73.7(2)	Si(1)–C(1)–N(10)	98.5(4)
Si(1)–Si(2)–N(10)	75.6(2)	Si(2)–N(10)–C(1)	110.0(4)
Si(2)–N(10)–C(9)	133.9(4)	C(1)–N(10)–C(9)	114.7(5)
Si(2)–Si(1)–C(11)	113.8(2)	Si(2)–Si(1)–C(12)	126.7(3)
Si(1)–Si(2)–C(21)	115.1(2)	Si(1)–Si(2)–C(22)	127.5(3)
Si(1)–C(1)–C(2)	125.7(5)		

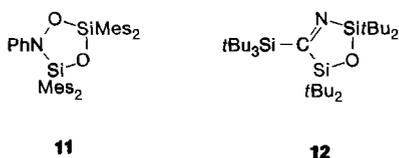
lisierung deutet darauf hin, daß kumulierte CN-Mehrfachbindungen mindestens ebenso glatt Cycloadditionen eingehen sollten. Tatsächlich führt die Photolyse von **3** in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (**8**) zu einem 1:1-Addukt aus **4** und **8**, dem wir anhand von Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren zunächst die Konstitution **9** zuordneten. Die Röntgenstrukturanalyse widerlegt jedoch diesen Vorschlag und zeigt, daß vielmehr das zu **9** isomere 1,2,4-Azadisiletanimin-Derivat **10** gebildet worden ist (Abb. 2, Tab. 3 und 4).

Schema 2

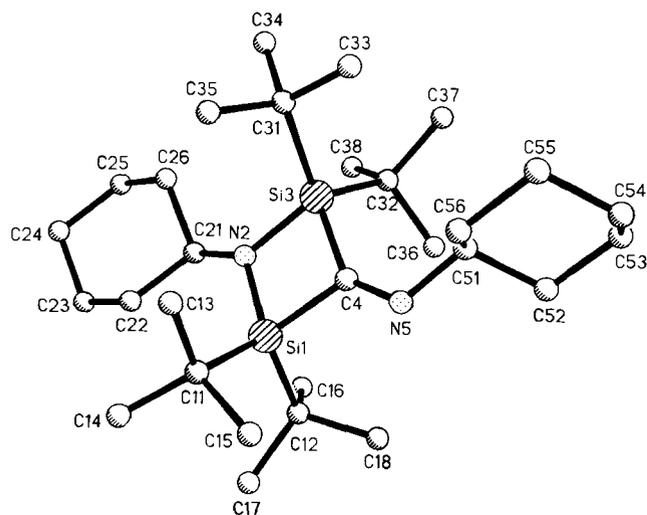


Die naheliegende Vermutung, **10** könne aus einer zweifachen Addition von **5**, das bei der Photolyse von **3** mitgebildet wird, an eine der C=N-Doppelbindungen von **8** resultieren, ist wohl auszuschließen, da bei dem gewählten Verhältnis der Ausgangsverbindungen von 1:1 die Ausbeute an **10** rechnerisch weit über 100% liegen würde. Auch führt die Photolyse von **8** und 1,1-Di-*tert*-butyl-*trans*-2,3-dimethylsiliran¹¹), das ausschließlich in **5** und 2-Buten zerfällt, zu anderen Produkten als zu **10**.

Plausibler ist die Annahme, daß die Reaktion über das Intermediat **9** abläuft, das dann formal durch RN-Insertion in die Si–Si-Bindung **10** ergibt. Derartige Umlagerungen sind, obwohl noch unverstanden, inzwischen nicht mehr ungewöhnlich. So führen die Umsetzungen von Disilenen mit Nitrobenzol¹²) oder mit Tri-*tert*-butylsilylisocyanat⁹) über die Stufe der [3 + 2]-Cycloadditionsprodukte letztlich zu den umgelagerten Ringen **11** und **12**, deren Bildung nur durch eine Sauerstoffinsertion in die Si–Si-Bindungen der Primärprodukte verständlich wird. Kürzlich wurde über die Umsetzung eines Disilens mit farblosem Phosphor berichtet, die ebenfalls unter Spaltung beider Si–Si-Bindungen ein Diphosphadisilabicyclo[1.1.0]butan-Derivat¹³) ergibt.

Tab. 3. Ortsparameter [$\times 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] (Standardabweichungen) von **10**

	x	y	z	U (eq)
Si(1)	1342(1)	7654(1)	276(1)	37(1)
Si(3)	805(1)	7496(1)	-2126(1)	39(1)
N(2)	608(1)	7519(2)	-508(2)	38(1)
C(4)	1634(1)	7692(2)	-1402(3)	39(1)
N(5)	2196(1)	7772(2)	-1722(2)	48(1)
C(11)	1573(1)	8874(2)	1115(3)	43(1)
C(12)	1607(1)	6507(2)	1256(3)	46(1)
C(13)	1384(1)	9749(2)	269(3)	60(1)
C(14)	1335(1)	9087(3)	2446(3)	61(1)
C(15)	2290(1)	8861(3)	1234(3)	59(1)
C(16)	1136(2)	5664(2)	1152(3)	69(1)
C(17)	1722(2)	6683(3)	2684(3)	73(1)
C(18)	2218(1)	6136(3)	730(3)	66(1)
C(21)	29(1)	7278(2)	137(3)	43(1)
C(22)	37(1)	7736(2)	1448(3)	48(1)
C(23)	-526(1)	7448(3)	2194(3)	60(1)
C(24)	-1118(1)	7691(3)	1451(3)	64(1)
C(25)	-1126(1)	7257(3)	124(3)	60(1)
C(26)	-559(1)	7565(3)	-592(3)	53(1)
C(31)	447(1)	8544(2)	-3173(3)	48(1)
C(32)	716(1)	6220(2)	-2948(3)	48(1)
C(33)	856(2)	8766(3)	-4303(3)	73(1)
C(34)	-205(1)	8318(3)	-3737(3)	74(1)
C(35)	403(2)	9500(3)	-2416(3)	71(1)
C(36)	1239(2)	5533(3)	-2456(4)	77(2)
C(37)	772(2)	6241(3)	-4395(3)	85(2)
C(38)	108(2)	5720(3)	-2660(4)	80(2)
C(51)	2351(1)	7783(2)	-3058(3)	48(1)
C(52)	2841(1)	6996(3)	-3280(3)	64(1)
C(53)	3062(2)	7046(3)	-4630(3)	88(2)
C(54)	3291(2)	8063(4)	-4962(4)	106(2)
C(55)	2810(2)	8847(3)	-4736(3)	86(2)
C(56)	2597(2)	8804(3)	-3378(3)	64(1)

Abb. 2. Struktur von **10** im Kristall (ohne H-Atome) mit der Benennung der Atome wie in Tab. 3 und 4Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen) von **10**

Si(1)-N(2)	177.2(2)	Si(1)-C(4)	190.4(3)
Si(3)-N(2)	177.5(2)	Si(3)-C(4)	194.4(3)
Si(1)-C(11)	192.8(3)	Si(1)-C(12)	193.8(3)
Si(3)-C(31)	193.9(3)	Si(3)-C(32)	193.7(3)
C(4)-N(5)	128.3(3)	N(2)-C(21)	149.0(3)
N(2)-Si(1)-C(4)	84.1(1)	Si(1)-C(4)-Si(3)	91.2(1)
N(2)-Si(3)-C(4)	82.9(1)	Si(1)-N(2)-Si(3)	101.7(1)
Si(1)-C(4)-N(5)	127.2(2)	Si(3)-C(4)-N(5)	141.5(2)
Si(3)-N(2)-C(21)	132.5(2)	C(4)-N(5)-C(51)	121.0(2)

Ebenso wie **7** zeigt auch **10** erheblich gedehnte endo- und exocyclische Si-C-Bindungslängen. Der Vierring und das exocyclische Stickstoffatom liegen exakt in einer Ebene. Erwartungsgemäß treten die kleinsten Bindungswinkel innerhalb des Ringes an den beiden Siliciumatomen, der größte am Stickstoffatom auf. Trotz der hierdurch bedingten Entfernung der beiden Siliciumatome voneinander beträgt der transannulare Si...Si-Kontakt nur 270 pm und liegt damit im Bereich stark aufgeweiteter Si-Si-Bindungen^{17,18}. Die bei mehreren 2,4-Disilacyclobutanen¹⁹ beobachteten Si...Si-Kontakte von 255–260 pm relativieren allerdings den hier gefundenen Wert und machen zudem deutlich, wie schwierig es ist, aus solchen geometrisch erzwungenen Abständen bindende Wechselwirkungen herzuleiten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Prof. H. Marsmann, Paderborn, danken wir für das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **7**.

Experimenteller Teil

Geräte: ¹H- und ¹³C-NMR (C₆D₆): Bruker AM 300. – ²⁹Si-NMR: Bruker WP 250. – MS: Varian-MAT 212. – UV/VIS: Shimadzu UV 260. – IR: Perkin-Elmer 1430. – Elementaranalysen: Analytische Laboratorien, D-5250 Engelskirchen.

1,1,2,2-Tetra-tert-butyl-1,9b-dihydro-2H-[1,2,3]azadisiloleto[4,1-a]isochinolin (**7**): Eine Lösung von 0.50 g (1.2 mmol) **3** und 0.15 g (1.2 mmol) **6** in 100 ml *n*-Hexan wurde 3 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Heraeus TQ 150) bestrahlt. Danach war kein **3** mehr nachweisbar (DC-Analyse). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ergab zweifache Kristallisation aus *n*-Pentan 0.33 g (66%) hellgelbe Kristalle von **7**, Schmp. 103–105 °C. – ¹H-NMR: δ = 1.16 (s, 9H); 1.19 (s, 9H); 1.21 (s, 9H); 1.34 (s, 9H); 5.19 (s, 1H, 9b-H); 5.39 (d, 1H, 5-H); 6.22 (d, 1H, 4-H; *J* = 7.2 Hz); 6.90 (m, 4H). – ¹³C-NMR: δ = 22.36 (C_q); 22.64 (C_q); 24.51 (C_q); 25.57 (C_q); 30.83 (C_p); 30.89 (C_p); 31.71 (C_p); 32.39 (C_p); 57.18 (C-9b); 102.30 (C-5); 123.37; 124.43; 125.12; 126.32 (C-6 bis -9); 132.99; 134.22 (C-5a,9a);

136.54 (C-4). — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 30.66, 37.92$. — IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1590$ (vs) cm^{-1} . — MS (EI, 70 eV): m/z (%): 413 [M^+] (11).

$\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{NSi}_2$ (413.8) Ber. C 72.57 H 10.47 N 3.38
Gef. C 72.31 H 10.32 N 3.29

2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-N,1-dicyclohexyl-1,2,4-azadisiletan-3-imin (10): Analog zur Darstellung von **7** wurden 0.42 g (1.00 mmol) **3** und 0.21 g (1.00 mmol) **8** in 100 ml *n*-Hexan 3.5 h belichtet. Zweimalige Kristallisation aus *n*-Pentan ergab 0.33 g (67%) blaßbrosa Kristalle von **10**, Schmp. 222°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.24$ (s, 18H); 1.34 (s, 18H); 0.85–2.24 (m, 20H); 2.82 (tt, 1H, $^3J = 9.65$, $^3J = 3.6$ Hz) — Kopplung von 1-H der Cyclohexylgruppe mit den benachbarten axialen bzw. äquatorialen H-Atomen); 3.07 (tt, 1H, $^3J = 11.07$, $^3J = 3.53$ Hz, s. vorher). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 23.97$ (C_q); 24.64 (C-3,5); 24.87 (C_q); 25.86 (C-4); 26.27 (C-4'); 26.57 (C-3',5'); 31.30 (C_p); 31.46 (C_p); 34.02 (C-2,6); 39.61 (C-2',6'); 55.38 (C-1); 80.53 (C-1'); 208.38 (C=N). — IR: $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1610$ (vw) cm^{-1} . — MS (EI, 70 eV): m/z (%): 490 [M^+] (8); 433 [$\text{M}^+ - 57$] (95). — UV/VIS: λ_{max} (ϵ) = 213 nm (15100); 375 (26).

$\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{Si}_2$ (491.0) Ber. C 70.95 H 11.91 N 5.70
Gef. C 71.09 H 11.73 N 5.69

Röntgenstrukturanalyse von 7: $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{NSi}_2$; $M_r = 413.80$; $a = 1836(2)$, $b = 899.7(8)$, $c = 1609(2)$ pm; $\beta = 103.24(9)^\circ$; $V = 2588(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; $D_{\text{ber.}} = 1.026 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$. Diffraktometer: Nicolet R3m/V; Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Kristallgröße $0.40 \times 0.75 \times 0.15$ mm, Wyckoff-scan, $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ in $h, k, \pm l$. Unabhängige Reflexe 5980, davon 2689 beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]. — Lösungsmethode (SHELXTL-PLUS): Direktes Verfahren, Verfeinerung nach "Full-Matrix Least Squares". Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop verfeinert. $F_o/\text{Parameter-Verhältnis}$: 10.64; $R = 0.109$; $R_w = 0.077$. Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54438, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Röntgenstrukturanalyse von 10: $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{Si}_2$; $M_r = 490.97$; $a = 2170.5(4)$, $b = 1352.9(3)$, $c = 1053.4(2)$ pm; $\beta = 92.41(2)^\circ$; $V = 3091(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; $D_{\text{ber.}} = 1.055 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$. Diffraktometer: Nicolet R3m/V; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallgröße $0.30 \times 0.70 \times 0.25$ mm, Wyckoff-scan, $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ in $h, k, \pm l$. Unabhängige Reflexe 7169, davon 4569 beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]. — Lösungsmethode (SHELXTL-PLUS): Direktes Verfahren, Verfeinerung nach "Full Matrix Least Squares". Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop verfeinert. $F_o/\text{Parameter-Verhältnis}$:

15.38. $R = 0.068$; $R_w = 0.054$. Deponierung der Daten wie vorstehend.

CAS-Registry-Nummern

3: 89463-49-0 / **4**: 86766-29-2 / **6**: 119-65-3 / **7**: 126255-72-9 / **8**: 538-75-0 / **10**: 126255-73-0

- ¹⁾ 40. Mitteilung: M. Weidenbruch, A. Lesch, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **385** (1990) C47.
- ²⁾ R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington, D.C.)* **214** (1981) 1343.
- ³⁾ S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1150.
- ⁴⁾ Übersichten: R. West, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1201; G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419; G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), Part 2, S. 1015, Wiley, Chichester 1989.
- ⁵⁾ M. Weidenbruch, A. Schäfer, K.-L. Thom, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1695; S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* **2** (1983) 1464.
- ⁶⁾ Übersicht: M. Weidenbruch, *Comments Inorg. Chem.* **5** (1986) 247.
- ⁷⁾ A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **96** (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 302.
- ⁸⁾ M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, D. Haase, J. Martens, *J. Organomet. Chem.* **338** (1988) C1.
- ⁹⁾ M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **101** (1989) 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 95.
- ¹⁰⁾ Siehe beispielsweise G. Tennant in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. Barton, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, Hrsg.), Bd. 2, S. 385, Pergamon Press, Oxford 1979; D. E. Davies, R. C. Storr in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, W. Lwoski, Hrsg.), Bd. 7, Part 5, S. 237, Pergamon Press, Oxford 1984.
- ¹¹⁾ P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrisciel, K. R. Anderson, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1355.
- ¹²⁾ G. R. Gillette, J. Maxda, R. West, *Angew. Chem.* **101** (1989) 90; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 54.
- ¹³⁾ M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1038.
- ¹⁴⁾ H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1605.
- ¹⁵⁾ M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **102** (1990) 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 90; M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, unveröffentlicht.
- ¹⁶⁾ R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6137.
- ¹⁷⁾ N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **98** (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 79.
- ¹⁸⁾ M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1129.
- ¹⁹⁾ K. Peters, H. G. von Schnering, unveröffentlichte Ergebnisse.

[70/90]