

Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 47<sup>[1]</sup>

## Trisilacyclobutanimine

Manfred Weidenbruch\*, Jörg Hamann, Siegfried Pohl und Wolfgang Saak

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, W-2900 Oldenburg

Eingegangen am 27. November 1991 (ergänzt am 10. Januar 1992)

**Key Words:** Trisilacyclobutanimes / Cyclotrisilane, hexa-*tert*-butyl- / Isocyanide insertion reactions

### Silicon Compounds with Strong Intramolecular Steric Interactions, 47<sup>[1]</sup>. – Trisilacyclobutanimes

Treatment of hexa-*tert*-butylcyclotrisilane (**4**) with aryl isocyanides leads to the trisilacyclobutanimes **5–8**. Reaction of the 1,4-diisocyanobenzene derivative **7** with two molecules of **4** leads to the double insertion product **9**, the X-ray structure analysis of which shows the Si<sub>3</sub>CN framework atoms to be

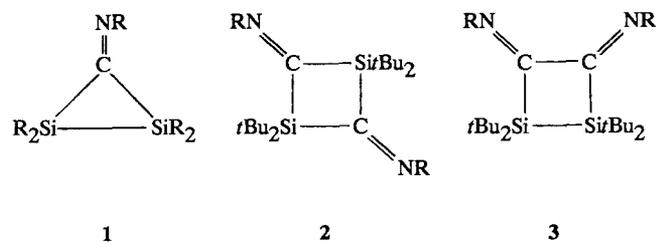
almost exactly coplanar. The planes of the two four-membered rings are strictly parallel whereas the linking phenylene group forms a 71.6° angle with these planes. The most striking features of these and of related compounds are their dark colours with longest wavelength absorptions between 500 and 540 nm.

Cyclische *C,C*-Disilylimine sind erst seit wenigen Jahren bekannt. Durch Isocyanid-Addition an ein stabiles Disilen erhielten West et al. das Disilacyclopropanimin **1**<sup>[2]</sup>. Photolytisch aus Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan (**4**)<sup>[3]</sup> erzeugtes Di-*tert*-butylsilylen reagiert mit Aryl- und Alkylisocyaniden vermutlich zu Silaketeniminen, *t*Bu<sub>2</sub>Si=C=NR, deren Kopf-Schwanz-Dimerisation die 2,4-Disilacyclobutan-1,3-diimine **2**<sup>[1,4,5]</sup> liefert. Im Falle des sterisch überladenen 2,6-Diisopropylphenylisocyanids wird durch Kopf-Kopf-Verknüpfung zusätzlich das zu **2** isomere Ringsystem **3** isoliert<sup>[5]</sup>.

Zur Gewinnung weiterer Informationen über die noch kleine Klasse cyclischer *C,C*-Disilylimine berichten wir hier über Synthese und Eigenschaften eines neuen Ringsystems aus drei Siliciumatomen und einem Iminkohlenstoffatom.

### Ergebnisse und Diskussion

Während die Photolyse von **4** Tetra-*tert*-butyldisilen und Di-*tert*-butylsilylen ergibt, die beide durch eine Vielzahl von Additionsreaktionen abgefangen werden können<sup>[6]</sup>, führen thermische Reaktionen zu offenkettigen Trisilanen oder zu Ringerweiterungsprodukten. Vor einigen Jahren hatten wir gefunden, daß die Umsetzung von **4** mit Chalkogenen Oxa-, Thia- und Selenatrisiletanen<sup>[7]</sup> ergibt. Wegen der formalen Ähnlichkeit der Chalkogenatome und der Carbenartigen Kohlenstoffatome von Isocyaniden sollte auch mit diesen eine Insertion in eine der Si–Si-Bindungen von **4** möglich sein.

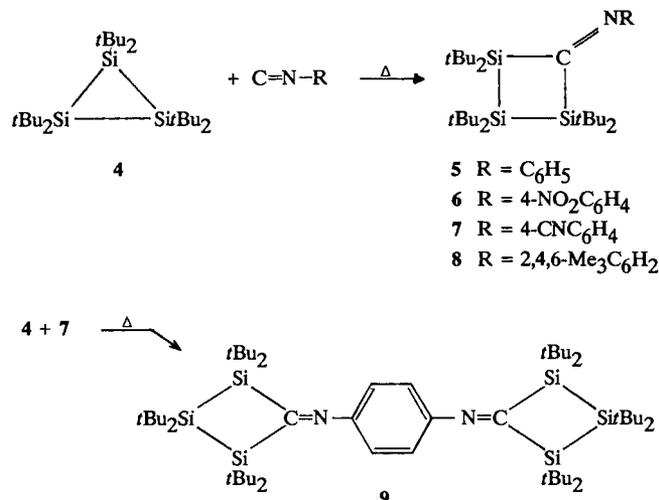


Die Ringe **1–3** weisen ausnahmslos intensive Farben auf, die nahezu den gesamten sichtbaren Bereich abdecken. Es wurde vermutet, daß die hellrote Farbe von **1** entweder auf die Ringspannung oder auf einen intramolekularen Si–Si- $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Charge-Transfer-Übergang zurückzuführen sei<sup>[2]</sup>. Allerdings sind auch die Ringe **2**, die keine Si–Si-Bindung enthalten, allesamt farbig. An mehreren Beispielen konnten wir zeigen, daß unabhängig von der Art und Raumerfüllung der stickstoffgebundenen Substituenten Bindungslängen und Bindungswinkel im Vierringgerüst von **2** fast exakt übereinstimmen<sup>[1,4,5]</sup>. Starken Einfluß nehmen diese Substituenten jedoch auf die Farben der Moleküle, die von hellgelb bei R = CF<sub>3</sub><sup>[1]</sup> bis violett bei R = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>[5]</sup> reichen. Der zur violetten Verbindung **2** isomere Ring **3** zeigt sogar eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande in den blauen Bereich hinein<sup>[5]</sup>.

Tatsächlich führt Erhitzen von **4** in Gegenwart einiger Arylisocyanide ohne die bei nichtcyclischen Oligosilanen sonst notwendige Palladiumkatalyse<sup>[8]</sup> glatt zum neuen Ringsystem der Trisilacyclobutanimine **5–8** (Schema 1). Während die photochemischen Reaktionen von **4**<sup>[1,4,5]</sup> auch den Einsatz thermisch labiler Isocyanide erlauben, ist hier die Bandbreite an Isocyaniden eingeschränkt. Sterisch überladene Verbindungen wie 2,4,6-Trimethylphenylisocyanid führen trotz langer Reaktionszeit und eines großen Überschusses an dieser Komponente nicht mehr zu einer vollständigen Umsetzung. Drastischere Bedingungen verbieten sich wegen des verstärkten Eintretens von Nebenreaktionen.

Mit 1,4-Diisocyanbenzol bildet **4** zwei Typen von Verbindungen. Während bei einem 1:1-Verhältnis der Ausgangsverbindungen der Ring **7** resultiert, führt sowohl ein Überschuß an **4** als auch die erneute Einwirkung von **4** auf **7** zur Verbindung **9**, bei der eine Insertion beider Isocyanidgruppen in zwei Moleküle von **4** erfolgt ist.

Schema 1



Die Röntgenstrukturanalyse von **9** (Abb. 1, Tab. 1) zeigt zwei ebene Trisilylacetylanimin-Einheiten, die durch den Phenylring, in dessen Mitte sich ein Inversionszentrum befindet, miteinander verknüpft und mithin parallel zueinander angeordnet sind. Die Ebene des Phenylrings ist um 71,6° gegenüber den Vierringen verdreht und steht somit fast senkrecht zu deren Ebenen. Bedingt durch die starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen der sechs benachbarten *tert*-Butylgruppen sind alle Si–Si-Bindungen stark gedehnt und entsprechen denen im Cyclotrisilan **4**<sup>[3]</sup>, das die größten bisher in Cyclooligosilanen beobachteten Bindungslängen aufweist.

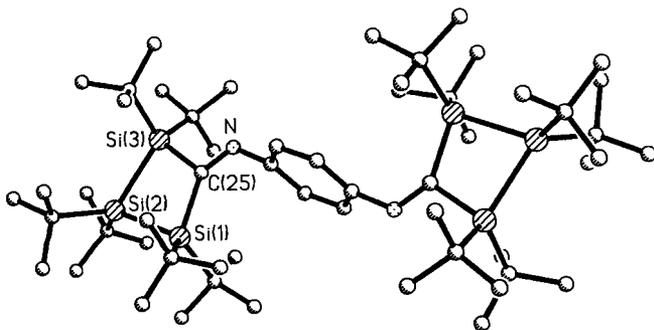


Abb. 1. Struktur von **9** im Kristall (ohne H-Atome) mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen): Si1–Si2 251.6(2), Si2–Si3 248.4(2), Si3–C25 194.0(4), C25–N 128.2(6), N–C26 142.3(6); Si1–Si2–Si3 78.8(1), Si2–Si3–C25 87.6(1), Si3–C25–Si1 107.8(2), C25–Si1–Si2 85.7(1), Si1–C25–N 135.9(3), C25–N–C26 126.1(4)

Ebenso wie die Ringsysteme **1–3** sind auch die hier vorgestellten Heterocyklen **5–9** ausnahmslos farbig. Allerdings bedingt die eingeschränkte Variationsmöglichkeit der stickstoffgebundenen Liganden keine allzu großen Unterschiede in den Farben von **5–9**, deren längstwellige Absorptionen zwischen ca. 500 und 540 nm liegen. Ähnlich wie bei den Ringen **2** führt der Wechsel von der Phenylverbindung **5** zu der *ortho*-disubstituierten Arylverbindung **8** zu einer Senkung der Übergangsenergie. Bemerkenswert ist der Farb-

Tab. 1. Ortsparameter [ $\times 10^4$ ] und isotrope Temperaturkoeffizienten [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] (Standardabweichungen) von **9**

Atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	1127(1)	1280(1)	-1087(1)	31(1)
Si(2)	1740(1)	453(1)	-1675(1)	35(1)
Si(3)	1338(1)	-1388(1)	-1463(1)	36(1)
N	667(1)	-958(3)	-693(2)	43(1)
C(1)	785(2)	2311(5)	-1719(3)	46(2)
C(2)	580(2)	1530(5)	-2298(3)	59(2)
C(3)	421(2)	3008(5)	-1430(3)	70(2)
C(4)	1080(2)	3236(5)	-2006(3)	61(2)
C(5)	1199(2)	1998(4)	-170(2)	40(2)
C(6)	1427(2)	1198(6)	356(3)	105(3)
C(7)	780(2)	2291(6)	115(3)	70(2)
C(8)	1442(2)	3167(6)	-187(3)	102(3)
C(9)	2308(1)	759(5)	-1187(3)	49(2)
C(10)	2366(2)	2129(5)	-1137(3)	75(3)
C(11)	2683(2)	205(6)	-1523(3)	75(3)
C(12)	2359(2)	314(6)	-440(3)	80(3)
C(13)	1824(2)	768(5)	-2659(3)	50(2)
C(14)	2041(2)	-345(5)	-2929(3)	74(2)
C(15)	1428(2)	983(6)	-3161(3)	70(2)
C(16)	2102(2)	1865(5)	-2780(3)	72(2)
C(17)	1021(2)	-2292(5)	-2200(3)	54(2)
C(18)	797(2)	-1522(6)	-2756(3)	102(3)
C(19)	1315(2)	-3148(6)	-2552(3)	96(3)
C(20)	665(2)	-3021(5)	-1909(3)	74(2)
C(21)	1620(2)	-2491(4)	-800(3)	50(2)
C(22)	2063(2)	-2769(6)	-1026(3)	76(3)
C(23)	1402(2)	-3681(5)	-709(3)	85(3)
C(24)	1654(2)	-1933(5)	-79(3)	70(2)
C(25)	940(1)	-399(4)	-1018(2)	32(1)
C(26)	336(1)	-434(4)	-346(3)	42(2)
C(27)	320(2)	-654(4)	353(3)	48(2)
C(28)	10(2)	210(4)	-699(3)	47(2)

wechsel bei der Insertion der noch freien Isocyanidgruppe von **7** in ein zweites Molekül **4**, der von purpurfarben (**7**) zu violett (**9**) führt. Nicht nur die bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande um ca. 30 nm, sondern auch die erheblich größere Intensität dieser Bande bei **9** sprechen für eine Wechselwirkung beider Trisilylacetylanimin-Ringe über den Phenylring hinweg.

Die Gründe für die Farbigkeit dieser und der bereits früher dargestellten Ringe **1–3**<sup>[1,2,4,5]</sup> dürften im wesentlichen die gleichen sein, wie sie für die isoelektronischen Acylsilane (Silylketone)<sup>[9]</sup> und Disilylketone<sup>[10]</sup> ermittelt wurden. Während Dialkyl- und Diarylketone farblos sind, weisen Acylsilane gelbe, Disilylketone sogar violette Farben auf. Durch Anwendung verschiedener physikalischer Methoden einschließlich der Photoelektronenspektroskopie<sup>[11,12]</sup> sowie durch modifizierte CNDO/2-Rechnungen<sup>[12]</sup> konnte gezeigt werden, daß beispielsweise in *tert*-Butylphenylketon die Substitution der *tert*-Butyl- gegen die Trimethylsilylgruppe zur Anhebung des HOMO unter gleichzeitiger Stabilisierung des LUMO und somit zur Senkung der Übergangsenergie führt<sup>[11]</sup>. Die längstwellige Bande im Elektronenspektrum ist dabei als  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu interpretieren, wobei das HOMO als (antibindende) Kombination aus dem  $\sigma$ -Orbital der Silicium-Kohlenstoff-Bindung und nichtbindenden Orbitalen gebildet wird<sup>[12]</sup>.

Der gleiche Trend ist bei *C*-Silyliminen zu beobachten. Während die längstwelligsten Absorptionen für *C,C*-Dialkylsilimine bei ca. 250 nm liegen<sup>[13]</sup>, werden sie bei *C*-Monosilyliminen bei ca. 340 nm und bei einer Reihe kürzlich synthetisierter *C,C*-Disilylimine bei ca. 400 bis 410 nm beobachtet<sup>[14]</sup>. Die bei den hier beschriebenen Heterocyclen **5**–**9** festgestellte nochmalige Verschiebung der längstwelligsten Absorption auf Werte von 500–540 nm überrascht nicht, da auch cyclische Ketone eine deutliche Rotverschiebung gegenüber ihren acyclischen Analoga zeigen. Man vergleiche etwa Aceton (280 nm) und Cyclopropanon (330 nm)<sup>[2]</sup>.

Eine durch die Synthese von **1** angeregte theoretische Studie zur Farbe der Stammverbindungen Disilacyclopropanon und Disilacyclopropanimin<sup>[15]</sup> ist mit den früheren Befunden<sup>[12]</sup> weitgehend im Einklang. Lediglich die Voraussage einer Verschiebung des angeregten Zustands in Richtung auf den Grundzustand, so daß die Minima der Potentialkurven fast senkrecht übereinander stehen<sup>[15]</sup>, ist für die Ringe **2**, **3** und **5**–**9** experimentell nicht nachweisbar. Anstelle der hierfür zu erwartenden schmalen asymmetrischen Banden werden in den Elektronenspektren von **2**, **3**, **5**–**9** nur breite symmetrische Banden gefunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Geräte: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Bruker AM 300. – MS: Varian-MAT 212. – UV/Vis: Shimadzu UV 260. – Elementaranalysen: Analytische Laboratorien, W-5250 Engelskirchen. Die Arylisocyanide wurden nach Literaturangaben hergestellt<sup>[16]</sup>.

**2,2,3,3,4,4-Hexa-tert-butyl-N-phenyl-2,3,4-trisilacyclobutan-1-imin (5)**: Eine Lösung von 0.50 g (1.2 mmol) **4** und 0.40 g (3.9 mmol) Phenylisocyanid in 50 ml *n*-Hexan wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Danach war kein **4** mehr nachweisbar (DC-Analyse). Nach Einengen der Lösung auf ca. 40 ml ergab die Kristallisation bei –30°C 0.47 g (75%) rote Kristalle von **5**, Schmp. 165–166°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.30 (s, 36H), 1.55 (s, 18H), 6.85 (m, 3H), 7.13 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 25.83 (C<sub>q</sub>), 26.13 (C<sub>q</sub>), 33.07 (C<sub>p</sub>), 35.56 (C<sub>p</sub>), 117.82, 124.45, 128.99, 158.53, 226.32 (C=N). – MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) 530 [M<sup>+</sup>] (100). – IR: ν(C=N) = 1585 (m), 1570 (w) cm<sup>-1</sup>. – UV/Vis: λ<sub>max</sub> (ε) = 358 (605), 502 nm (454).

C<sub>31</sub>H<sub>59</sub>NSi<sub>3</sub> (530.1) Ber. C 70.24 H 11.22 N 2.64  
Gef. C 69.98 H 11.29 N 2.54

**2,2,3,3,4,4-Hexa-tert-butyl-N-(4-nitrophenyl)-2,3,4-trisilacyclobutan-1-imin (6)**: Zu einer Lösung von 0.50 g (1.2 mmol) **4** in 30 ml *n*-Hexan wurden 0.33 g (2.2 mmol) 4-Nitrophenylisocyanid gegeben, und die resultierende Suspension wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren lieferte die Kristallisation bei –50°C 0.43 g (68%) rotbraune Kristalle von **6**, Schmp. 175–176°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.15 (s, 36H), 1.50 (s, 18H), 6.45 (m, 2H), 8.00 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 25.62 (C<sub>q</sub>), 26.13 (C<sub>q</sub>), 32.92 (C<sub>p</sub>), 35.47 (C<sub>p</sub>), 116.41, 125.02, 144.07, 160.90, 231.24 (C=N). – MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) 575 [M<sup>+</sup>] (11). – IR: ν(C=N) = 1575 (s) cm<sup>-1</sup>. – UV/Vis: λ<sub>max</sub> (ε) = 371 (9100), 512 nm (1010).

C<sub>31</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (575.1) Ber. C 64.75 H 10.16 N 4.87  
Gef. C 62.65 H 9.39 N 4.37

**Vorsicht**: Kristalle von **6** können beim Erhitzen oder bei Reibung verpuffen. Dies erklärt auch die unbefriedigenden Daten der Elementaranalyse.

**2,2,3,3,4,4-Hexa-tert-butyl-N-(4-isocyanphenyl)-2,3,4-trisilacyclobutan-1-imin (7)**: Analog zur Bildung von **6** wurde eine Suspension aus 0.50 g (1.2 mmol) **4** und 0.26 g (2.0 mmol) 1,4-Diisocyanbenzol in 45 ml *n*-Hexan 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren resultierte beim Kühlen auf –50°C ein Gemisch aus **7** und wenig **9**, das an einer Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C/Toluol (1:1) als Laufmittel aufgetrennt wurde. Kristallisation aus 20 ml *n*-Pentan ergab 0.40 g (61%) purpurfarbene Kristalle von **7**, Schmp. 165–168°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.16 (s, 36H), 1.50 (s, 18H), 6.45 (m, 2H), 6.89 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.62 (C<sub>q</sub>), 26.10 (C<sub>q</sub>), 32.77 (C<sub>p</sub>), 35.31 (C<sub>p</sub>), 117.63, 121.93, 126.91, 157.62, 163.11, 231.17 (Ring-C=N). – MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) 555 [M<sup>+</sup>] (100). – IR: ν(–N≡C) = 2120 (m) cm<sup>-1</sup>, ν(C=N–) = 1590 (m). – UV/Vis: λ<sub>max</sub> (ε) = 507 nm (680).

C<sub>32</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (555.1) Ber. C 69.24 H 10.53 N 5.05  
Gef. C 69.09 H 10.49 N 4.90

**2,2,3,3,4,4-Hexa-tert-butyl-N-(2,4,6-trimethylphenyl)-2,3,4-trisilacyclobutan-1-imin (8)**: Eine Lösung von 0.50 g (1.20 mmol) **4** und 0.66 g (4.5 mmol) 2,4,6-Trimethylphenylisocyanid in 30 ml *n*-Hexan wurde 20 h unter Rückfluß erhitzt. Auch nach dieser Zeit war noch unumgesetztes **4** nachweisbar. Nach Abdestillieren von *n*-Hexan wurde das Gemisch auf einer Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C/Toluol (10:1) getrennt. Kristallisation aus 20 ml *n*-Pentan bei –50°C lieferte 0.31 g (46%) rotviolette Kristalle von **8**, Schmp. 159°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.35 (s, 36H), 1.55 (s, 18H), 2.15 (s, 3H), 2.30 (s, 6H), 6.76 (s, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 20.65 (C<sub>p</sub>), 21.15 (C<sub>p</sub>), 25.76 (C<sub>q</sub>), 26.16 (C<sub>q</sub>), 33.34 (C<sub>p</sub>), 36.02 (C<sub>p</sub>), 123.78, 129.17, 131.94, 154.39, 229.55 (C=N). – MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) 537 [MH<sup>+</sup>] (2); 258 (100). – IR: ν(C=N) = 1540 (m) cm<sup>-1</sup>. – UV/Vis: λ<sub>max</sub> (ε) = 529 nm (325).

C<sub>34</sub>H<sub>65</sub>NSi<sub>3</sub> (572.16) Ber. C 71.37 H 11.45 N 2.45  
Gef. C 71.20 H 11.33 N 2.48

**1,4-Bis(2,2,3,3,4,4-hexa-tert-butyl-2,3,4-trisilacyclobutylimino)-benzol (9)**: Analog zur Darstellung von **7** wurden aus 0.50 g (1.2 mmol) **4** und 0.10 g (0.80 mmol) 1,4-Diisocyanbenzol in 30 ml *n*-Hexan nach 18stdg. Erhitzen und Kristallisation bei –50°C 0.63 g (55%) violette Kristalle von **9** isoliert, Schmp. 215–220°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.30 (s, 72H), 1.55 (s, 36H), 6.95 (s, 4H). – Die geringe Löslichkeit von **9** verhinderte die Aufnahme eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums. – MS (Plasmadesorption): *m/z* 982 [M<sup>+</sup>]. – IR: ν(C=N) = 1580 (w) cm<sup>-1</sup>. – UV/Vis: λ<sub>max</sub> (ε) = 538 nm (2520).

C<sub>56</sub>H<sub>112</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> (982.0) Ber. C 68.49 H 11.50 N 2.84  
Gef. C 68.20 H 11.34 N 2.68

**Röntgenstrukturanalyse von 9**: Violette Einkristalle aus Toluol. C<sub>56</sub>H<sub>112</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> · Toluol, *M<sub>r</sub>* = 1074.3, *a* = 3166.7(6), *b* = 1124.5(2), *c* = 1944.4(4) pm, β = 95.05(3)°. *V* = 6897 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>ber.</sub>* = 1.034 g · cm<sup>-3</sup>, monoklin, Raumgruppe *C2/c*. Diffraktometer: Siemens AED 2; Mo-*K<sub>α</sub>*-Strahlung, Graphit-Monochromator, Kristallgröße 0.68 × 0.27 × 0.23 mm, ω-2θ-Scan, 2θ<sub>max</sub> = 48° in *h, k, ±l*. Unabhängige Reflexe 5418, davon beobachtet [*F* > 4σ(*F*)] 3504, linearer Absorptionskoeffizient = 0.151 mm<sup>-1</sup>, keine Absorptionskorrektur. Programme: G. M. Sheldrick, SHELX-76 (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge, England 1976; Siemens SHELXTL PLUS. Verfeinerungen nach „Full-Matrix Least Squares“. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit konstanten isotropen *B*-Werten in die Verfeinerungen einbezogen. *F<sub>o</sub>*/Parameter-Verhältnis 12.1, *R* = 0.0634, *R<sub>w</sub>* = 0.0692. – Die fehlgeordneten Toluolmoleküle wur-

den auf zwei Positionen mit der Besetzung von jeweils 0.5 verfeinert.  
 – Weitere Informationen zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56058, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

4: 89463-49-0 / 5: 139015-74-0 / 6: 139015-75-1 / 7: 139015-76-2 /  
 8: 139015-77-3 / 9: 139015-78-4 / 9 · Toluol: 139015-79-5 /  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NC: 931-54-4 / 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC: 1984-23-2 / 4-CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC:  
 935-16-0 / 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NC: 57116-96-8

- [<sup>1</sup>] Herrn Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.  
 – 46. Mitteilung: M. Weidenbruch, J. Hamann, H. Piel, D. Lentz, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.  
 [<sup>2</sup>] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1605.  
 [<sup>3</sup>] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 302.

- [<sup>4</sup>] M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 90.  
 [<sup>5</sup>] M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *Polyhedron* **1991**, 10, 1147.  
 [<sup>6</sup>] Übersicht: M. Weidenbruch in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 122.  
 [<sup>7</sup>] M. Weidenbruch, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 269, 231.  
 [<sup>8</sup>] Übersicht: Y. Ito in *Frontiers of Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. R. Bassindale, P. P. Gaspar), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 391.  
 [<sup>9</sup>] Übersicht: A. G. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, 7, 95.  
 [<sup>10</sup>] A. G. Brook, G. J. D. Peddle, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 106.  
 [<sup>11</sup>] H. Bock, H. Alt, H. Seidl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 355.  
 [<sup>12</sup>] B. G. Ramsey, A. G. Brook, A. R. Bassindale, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 74, C41.  
 [<sup>13</sup>] D. A. Nelson, J. J. Worman, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 507.  
 [<sup>14</sup>] Y. Ito, M. Sugimoto, T. Matsuura, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8899.  
 [<sup>15</sup>] R. S. Grev, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6137.  
 [<sup>16</sup>] I. Ugi, U. Fetzner, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 432.

[451/91]