

## Diels-Alder-Reaktionen von Dichlor(neopentyl)silaethen mit Furanen und Umlagerung der erhaltenen Bicyclen zu monocyclischen Si–O-Siebenring-Verbindungen

Norbert Auner\* und Astrid Wolff

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 15. August 1992

**Key Words:** Silaethene derivatives / Furans / Cycloaddition reactions / Rearrangements / Sila heterocycles / Diels-Alder reactions

### Sila Heterocycles, XXII<sup>[1]</sup>. – Diels-Alder Reactions of Dichloro(neopentyl)silaethene with Furans and Rearrangement of the Resulting Bicycles into Monocyclic Si–O Seven-Membered Ring compounds

The reaction of trichloro(vinyl)silane (**1**) and *Li*tBu (**2**) initially leads to the  $\alpha$ -lithio adduct  $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{Li})\text{CH}_2\text{tBu}$  (**3**) which can be trapped by trimethylsilyl triflate yielding the C-silylated product  $[\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{tBu}$  (**5**)]. 1,2-LiCl elimination from **3** gives dichloro(neopentyl)silaethene  $[\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{tBu}$  (**4**)] as intermediate. This can be established by insertion of **4** into the Si–O bond of  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  to  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{tBu}$  (**6**). **4** is a dienophile of high activity and reacts with the furans

**7–9** to give the [4 + 2] cycloaddition compounds **10–12**. These Diels-Alder products are thermally unstable and decompose slowly at room temperature into the starting furans and tetrachlorodisilacyclobutane (**15**). Under thermolysis conditions (3 d/170°C) they rearrange into the monocyclic Si–O seven-membered ring compounds **16–18**. A mechanism for the 7-Oxa-2-silabicyclo[2.2.1]hex-5-en  $\rightarrow$  1-Oxa-2-silacyclohepta-4,6-diene rearrangement is proposed.

In den letzten Jahren haben wir die „in-situ“-Präparation von Dichlor(neopentyl)silaethen,  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{tBu}$  (**4**), untersucht<sup>[2]</sup> und das ungewöhnliche Cycloadditionspotential dieser Verbindung beschrieben<sup>[3–6]</sup>. Begründet durch die hohe Elektrophilie von **4**, die im Wesentlichen auf die beiden Chlor-Substituenten am Silaethen-Si-Atom zurückzuführen ist, reagiert dieser Synthesebaustein nicht nur mit diorganosubstituierten Acetylen-Derivaten<sup>[5]</sup>, sondern auch mit Dienen geringer Aktivität, wenn das Dien-System in cisoider Konformation fixiert vorliegt<sup>[4]</sup>. Dabei unterliegt es mit Cyclopentadienen und Anthracenen der [4 + 2]-Cycloaddition<sup>[3]</sup>, während mit Cyclohexa-1,3-dien die [2 + 2]-Addition und die Diels-Alder-Reaktion miteinander konkurrieren<sup>[6]</sup>. Die für **4** charakteristische hohe Dienophilie und die ausgeprägte Polarität der Si=C-Bindung zeigt sich nun auch im Reaktionsverhalten gegenüber Furanen; von diesen sind zwar Cycloadditionsreaktionen mit organischen<sup>[7]</sup> und einigen Heterodienophilen (wie z. B. 1-Azirinen<sup>[8]</sup>, Nitrilen<sup>[9]</sup> oder C=S<sup>[10]</sup>, C=O<sup>[9]</sup> und N=O<sup>[11]</sup>-Bindungssystemen) beschrieben worden, jedoch wird über Reaktionen mit Silaethenen bisher noch nicht berichtet.

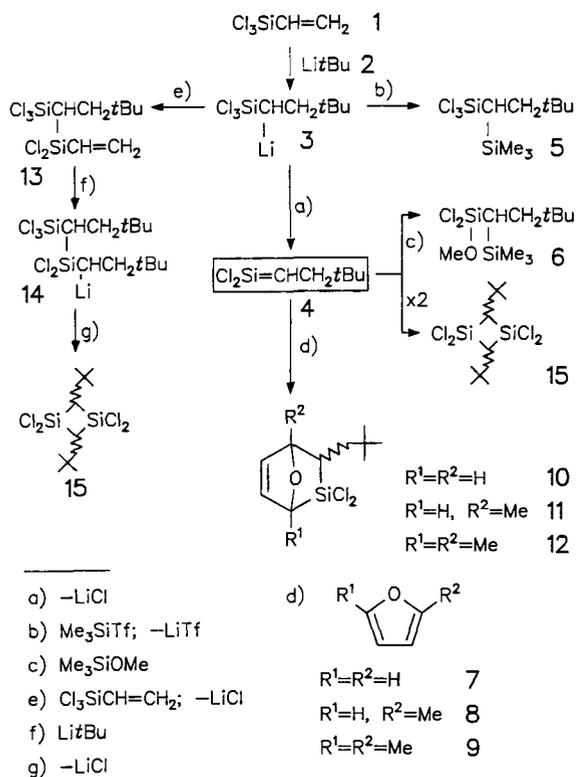
### Ergebnisse

Die durchgeführten Reaktionen spiegelt Schema 1 wider. Die Umsetzung von Trichlor(vinyl)silan (**1**) mit äquimolarer Menge *Li*tBu (**2**) führt in unpolarem Lösungsmittel bei  $-78^\circ\text{C}$  unter LiCl-Eliminierung zur Silaethen-Zwischenstufe **4**. Dabei wird die Bildung des  $\alpha$ -Lithium-Adduktes **3**

als Si=C-Vorstufe durchlaufen<sup>[2]</sup>. Die Verbindungen **3** und **4** sind zwar in Substanz nicht isolierbar, ihre Existenz läßt sich durch gezielte Abfangreaktionen jedoch indirekt nachweisen: Setzt man der Reaktionsmischung aus **1** und **2** nach einstündiger Reaktionszeit bei  $-78^\circ\text{C}$  Trimethylsilyltriflat ( $\text{Me}_3\text{SiTf}$ ) zu, läßt sich das Substitutionsprodukt **5** in quantitativer Ausbeute isolieren<sup>[12]</sup>. Dagegen addiert sich der effiziente „Silaethen-Fänger“ Trimethylmethoxysilan<sup>[13]</sup> bei ca.  $-10^\circ\text{C}$  an die Si=C-Bindung von **4** unter Bildung von **6** (90% Ausbeute)<sup>[6]</sup>. Erwärmt man die Mischung **1/2** langsam von  $-78^\circ\text{C}$  auf Temperaturen zwischen  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$  und versetzt sie dann mit einem fünffachen Überschuß an Furanen **7–9**, lassen sich aus der Reaktionslösung die Diels-Alder-Addukte **10–12** in Ausbeuten bis zu 70% als farblose Flüssigkeiten isolieren. Die [4 + 2]-Addukte fallen jeweils als *exo/endo*-Isomerengemische an, das Verhältnis beträgt nach NMR-spektroskopischen und GC/MS-analytischen Untersuchungen 56:44. Die NMR-Datensätze lassen sich den einzelnen Stereoisomeren zwar nicht zuordnen, jedoch steht das Isomerenverhältnis in guter Übereinstimmung zu dem der [4 + 2]-Addukte von **4** mit Cyclopentadien (*exo/endo* = 60:40) bzw. dessen Pentamethylsubstituiertem Derivat (58:42)<sup>[3]</sup>, so daß auch im vorliegenden Fall die *exo*-Isomeren aus sterischen Gründen bevorzugt entstanden sein könnten. Die Identität der [4 + 2]-Additionsverbindungen wird durch ihre charakteristische Fragmentierung im Massenspektrometer<sup>[14]</sup> und ihre *endo/exo*-Stereoisomerie durch die NMR-Parameter sichergestellt<sup>[15]</sup>. Für **10** werden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum chemische Verschie-

bungswerte von  $\delta = 73.1/74.0$  und  $83.3/88.5$  für die Atome C-1 und C-4 registriert, die Signale der entsprechenden Protonen werden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $\delta = 4.27/4.33$  und  $4.73/4.83$  nachgewiesen. Eine vergleichbare Zuordnung ergibt sich für Cycloaddukt **11** ( $\delta^{13}\text{C-1} = 74.7/75.5$ , CH-Funktion nach DEPT135,  $^1J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si}) = 73$  Hz;  $\delta^{13}\text{C-4} = 90.2/90.4$ ). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Dublett bei  $\delta = 4.50$  und  $4.62$  für jedes Diastereomer; diese Signale korrelieren nach Aussage des  $^1\text{H}^1\text{H-COSY}$ -Spektrums ausschließlich mit Signalgruppen im olefinischen Bereich. Demnach werden diese Verschiebungswerte 1-H zugeordnet; die Methyl-Gruppe ist folglich an C-4 gebunden. Für *exo/endo*-**12** ist die Signallage der quartären Kohlenstoff-Atome C-1 und C-4 ( $\delta = 80.9/81.8$  und  $89.6/89.8$ ) im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konstitutionsichernd, alle weiteren chemischen Verschiebungen unterscheiden sich kaum von denen für **10** und **11**. Während die  $^{29}\text{Si-NMR}$ -spektroskopische Resonanz für **10** bei  $\delta = 29$  für [4 + 2]-Cycloaddukte typisch ist<sup>[3]</sup>, werden die Resonanzsignale für **11** und **12** bei  $\delta = 13$  bzw. 16 registriert. Diese Werte sind eher für [2 + 2]-Addukte von **4** charakteristisch<sup>[6]</sup>, jedoch findet die vergleichsweise starke Verschiebung der Signallage zu hohem Feld eine Parallele in den  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Werten der strukturell gesicherten Addukte von **4** mit Naphthalin oder Anthracen ( $\delta^{29}\text{Si} = 15.8^{[4,16]}$  bzw.  $19.7^{[3]}$ ). Die in beiden Fällen elektronenreiche Brücke im Cycylus könnte für diese Hochfeldverschiebung verantwortlich sein.

Schema 1



Als weitere Produkte werden aus der Reaktionsmischung von **1/2/Furan 7, 8** oder **9** das Silahept-1-en **13** sowie das Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan **15** isoliert. Ersteres entsteht

durch Kopplung des  $\alpha$ -Lithio-Addukts **3** mit Chlorsilan **1** unter LiCl-Abspaltung: Diese Reaktion ist offensichtlich auf eine durch die Präsenz der Furane hervorgerufene Polaritätszunahme des Reaktionsmediums zurückzuführen, denn, zum einen wurde die Entstehung von **13** bei keiner der bisher durchgeführten Cycloadditionsreaktionen mit unpolaren Dienen nachgewiesen, zum anderen resultiert **13** als alleiniges Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von **1** mit **2** (molares Verhältnis 2:1) in THF als Lösungsmittel<sup>[12]</sup>. Dieser Befund eröffnet zwei Möglichkeiten zur Bildung von (*E*)/(*Z*)-isomerem **15**: Die Cyclodimerisierung von **4** stellt zwar eine bekannte Si=C-Folgereaktion dar<sup>[17]</sup>, wurde aber bei bisherigen Abfangreaktionen von **4** mit überschüssigen Dienen nicht beobachtet. Erst der Zusatz von Lewis-Basen wie  $\text{NEt}_3$  zur Mischung **1/2** führt zu praktisch quantitativer Entstehung von **15**<sup>[18]</sup>. Deshalb dient das Kopplungsprodukt **13** im vorliegenden Fall als Disilacyclobutan-Quelle für **15**: Durch Addition von **2** an die Vinyl-Gruppe und nachfolgende LiCl-Eliminierung aus dem Lithio-Addukt **14** entsteht **15**. Dieser Reaktionsweg wurde in einem vergleichenden Experiment an authentischen Proben nachvollzogen<sup>[19]</sup>.

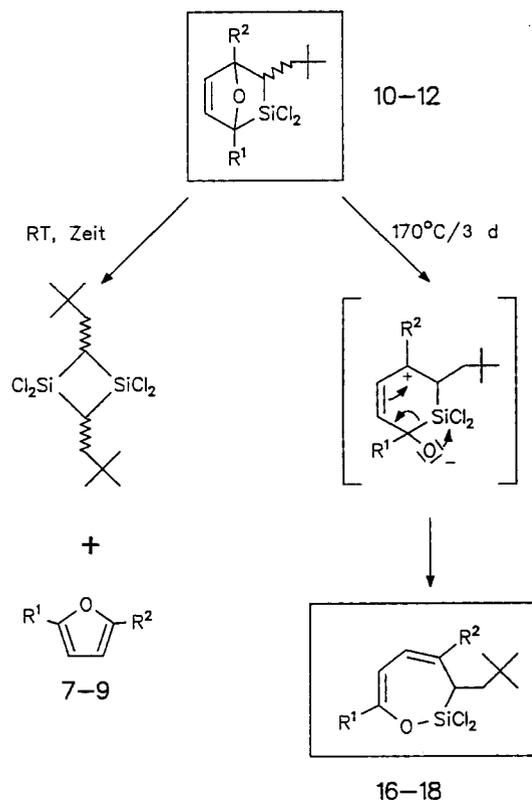
Das Reaktionsgeschehen kompliziert sich zusätzlich, da sich die Addukte **10–12** als thermolabil erweisen<sup>[20]</sup>. Schon bei Raumtemperatur zersetzen sie sich langsam unter Rotfärbung, Freisetzung der Furane und von **15**; Temperaturerhöhung beschleunigt diesen Vorgang<sup>[20]</sup>, durch Lagerung der Verbindungen bei ca.  $-20^\circ\text{C}$  wird die Zersetzung unterbunden. Ob es sich dabei um eine Cycloreversionsreaktion (mit nachfolgender Dimerisierung von **4**) handelt, kann nicht sicher angegeben werden, da Kreuzungsexperimente ohne Erfolg blieben<sup>[21]</sup>.

Eine Verschärfung der Thermolysebedingungen führt zu einem überraschenden Ergebnis: Werden die Cycloaddukte **10–12** ohne weitere Reaktionspartner unter Vakuum in Glasampullen eingeschmolzen und drei Tage auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt, vermehren sich die Anteile an **15** und eingesetztem Furan **7–9** erwartungsgemäß. In allen Fällen entstehen jedoch zusätzlich die monocyclischen Si–O-Siebenringverbindungen **16–18** (Ausbeute 60–90%, bezogen auf eingesetzte Mengen an Cycloaddukten) als Folgeprodukte einer Umlagerungsreaktion aus den Diels-Alder-Addukten **10–12** (Schema 2; 7-Oxa-2-silabicyclo[2.2.1]hex-5-en  $\rightarrow$  1-Oxa-2-silacyclohepta-4,6-dien-Umlagerung).

Die Öffnung von Sauerstoff-Brücken in Furan-Cycloaddukten unter Ausbildung eines Oxo-Anions ist literaturbekannt<sup>[22]</sup>. Der spezifische Einfluß des  $\text{Cl}_2\text{Si}$ -Substituenten in den Vorstufen **10–12** macht die Diskussion einer Reaktionsfolge gemäß Schema 2 sinnvoll. Dabei ist das nach einer primären C–O-Bindungsspaltung gebildete allylische carbokationische Zentrum des Zwitterions besonders durch die  $\beta$ -ständige Silyl-Gruppe (Si- $\beta$ -Effekt) und für **17** und **18** noch zusätzlich durch den elektronischen Einfluß der Methyl-Gruppe (+I-Effekt) stabilisiert. Die ohnehin hohe Affinität des Sauerstoff-Atoms zum Silicium-Atom wird durch die beiden Si-ständigen Chlor-Substituenten, die eine weitere Erhöhung der Si-Elektrophilie bewirken, deutlich verstärkt. Als Folge resultiert ein Si–C-Bindungsbruch und Doppelbindungsverschiebung unter Ringerweiterung zu den Si–O-

Siebenringverbindungen. Über eine ähnliche Silylcarbinol-Alkoxysilan-Umlagerung wird auch von Brook berichtet<sup>[23]</sup>.

Schema 2



RT: Raumtemperatur

Allerdings scheitern alle Versuche, die zwitterionische Zwischenstufe durch Methyljodid, Thiophenol<sup>[24]</sup> oder  $\text{Me}_3\text{SiTf}$  abzufangen, unter Bildung nicht identifizierbarer, polymerer Produkte; in Gegenwart des weniger aktiven Chlortrimethylsilans entstehen ausschließlich die Siebenringverbindungen **16–18**<sup>[25]</sup>.

Der Verlauf von [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen zwischen Neopentylsilaethenen und geeigneten Dienen spiegelt die elektronischen Verhältnisse im Dienophil/Dien-System wider; ein Vergleich der Ausbeuten an Addukten von **4** beschreibt die Dienaktivität: +I- oder +M-Substituenten am Dien- und/oder -I- oder -M-Substituenten am Dienophil erhöhen generell die Cycloadditionsbereitschaft. Während für **4** nachstehende Reihung abnehmender Ausbeuten an Diels-Alder-Addukten aufgestellt werden kann (die thermische Stabilität der Addukte steigt in umgekehrter Richtung an!), reagieren Diorgano-substituierte Neopentylsilaethene zwar noch mit Cyclopentadienen<sup>[26]</sup>, jedoch nicht mehr mit Furanen<sup>[27]</sup>. Mit Thiophen werden weder für **4** noch für Organo-Derivate Cycloaddukte erhalten; dies kann auf den im Vergleich zu Furanen verstärkten aromatischen Charakter des Diens zurückgeführt werden.

Pentamethylcyclopentadien > Cyclopentadien > 2,5-Dimethylfuran  $\approx$  2-Methylfuran > Furan // Thiophen

Die bei den Umlagerungsreaktionen **10–12**  $\rightarrow$  **16–18** deutlich erhöhte Ausbeute an **17** (90%; **16**: 60%; **18**: 75%) resultiert offensichtlich aus der elektronisch und sterisch begründeten vergleichsweise höchsten Stabilität der zwitterionischen Zwischenstufe.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Dr. N. Sewald (Org.-chem. Institut) danken wir für die Aufnahmen der 2D-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden in trockenen, entgasteten Lösungsmitteln und unter Stickstoff oder Argon durchgeführt. LitBu (1.7 M Lösung in *n*-Pentan), Trichlor(vinyl)silan und Trimethylsilyltriflat sind, ebenso wie die Furanen **7–9**, im Handel erhältlich. Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionsprodukte wurden durch die Aufnahmen von Massen- und NMR- ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ )-Spektren identifiziert. Dabei erfolgte die Registrierung der Massenspektren – auch zur Absicherung der gaschromatographischen Untersuchungen zur Ermittlung der Anzahl und relativen Verhältnisse isomerer Reaktionsprodukte – mit Hilfe der GC/MS-Analysetechnik. Zu NMR-Untersuchungen wurden die Proben wahlweise in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel und internem Standard ( $^{29}\text{Si}$ : TMS) vermessen. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzsignale erfolgte unter Nutzung des DEPT-Meßverfahrens ( $^1\text{H}$ -entkoppelt). Für die Auftrennung und spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte standen Geräte zur Verfügung, die in früheren Arbeiten detailliert beschrieben wurden<sup>[6,28]</sup>.

*Erzeugung von Silaethen 4 und Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiX}$  ( $X = \text{OMe}$ ,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ) oder mit den Furanen 7–9:* 9.6 g (60 mmol)  $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$  in 1000 ml *n*-Pentan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 35 ml LitBu (60 mmol; 1.7 M Lösung) versetzt. Nach einstündiger Reaktionszeit wird das Fängerreagenz zugesetzt, oder man läßt die Mischung vor dessen Zugabe auf die erforderliche Reaktionstemperatur erwärmen. Danach wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, die ausgefallenen Salze werden anschließend über eine D4-Fritte von der Lösung abgetrennt. *n*-Pentan wird abkondensiert, die Rückstände werden durch Destillation unter reduziertem Druck aufgearbeitet. Dabei ist zu beobachten, daß sich die Diels-Alder-Addukte **10–12** nur unter teilweiser Zersetzung destillieren lassen; dies ist mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden. Deshalb werden zur Durchführung der Thermolyseexperimente **10–12**  $\rightarrow$  **16–18** geringe Verunreinigungen der Edukte durch **13** und **15** in Kauf genommen. Detaillierte Reaktionsbedingungen sind Tab. 1 zu entnehmen.

*1,1,1-Trichlor-4,4-dimethyl-2-trimethylsilyl-1-silapentan (5):*  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.08$  (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ); 0.69 (s, 9H, *t*Bu), 0.72 (dd,  $^3J = 11.6$ , 3.6 Hz, 1H, SiCH), 1.08 (dd,  $^2J = 12.0$ ,  $^3J = 3.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.62 (dd,  $^2J = 12.0$ ,  $^3J = 11.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.8 MHz, DEPT,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 18.44 (SiCH), 29.75 ( $\text{CMe}_3$ ), 31.69 ( $\text{CMe}_3$ ), 36.68 ( $\text{CH}_2$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR (79.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.2$  ( $\text{SiCl}_3$ ), 1.3 ( $\text{SiMe}_3$ ). – MS (70 eV), *m/z* (%): 290 (4) [ $\text{M}^+$ ], 275 (3) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 255 (2) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 182 (1) [ $\text{Cl}_2\text{SiCHCH}_2\text{tBu}^+$ ], 73 (100) [ $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ].

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{Si}_2$  (291.8)

Ber. C 37.05 H 7.25 Cl 36.45 Si 19.25

Gef. C 37.21 H 7.41 Cl 36.22 Si 19.02

*exo/endo-2,2-Dichlor-3-neopentyl-7-oxa-2-silabicyclo[2.2.1]hex-5-en (10)*<sup>[13]</sup>:  $^1\text{H}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  [0.87] (s, 9H, *t*Bu), 1.5–1.6 [1.6–1.7] (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{tBu}$ ), 1.7–1.8 [1.9–2.0] (m,

Tab. 1. Reaktionen von Silaethen 4<sup>[a]</sup> mit polaren Verbindungen Me<sub>3</sub>SiX (X = OMe, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) und den Furanen 7–9

Fängerreagens	Menge [g (mmol)]	Zugabetemp. [°C]	Produkte	Sdp. [°C/mbar]	Ausb. <sup>[b]</sup> [g (%)]
Me <sub>3</sub> SiTf	13.3 (60)	–78	<b>5</b>	68°C/10 <sup>–2</sup> mbar	17.1 (98)
Me <sub>3</sub> SiOMe	6.25 (60)	–10	<b>6</b> <sup>[c]</sup>	160°C/760 mbar	15.4 (90)
7	20.4 (300)	–40	<b>10</b>	45°C/10 <sup>–2</sup> mbar	2.4 (17)
			<b>13</b>	42°C/10 <sup>–2</sup> mbar	2.2 (21)
			<b>15</b>	40°C/10 <sup>–2</sup> mbar (subl.)	1.9 (17) [(E)/(Z) ≈ 40:60]
8	24.6 (300)	–50	<b>11</b>	63°C/10 <sup>–2</sup> mbar	11.2 (70)
			<b>13</b>	42°C/10 <sup>–2</sup> mbar	1.1 (10.3)
			<b>15</b>	40°C/10 <sup>–2</sup> mbar (subl.)	1.7 (15.7) [(E)/(Z) ≈ 40:60]
9	28.8 (300)	–50	<b>12</b>	74°C/10 <sup>–2</sup> mbar	7.5 (45)
			<b>13</b>	42°C/10 <sup>–2</sup> mbar	1.8 (17.5)
			<b>15</b>	40°C/10 <sup>–2</sup> mbar (subl.)	2.0 (18.3) [(E)/(Z) ≈ 40:60]

<sup>[a]</sup> Zur Erzeugung von **4** wurden jeweils 9.6 g (60 mmol) **1** mit 35 ml (60 mmol) **2** bei –78°C in 1000 ml *n*-Pentan zusammengegeben. –  
<sup>[b]</sup> Ausb. bezogen auf eingesetzte Menge Cl<sub>3</sub>SiCH=CH<sub>2</sub>. – <sup>[c]</sup> Spektroskopische Charakterisierung von **6** s. Lit.<sup>[6]</sup>

1H, CHCH<sub>2</sub>tBu), 4.27 (d, <sup>3</sup>J = 1.7 Hz) [4.33 (d, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz)] (1H, SiCHO), 4.73 (dd, <sup>3</sup>J = 2.0, 1.3 Hz) [4.83 (dd, <sup>3</sup>J = 1.5, 1.5 Hz)] (1H, CHCHO), 5.95 (dd, <sup>3</sup>J = 5.1, 1.7 Hz) [6.13 (dd, <sup>3</sup>J = 4.6, 1.5 Hz)] (1H, =CH), 6.08 (dd, <sup>3</sup>J = 5.1, 2.0 Hz) [5.96 (dd, <sup>3</sup>J = 4.6, 1.8 Hz)] (1H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.1 [28.9] (CMe<sub>3</sub>), 30.9 [31.1] (CMe<sub>3</sub>), 33.8 [35.6] (CHCH<sub>2</sub>), 38.3 [38.0] (CHCH<sub>2</sub>), 74.0 [73.1] (SiCHO), 88.5 [83.3] (CHCHO), 130.5, 135.9 [130.5, 133.8] (=CH). – <sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.17 [29.15]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 250 (1[1]) [M<sup>+</sup>], 193 (2[3]) [M<sup>+</sup> – tBu], 57 (100[100]) [tBu<sup>+</sup>].

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>SiO (251.2)

Ber. C 47.81 H 6.42 Cl 28.22 Si 11.18

Gef. C 47.93 H 6.87 Cl 28.43 Si 11.61

*exo/endo-2,2-Dichlor-4-methyl-3-neopentyl-7-oxa-2-silabicyclo-[2.2.1]hex-5-en (11)*<sup>[15]</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-COSY, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.88 [0.89] (s, 9H, tBu), 0.98 (dd, <sup>2</sup>J = 13.7, <sup>3</sup>J = 0.8 Hz) [1.54 (dd, <sup>2</sup>J = 14.1, <sup>3</sup>J = 1.9 Hz)] (1H, CHCH<sub>2</sub>tBu), 1.06 (dd, <sup>3</sup>J = 10.5, 0.8 Hz) [0.9 (m)] (1H, SiCHCH<sub>2</sub>), 1.31 (dd, <sup>2</sup>J = 13.7, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz) [1.65 (dd, <sup>2</sup>J = 14.1, <sup>3</sup>J = 10.6 Hz)] (1H, CHCH<sub>2</sub>tBu), 1.50 (s) [1.46 (s)] (3H, CCH<sub>3</sub>), 4.62 (d, <sup>3</sup>J = 2.4 Hz) [4.50 (d, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz)] (1H, SiCHO), 5.99 (d, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz) [5.99 (d, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz)] (1H, =CHCMe), 6.19 (dd, <sup>3</sup>J = 5.8, 2.4 Hz) [6.24 (dd, <sup>3</sup>J = 5.8, 2.3 Hz)] (1H, SiCHCH=). – <sup>13</sup>C-NMR (90.6 MHz, DEPT, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 20.81 [20.08] (CCH<sub>3</sub>), 29.11 [29.42] (CMe<sub>3</sub>), 30.61 [30.42] (CMe<sub>3</sub>), 31.43 [26.53] (CHCH<sub>2</sub>), 40.96 [37.20] (CHCH<sub>2</sub>), 75.54 [74.73] (SiCHO), 90.41 [90.24] (CHCMeO), 131.17, 136.10 [129.89, 140.20] (=CH). – <sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 13.1 [16.3]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 264 (1[1]) [M<sup>+</sup>], 249 (2[1]) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 207 (43[16]) [M<sup>+</sup> – tBu], 57 (100[100]) [tBu<sup>+</sup>].

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>SiO (266.3)

Ber. C 49.62 H 7.19 Cl 26.63 Si 10.55

Gef. C 50.02 H 7.31 Cl 26.41 Si 10.38

*exo/endo-2,2-Dichlor-1,4-dimethyl-3-neopentyl-7-oxa-2-silabicyclo-[2.2.1]-hex-5-en (12)*<sup>[15]</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 [0.90] (s, 9H, tBu), 1.06 (dd, <sup>3</sup>J = 5.4, 2.3 Hz) [1.03 (m)] (1H, CHCH<sub>2</sub>), 1.33 (d, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz) [1.08 (d, <sup>3</sup>J = 3.1 Hz)] (1H, CHCH<sub>2</sub>tBu), 1.36 (d, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz) [1.19 (d, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz)] (1H, CHCH<sub>2</sub>tBu), 1.49, 1.56 [1.45, 1.52] (je s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 6.04 (d, <sup>3</sup>J = 5.37 Hz) [6.07 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz)] (1H, =CH), 6.27 (d, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz) [6.22 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz)] (1H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (90.6 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.8 [14.8] (SiCCH<sub>3</sub>), 21.1 [20.3]

(CHCCH<sub>3</sub>CH=), 29.5 [29.2] (CMe<sub>3</sub>), 30.6 [30.4] (CMe<sub>3</sub>), 33.9 [33.9] (CHCH<sub>2</sub>), 41.0 [37.5] (CHCH<sub>2</sub>), 81.8 [80.9] (SiCMe), 89.8 [89.6] (CHCMe), 135.0, 137.2 [133.8, 141.2] (=CH). – <sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.6 [16.9]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 278 (1[1]) [M<sup>+</sup>], 263 (1[1]) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 221 (24[13]) [M<sup>+</sup> – tBu], 57 (100[100]) [tBu<sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>SiO (281.30)

Ber. C 51.24 H 7.88 Cl 25.21 Si 9.98

Gef. C 51.52 H 7.93 Cl 24.98 Si 10.31

*3,3-Dichlor-4-trichlorsilyl-6,6-dimethyl-3-silahept-1-en (13)*: <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.75 (s, 9H, tBu), 0.75 (dd, <sup>3</sup>J = 12.0, 3.8 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>tBu), 1.27 (dd, <sup>2</sup>J = 12.2, <sup>3</sup>J = 12.0 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>tBu), 1.78 (dd, <sup>2</sup>J = 12.2, <sup>3</sup>J = 3.8 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>tBu), 5.83 (dd, <sup>2</sup>J = 1, <sup>3</sup>J = 13.4 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.88 (dd, <sup>2</sup>J = 1, <sup>3</sup>J = 10.0 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.98 (dd, <sup>3</sup>J = 13.4, 10.0 Hz, SiCH=). – <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.88 (CHCH<sub>2</sub>tBu), 29.57 (CMe<sub>3</sub>), 31.79 (CMe<sub>3</sub>), 36.34 (CHCH<sub>2</sub>tBu), 131.82 (SiCH=), 138.90 (=CH<sub>2</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.77 (Cl<sub>3</sub>Si), 38.3 (Cl<sub>2</sub>Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 342 (10) [M<sup>+</sup>], 250 (3) [M<sup>+</sup> – Cl – tBu], 57 (100) [tBu<sup>+</sup>].

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (344.7)

Ber. C 27.88 H 4.39 Cl 51.43 Si 16.30

Gef. C 27.21 H 4.19 Cl 51.67 Si 16.19

*(E)/(Z)-1,1,3,3-Tetrachlor-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan* {Verhältnis (E)/(Z) = 40:60} (**15**): <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.76 [0.79] (s, 18H, tBu), 0.84 (dd, <sup>3</sup>J = 14.4, 5.2 Hz), [0.92 (dd, <sup>3</sup>J = 13.1, 4.7 Hz)] (2H, SiCHSi), 1.30 (dd, <sup>2</sup>J = 12.0, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz) [1.28 (dd, <sup>2</sup>J = 12.0, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz)] (2H, CHCH<sub>2</sub>), 1.75 (dd, <sup>2</sup>J = 12.0, <sup>3</sup>J = 14.4 Hz) [1.76 (dd, <sup>2</sup>J = 12.0, <sup>3</sup>J = 13.1 Hz)] (2H, CHCH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.0 [28.9] (CMe<sub>3</sub>), 30.9 [31.1] (CMe<sub>3</sub>), 34.1 [36.0] (SiCH), 38.1 [38.5] (CH<sub>2</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.6 [14.2]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 364 (4[1]) [M<sup>+</sup>], 307 (8[1]) [M<sup>+</sup> – tBu], 252 (8[12]) [M<sup>+</sup> – tBu – Me<sub>2</sub>C=CH], 57 (100[100]) [tBu<sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (366.2)

Ber. C 39.32 H 6.62 Cl 38.72 Si 15.34

Gef. C 39.31 H 6.71 Cl 38.68 Si 15.29

*Thermolyseexperimente zur Überführung von 10–12 in 16–18*: Je 10 mmol der Diels-Alder-Addukte **10** (2.5 g), **11** (2.7 g) oder **12** (2.8 g), die noch durch geringe Mengen an **13** und **15** verunreinigt

sind, werden in einer Allglasampulle (1 × 10 cm) mehrfach entgast und dann unter Hochvakuum zugeschmolzen. Nach dreitägiger Thermolyse bei 170°C wird die Ampulle unter Stickstoff geöffnet. Die Produkte werden durch Kondensation und Destillation bei 10<sup>-2</sup> mbar aufgetrennt. Die Thermolyseumsätze betragen ca. 90%, die Produktpalette setzt sich aus nicht umgesetzten Edukten (ca. 10%), den Verbindungen **13** und **15**, sowie – je nach eingesetztem Cycloaddukt – aus den Furanen **7–9** und den Si–O-Siebenringverbindungen **16–18** zusammen. Dabei erlauben lediglich die Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften von **17** dessen Reinsolierung und vollständige Charakterisierung; für **16** und **18** muß wegen der Komplexität der Mischungen zwar eine <sup>1</sup>H-NMR- und verbrennungsanalytische Untersuchung unterbleiben, doch sind die <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Parameter konstitutionssichernd.

**2,2-Dichlor-3-neopentyl-7-oxa-2-silacyclohepta-4,6-dien (16):** Farblose Flüssigkeit, Sdt. 45°C/10<sup>-2</sup> mbar, Ausb. 1.5 g (60% bezogen auf **10**). – <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.1 (CMe<sub>3</sub>), 29.3 (CMe<sub>3</sub>), 35.1 (SiCH), 31.7 (CHCH<sub>2</sub>), 108.4 (OCH=CHCH=CH), 120.0 (OCH=CHCH=CH), 133.6 (SiCHCH=), 138.7 (SiOCH=). – <sup>29</sup>Si NMR (79.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -15.4. – MS (70 eV), m/z (%): 250 (2) [M<sup>+</sup>], 193 (5) [M<sup>+</sup> - tBu], 177 (3) [M<sup>+</sup> - tBu-O], 57 (100) [tBu<sup>+</sup>].

**2,2-Dichlor-4-methyl-3-neopentyl-1-oxa-2-silacyclohepta-4,6-dien (17):** Farblose Flüssigkeit, Sdt. 63°C/10<sup>-2</sup> mbar, Ausb. 2.42 g (90% bezogen auf **11**). – <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.91 (s, 9H, tBu), 1.60 (dd, <sup>2</sup>J = 14.3, <sup>3</sup>J = 2.3 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 1.72 (dd, <sup>2</sup>J = 14.3, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 1.99 [br. s, 3H, =C(CH<sub>3</sub>)], 2.11 (dd, <sup>3</sup>J = 9.2, 2.3 Hz, 1H, SiCH), 5.17 (dd, <sup>3</sup>J = 6.7, 5.8 Hz, 1H, OCH=CH), 5.64 (d, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 1H, OCH=CH=CCH<sub>3</sub>), 6.18 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 1H, OCH=). – <sup>13</sup>C-NMR (90.6 MHz, DEPT, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 28.64 [=C(CH<sub>3</sub>)], 29.34 (CMe<sub>3</sub>), 29.59 (CMe<sub>3</sub>), 34.79 (SiCH), 38.85 (CHCH<sub>2</sub>), 108.12 (OCH=CHCH), 120.45 (OCH=CHCH=), 139.35 [CHC(Me)=], 139.46 (OCH=). – <sup>29</sup>Si NMR (79.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -15.1. – MS (70 eV), m/z (%): 264 (1) [M<sup>+</sup>], 207 (3) [M<sup>+</sup> - tBu], 153 (20) [Cl<sub>2</sub>SiOCH=CHCH<sup>+</sup>], 137 (15) [Cl<sub>2</sub>SiCH=CHCH<sup>+</sup>], 57 (100) [tBu<sup>+</sup>].

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>SiO (266.3)

Ber. C 49.62 H 7.19 Cl 26.63 Si 10.55

Gef. C 49.29 H 6.92 Cl 26.42 Si 10.27

**2,2-Dichlor-4,7-dimethyl-3-neopentyl-1-oxa-2-silacyclohepta-4,6-dien (18):** Farblose Flüssigkeit, Sdt. 74°C/10<sup>-2</sup> mbar, Ausb. 2.1 g (75% bezogen auf **12**). – <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, DEPT, CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.2, 31.0 [=C(CH<sub>3</sub>)], 29.4 (CMe<sub>3</sub>), 29.6 (CMe<sub>3</sub>), 34.9 (SiCH), 39.2 (CHCH<sub>2</sub>), 109.3 [OC(Me)=CH], 118.5 [OC(Me)=CHCH=], 140.2 [SiCHC(Me)=], 143.8 [OC(Me)=]. – <sup>29</sup>Si-NMR (79.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -14.6. – MS (70 eV), m/z (%): 278 (1) [M<sup>+</sup>], 221 (3) [M<sup>+</sup> - tBu], 167 (8) [Cl<sub>2</sub>SiOC(Me)=CHCH<sup>+</sup>], 142 (10) [Cl<sub>2</sub>SiOC(Me)H<sup>+</sup>], 57 (100) [tBu<sup>+</sup>].

[<sup>1</sup>] XXI. Mitteilung: W. Ziche, N. Auner, J. Behm, *Organometallics* **1992**, 3805–3813.

[<sup>2</sup>] N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 558, 55–86.

[<sup>3</sup>] N. Auner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 275–296.

[<sup>4</sup>] N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, N. Sewald, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 425–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 444–445.

[<sup>5</sup>] N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1172–1173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1151–1152.

[<sup>6</sup>] N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, *Organometallics* **1992**, 1137–1146.

[<sup>7</sup>] B. Ronan, H. B. Kagan, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 75–90; J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92,

773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 779–807; B. H. Lipshutz, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 795–819; A. E. Hill, G. Greenwood, H. M. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1338–1340; T. S. Cantrell, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2242–2246; L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1549; T. Ghosh, H. L. Gingrich, C. K. Kam, E. C. Mobraaten, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1313–1318 (s. auch Lit.<sup>[22]</sup>).

[<sup>8</sup>] V. Nair, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2508–2510; D. J. Anderson, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2031–2036.

[<sup>9</sup>] K. T. Tagmazyan, R. S. Mkrtchyan, A. T. Babayan, *Zh. Org. Khim.* **1974**, 10, 1642–1645.

[<sup>10</sup>] W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1390–1394.

[<sup>11</sup>] R. Faragher, T. L. Gilchrist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 249–257; H. G. Viehe, R. Merényi, E. Francotte, M. Van Meerse, G. Germain, J. P. Declercq, J. Bodart-Gilmont, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2340–2342; E. Francotte, R. Merényi, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 991–992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 936–937; E. Francotte, R. Merényi, B. Vandenbulcke-Coyette, H. G. Viehe, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 1208–1218.

[<sup>12</sup>] Der Zusatz von Me<sub>3</sub>SiTf bei höheren Reaktionstemperaturen führt ab -20°C konkurrierend zur Bildung von **13** (ca. 5%). Ab +10°C entsteht zusätzlich Disilacyclobutan (*E*)/(*Z*)-**15**, während **5** mit 86% Ausbeute Hauptprodukt der Umsetzung bleibt. Dieser Anteil reduziert sich bei einer Triflat-Zugabe ab 15°C auf 17%, nach längerem Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemp. ist das Lithiosilan **3** nicht mehr nachweisbar. Diese Untersuchungsreihe beweist, daß sich der „Existenzbereich“ von **3** ohne Zusatz eines Si=C-Abfangreagenzes bis nahezu auf Raumtemp. erstreckt. Erst der Zusatz eines Diens führt zur Freisetzung des Silaethens **4** unter LiCl-Abspaltung; dabei erfolgt die Cycloadditionsreaktion bei umso tieferen Temperaturen, je höher die Dien-Aktivität ist: A. Wolff, Dissertation, TU München, **1991**.

[<sup>13</sup>] P. R. Jones, M. E. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6725–6726; P. R. Jones, A. H. Cheng, T. E. Albanesi, *Organometallics* **1984**, 78–82; N. Auner, W. Ziche, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, 1–22.

[<sup>14</sup>] Im allgemeinen zeigen [2 + 2]-Cycloaddukte von **4** Fragment-Ionen geringer Intensität, während [4 + 2]-Addukte durch intensitätsstarke Bruchstück-Ionen charakterisiert sind.

[<sup>15</sup>] Die Signallagen einander entsprechender C- oder H-Atome unterscheiden sich in beiden Stereoisomeren erwartungsgemäß nur wenig. Im Experimentellen Teil werden die Datensätze für das jeweils häufigere Isomere in [ ] angegeben.

[<sup>16</sup>] C. Seidenschwarz, Dissertation, TU München, **1991**.

[<sup>17</sup>] Übersichtsarbeiten: G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419–509; N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 141–177.

[<sup>18</sup>] N. Auner, R. Gleixner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 393, 33–56. Mischungen von **1/2** und NEt<sub>3</sub> führen in Gegenwart von Dienen zur konkurrierenden Bildung von Cycloaddukten und **15**<sup>[12]</sup>.

[<sup>19</sup>] Durch Reaktion äquimolarer Mengen **13** und **2** bildet sich **15** in THF-Lösung in quantitativer Ausbeute. Dabei wird die Disilacyclobutan-Vorstufe **14** derart schnell durchlaufen, daß Abfangversuche mit Me<sub>3</sub>SiTf [zu Cl<sub>2</sub>SiCH(SiCl<sub>2</sub>CH(SiMe<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-tBu)CH<sub>2</sub>tBu] erfolglos blieben.

[<sup>20</sup>] Aus diesen Gründen wurden die Addukte **10** und **12** durch Destillation nur in sehr geringen Mengen rein aus der Mischung isoliert, die Hauptanteile waren durch **13** und **15** verunreinigt. Da Proben von **13** und **15** abgetrennt werden konnten und auch auf alternativen Reaktionswegen rein erhalten wurden<sup>[12,18,19]</sup>, stand einer zweifelsfreien NMR-spektroskopischen Identifizierung von **10** und **12** durch Spektrensubtraktion nichts im Wege. Dagegen wurde reines **11** in g-Mengen verfügbar.

[<sup>21</sup>] Eine schonende Thermolyse (50°C) von **10–12** in Gegenwart überschüssigen Isoprens führte in einer zugeschmolzenen Glasampulle zu keiner Silacyclobutan-Bildung ([2 + 2]-Addition von **4** mit Isopren<sup>[12]</sup>). Es waren ausschließlich **15** und die eingesetzten Furan nachweisbar.

[<sup>22</sup>] L. G. French, E. E. Fenlon, T. P. Charlton, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 851–854.

[<sup>23</sup>] A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 77–84; A. G. Brook, D. M. Mac Rae, W. W. Limburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5493–5495. Bei den Umsetzungen von R<sub>3</sub>SiCOR' mit R<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> entsteht als Folge der Si–O-Bildung eine C=C-Bindung unter Austritt der Phosphan-Gruppe oder von N<sub>2</sub>. Da diese Umlagerungsreaktionen mit hoher Stereospezifität ablaufen, wird in diesen Fällen ein konzertierter Reaktionsverlauf diskutiert.

- <sup>[24]</sup> W. Ziche, N. Auner, J. Behm, *Organometallics*, **1992**, 2494 bis 2499.
- <sup>[25]</sup> Dieser experimentelle Befund steht der vollen Ausbildung einer zwitterionischen Zwischenstufe entgegen. In Übereinstimmung zu den Brookschen Ergebnissen<sup>[23]</sup> ist zur Bildung der Si–O-Siebenringverbindungen **16–18** ein eher konzertierter Reaktionsablauf zu favorisieren.
- <sup>[26]</sup> P. R. Jones, T. F. O. Lim, R. A. Pierce, *J. Am. Chem.Soc.* **1980**, *102*, 4970–4973; s. auch Lit.<sup>[13]</sup>.
- <sup>[27]</sup> Aus entsprechenden Umsetzungen werden ausschließlich die 1,3-Disilacyclobutane [z. B. (Me<sub>2</sub>SiCHCH<sub>2</sub>*t*Bu)<sub>2</sub> oder (Ph<sub>2</sub>SiCH-CH<sub>2</sub>*t*Bu)<sub>2</sub>] isoliert.
- <sup>[28]</sup> N. Auner, C. Seidenschwarz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 909–920.

[322/92]