

Silaheterocyclen, XXV^[1]**(Me₃SiO)₂Si=CHCH₂tBu: Ein Siloxy-funktionalisiertes Syntheseäquivalent für Dichlorneopentylsilaethen[☆]**

Norbert Auner*, Claus-Rüdiger Heikenwälder und Wolfgang Ziche

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching b. München

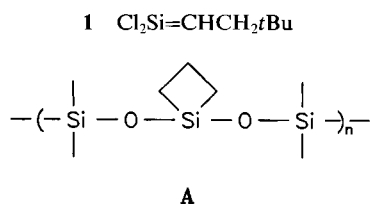
Eingegangen am 29. März 1993

Key Words: Silene, neopentyl- / Me₃SiO substituents / Cycloaddition reactions / Silaethene derivatives**Silaheterocycles, XXV^[1]. – (Me₃SiO)₂Si=CHCH₂tBu: A Siloxy-Functionalized Synthetic Equivalent for Dichloroneopentylsilene[☆]**

(Me₃SiO)₂Si=CHCH₂tBu (**4**) is obtained by the reaction of (Me₃SiO)₂Si(Cl)CH=CH₂ (**2**) with Li^tBu. The reaction proceeds via the α-lithiated species **3**, which can be intercepted by trimethylsilyl triflate to give **5**. Silaethene **4** dimerizes to the *E/Z*-isomers of disilacyclobutane **7** and adds to Me₃SiOMe to give **6**. The reactivity of **4** resembles that of Cl₂Si=CHCH₂tBu (**1**): A [4 + 2] cycloadduct is obtained from the reaction with anthracene, and with 1,3-cyclohexadiene and 1,3-cycloheptadiene mixtures of monosilacyclobutanes (**10** and **12**) and bicyclic Diels-Alder adducts (**9** and **11**) are available. Exclusive [2 + 2] cycloaddition reactions take place with styrene (formation of **13**), 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (→**19**), and 1,3-butadiene (→**21**).

With quadricyclane only the product (**14**) originating from a [2 + 2 + 2] cycloaddition is formed, while with 2,5-norbornadiene the [2 + 2] and [2 + 2 + 2] cycloadducts (**14** and **15**) are formed. In addition the ene products (**16**, **18**, **20**, **22**) are isolated in some cases from side reactions. – The tendency of **1** and **4** to preferably participate in [2 + 2] cycloaddition reactions is ascribed to the polarity of the Si=C bond and the additional influence of the π donor ligands at silicon. These factors enable a stepwise [2 + 2] reaction in which the primary zwitterionic intermediates **B** are cyclized to yield the SiC four-membered ring compounds.

Detaillierte Reaktivitätsstudien an Neopentylsilaethenen R¹R²Si=CHCH₂tBu (R¹ = R² = Me^[2]; R¹ = R² = Cl^[3]; R¹ = R² = Ph^[4]; R¹ = R² = tBu^[5]) zeigen, daß dem 1,1-Dichlor-2-neopentyl-1-silaethen, Cl₂Si=CHCH₂tBu (**1**), als Synthesebaustein zum Aufbau von Si-dichlor-substituierten Silaheterocyclen eine besondere Bedeutung zukommt. Bedingt durch seine ausgeprägte [2 + 2]-Cycloadditionsfähigkeit gegenüber Dienen mit aktivierten C–C-Doppel-^[6] und Dreifachbindungssystemen^[7] eignet es sich hervorragend zur Darstellung von SiC-Vierringverbindungen, die auch technisch interessant sind: Durch geeignete Ring-Öffnungs-Polymerisationsreaktionen sind sie in Polycarbosilane und auch in SiC-Keramikvorstufen überführbar^[8]; außerdem verändern die SiCCC-Gerüst-Strukturen die Polymereigenschaften von Siliconen sehr wirkungsvoll^[9]. Dazu müssen die cyclischen SiC₃-Strukturelemente in Polysiloxanketten eingebaut werden, so daß Polymerkettengerüste der Zusammensetzung **A** entstehen.



Da erste Versuche zur Überführung von Silacyclobutanen des Typs Cl₂SiCCC in die substituierten Derivate (Me₃-

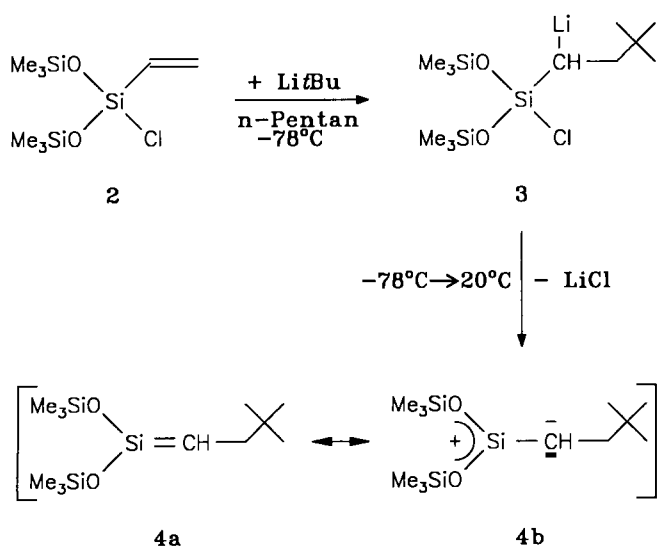
SiO)₂SiCCC nicht zufriedenstellend verliefen, mußten alternative Synthesewege zur Darstellung dieser Verbindungen als Grundkörper und Modellspezies für Polymere des Typs **A** gefunden werden. Dazu bieten sich Cycloadditionsreaktionen des 2-Neopentyl-1,1-bis(trimethylsiloxy)-1-silaethens, (Me₃SiO)₂Si=CHCH₂tBu (**4**), mit Dienen an. Darüber hinaus ergänzen derartige Untersuchungen unsere Studien über die Reaktivität von unterschiedlich substituierten Silaethenen. Darüber berichtet die vorliegende Arbeit.

Startsubstanz zur Synthese von Silaethen **4** ist Chlorbis(trimethylsiloxy)vinylsilan (**2**), das in Anlehnung an eine Vorschrift von Seyferth aus Trichlorvinylsilan und Lithiumtrimethylsilanolat^[10] dargestellt wird.

Gaschromatographische Untersuchungen an der Reaktionslösung zeigen, daß Chlorvinylsilan **2** durch die beiden mono- und trisubstituierten Silane (Me₃SiO)SiCl₂CH=CH₂ (4%) und (Me₃SiO)₃SiCH=CH₂ (5%) verunreinigt ist; letzteres ist von **2** durch Destillation abtrennbar; der vergleichsweise geringe Anteil am Monosubstitutionsprodukt beeinträchtigt die weiteren Umsetzungen von **2** nicht.

Die Reaktion zwischen äquimolaren Mengen **2** und Li^tBu führt in *n*-Pentan bei –78 °C zunächst zur Addition des Lithium-Organyls an die vinylische CC-Doppelbindung des Chlorvinylsilans (Nutzung des Silicium-β-Effekts^[11]) unter Bildung des α-Lithioaddukts **3**. In einem Folgeschritt spaltet sich daraus zwischen –78 und 20 °C Lithiumchlorid ab, und es entsteht Silaethen **4** als reaktives Intermediat (Schema 1)^[12].

Schema 1. Erzeugung von 2-Neopentyl-1,1-bis(trimethylsiloxy)-1-silaethen (4)



Da 4 spektroskopisch nicht nachweisbar ist, wird der Reaktionsweg nach Schema 2 experimentell abgesichert:

- * Das α -Lithioaddukt 3 reagiert mit Trimethylsilyltriflat zum α -C-Substitutionsprodukt 5^[13]; daneben entsteht zusätzlich das *E/Z*-isomere 1,3-Disilacyclobutan 7; ihre relativen Anteile an der Produktmischung betragen 71:29.
- * Das Silaethen 4 addiert sich an Methoxytrimethylsilan^[14] als polarem Si=C-Fängerreagenz in 80prozent. Ausbeute unter Bildung von 6.
- * In Abwesenheit weiterer Reaktionspartner cyclodimerisiert 4 in das *E/Z*-isomere Disilacyclobutan 7. Gaschromatographische Untersuchungen belegen ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 94:6^[15]. 7 wird durch Sublimation aus dem Reaktionsrückstand als weißer, wachsartiger Feststoff (Schmp. 185°C) isoliert. Obwohl eine Trennung der beiden Stereoisomeren nicht möglich ist, läßt sich *E*-7 NMR-spektroskopisch vollständig charakterisieren; das *Z*-Isomere zeigt eine zu *E*-7 vergleichbare Fragmentierung im Massenspektrometer (GC/MS-Analyse).

Die Bildung von Cycloadditionsverbindungen aus 4 und Reaktionspartnern mit aktivierten CC-Doppel- und Dreifachbindungen oder Dienen gilt als „chemischer Nachweis“ für das intermediäre Auftreten des Silaethens^[17]. Im vorliegenden Fall wird in allen derartigen Umsetzungen konkurrierend zur Adduktbildung die Si=C-Dimerisierungsreaktion zu 7 nachgewiesen, die aber – im Vergleich zu Cycloadditionen – eine höhere Aktivierungsenergie benötigt^[18]. Deshalb sollten sich die Cycloadditionsreaktionen durch Variation der Reaktionsbedingungen optimieren lassen: Durch einen hohen Überschuß an Reaktionspartnern und milde Reaktionsbedingungen müßte die Disilacyclobutanbildung aus 4 weitgehend ausbleiben.

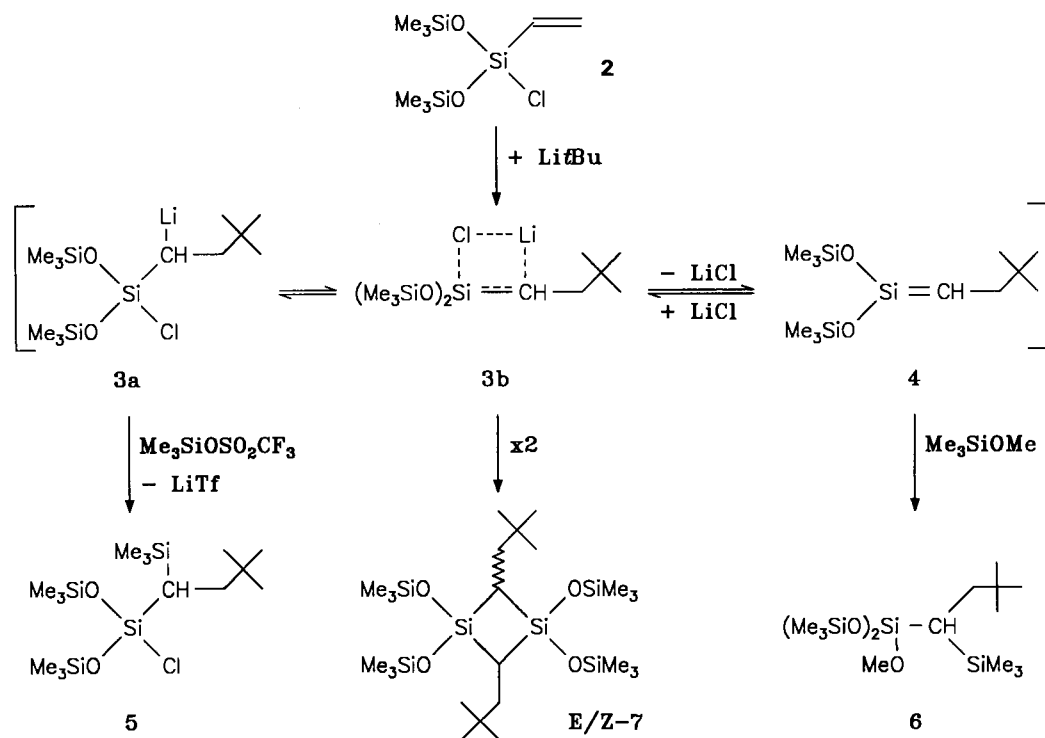
Dieses Konzept konnte in nachfolgend beschriebenen Reaktionen bestätigt werden: Dabei sind die in guten Ausbeuten verlaufenden [4 + 2]-Cycloadditionen von 1 mit Anthracenen^[3,19], mit den nur wenig dienaktiven Furanen^[20] und mit Naphthalin^[21] mit den vergleichbaren Umsetzungen des Silaethens 4 in Beziehung zu setzen.

Die GC/MS-analytische Untersuchung der Reaktionslösung der Umsetzung 2/Li^tBu/Anthracen^[22] belegt die Bildung von Disilacyclobutan *E/Z*-7 und dem [4 + 2]-Cy-

clodimerisierten Silaethens 4. Gaschromatographische Untersuchungen belegen ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 94:6^[15]. 7 wird durch Sublimation aus dem Reaktionsrückstand als weißer, wachsartiger Feststoff (Schmp. 185°C) isoliert. Obwohl eine Trennung der beiden Stereoisomeren nicht möglich ist, läßt sich *E*-7 NMR-spektroskopisch vollständig charakterisieren; das *Z*-Isomere zeigt eine zu *E*-7 vergleichbare Fragmentierung im Massenspektrometer (GC/MS-Analyse).

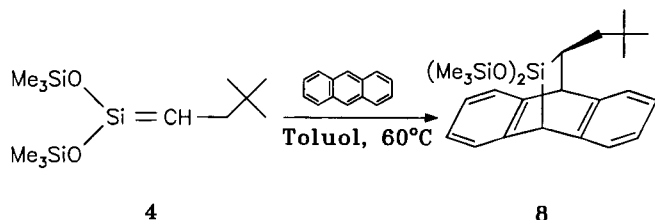
Die GC/MS-analytische Untersuchung der Reaktionslösung der Umsetzung 2/Li^tBu/Anthracen^[22] belegt die Bildung von Disilacyclobutan *E/Z*-7 und dem [4 + 2]-Cy-

Schema 2. Nachweisreaktionen für α -Lithioaddukt 3 und Silaethen 4



cloaddukt **8** im Verhältnis 83:17. Nach Sublimation von überschüssigem Anthracen und von **7** wird **8** mit 12% Ausbeute als hochviskose, farblose Flüssigkeit isoliert (Schema 3).

Schema 3. Cycloadditionsreaktion von **4** mit Anthracen

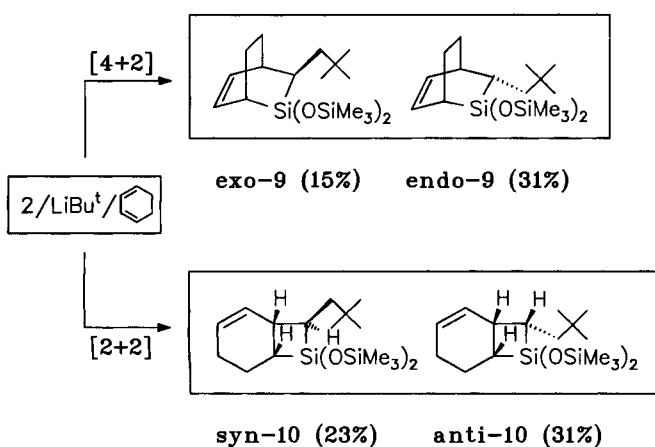


Die Umsetzungen von **4** mit Furanen und mit Naphthalin führen zu Produktgemischen, deren Komponenten weder isoliert, noch detailliert charakterisiert wurden; GC/MS-analytisch lassen sich keine Cycloadditionsverbindungen nachweisen.

1,3-Cyclohexadien^[21,23], 1,3-Cycloheptadien^[16] und Styrol^[24] haben sich in Umsetzungen mit **1** als Reagenzien erwiesen, die mit diesem Silaethen konkurrierend der [4 + 2]- und [2 + 2]-Cycloaddition unterliegen. Dabei erfolgt zumindest die Silacyclobutanbildung mehrstufig über zwitterionische Zwischenstufen^[25].

Die Reaktion von **4** mit 1,3-Cyclohexadien erfolgt nahe Raumtemperatur^[27] unter Bildung von vier isomeren Cycloaddukten; ihre relativen Anteile an der Produktmischung werden GC/MS-analytisch und NMR-spektroskopisch^[28] zu 15:31:23:31 ermittelt und den [4 + 2]- und [2 + 2]-Stereoisomerenpaaren *exo-9/endo-9* und *syn-10/anti-10* zugeordnet (Schema 4). Das [2 + 2]/[4 + 2]-Produkt-Verhältnis beträgt 54:46 und verändert sich bei Tageslicht und Raumtemperatur über einen Zeitraum von 4 Monaten praktisch nicht (52:48)^[29].

Schema 4. Cycloadditionsreaktionen von **4** mit 1,3-Cyclohexadien

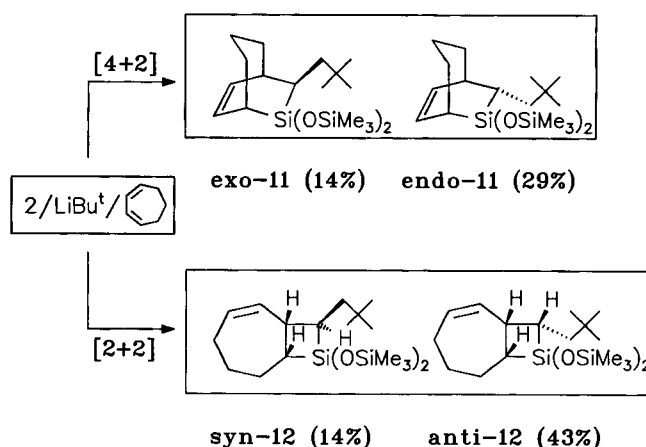


Das Isomerenpaar **9** ist durch Destillation als viskose, farblose Flüssigkeit ($77^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar; 42% Ausbeute) von den *syn/anti*-isomeren [2 + 2]-Cycloaddukten **10** (38%)

trennbar; letztere sublimieren als weiße, wachsartige Feststoffe bei $160^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar.

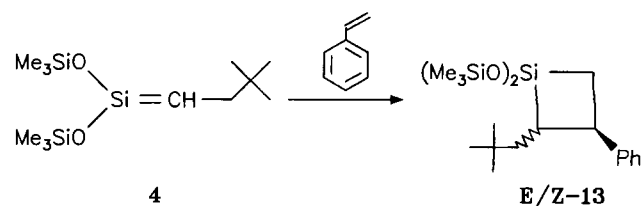
Auch die Reaktion zwischen **4** und 1,3-Cycloheptadien führt zur konkurrierenden Bildung von Diels-Alder- und Monosilacyclobutan-derivaten (Schema 5). Die beiden *exo/endo*- und *syn/anti*-Stereoisomerenpaare **11** und **12** fallen mit insgesamt 56% Ausbeute an, eine destillative oder gaschromatographische Trennung der Mischung gelingt in diesem Fall wegen vergleichbarer Retentionszeiten der Verbindungen im Gaschromatogramm nicht. Durch Spektrenvergleich mit Datensätzen authentischer Proben einer vergleichbaren Produktpalette von Silaethen **1** ergibt sich das Isomerenverhältnis zu 14:29:14:43^[28–31].

Schema 5. Cycloadditionsreaktionen von **4** mit 1,3-Cycloheptadien



Zur präparativ einfachen Synthese C-3-organosubstituierter Monosilacyclobutane eignet sich – ausgehend von Silaethen **1** – die Umsetzung mit Styrol. In dieser Reaktion konkurrieren zwar die Diels-Alder- und die [2 + 2]-Cycloaddition untereinander, doch wird die Monosilacyclobutanbildung durch den Einsatz elektronisch wirksamer Substituenten in *para*-Stellung zur Styrol-Vinylgruppe zur alleinigen Reaktionsfolge^[24]. Deshalb ist es umso überraschender, daß die Umsetzung von **4** mit einer doppelt molaren Menge Styrol mit 60% Ausbeute ausschließlich zu den [2 + 2]-Addukten *E/Z-13* führt (Schema 6). Das GC/MS-analytisch- und NMR-spektroskopisch ermittelte *E/Z*-Verhältnis des destillativ nicht trennbaren Stereoisomerenpaares beträgt 58:42^[32].

Schema 6. Cycloadditionsreaktion von **4** mit Styrol

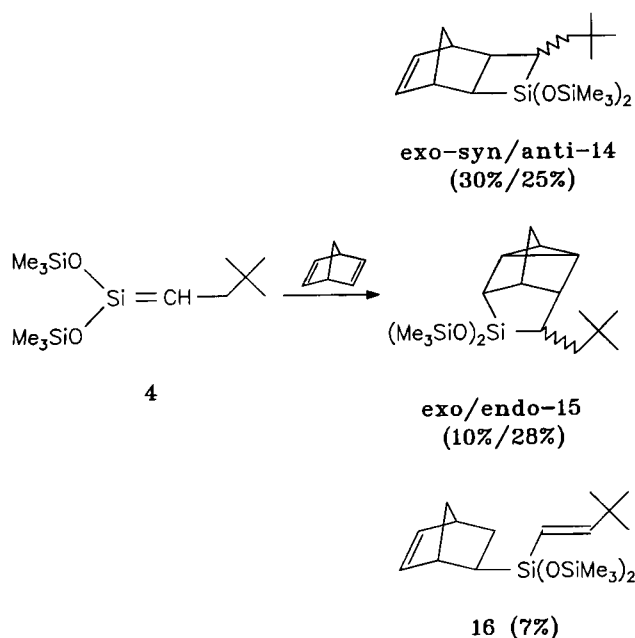


2,5-Norbornadien zeigt als nicht-konjugiertes Dien gegenüber Silaethenen mehrere alternative Reaktionsmöglich-

keiten. Dabei wird die Produktbildung vornehmlich durch die Elektrophilie des Silaethen-Siliciumatoms bestimmt: Während vergleichsweise unpolare Derivate ausschließlich der Homo-Diels-Alder-Reaktion ($[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition) unterliegen^[4,13], resultieren mit **1** bevorzugt $[2 + 2]$ -Cycloadditionsverbindungen, die δ -Cyclan-Derivate entstehen in geringem Anteil^[33].

In erwarteter Übereinstimmung zur Reaktivität von **1** werden aus der Reaktionsmischung **2/LitBu/2,5-Norbornadien** sechs nicht auftrennbare Reaktionsprodukte mit insgesamt 53% Ausbeute isoliert. Diese Mischung setzt sich aus den $[2 + 2]$ - und $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddukten **14**^[34] und **15**, dem Produkt der En-Reaktion (**16**) und Disilacyclobutan **7** zusammen (Schema 7).

Schema 7. Cycloadditionsreaktionen von **4** mit 2,5-Norbornadien



Aus Schema 7 geht hervor, daß auch Silaethen **4** die $[2 + 2]$ - gegenüber der $[2 + 2 + 2]$ -Addition (55% **14**, 38% **15**, 7% **16**) bevorzugt. Die Isomerenverteilung und Zuordnung erfolgt mit Hilfe konstitutionssichernder Signale im ¹³C-NMR-Spektrum der Produkte^[35]: **14** zeigt je drei charakteristische CH-Resonanzlinien zwischen $\delta = 40$ und 45 ^[33], **15** wird durch die Resonanzsignale für den Cyclopropanring [$\delta = 15.96$, 13.47 und 10.96 (*exo-15*); 11.81 , 10.44 und 10.37 (*endo-15*)] charakterisiert^[4,33]; für das En-Produkt **16** werden die Resonanzen der $\text{CH}=\text{CH}t\text{Bu}$ -Gruppierung bei $\delta = 131.50$, 128.83 , 31.28 und 29.76 und diejenigen für die $\text{HC}=\text{CH}$ -Brücke im bicyclischen Rest bei 138.95 und 134.75 registriert^[33].

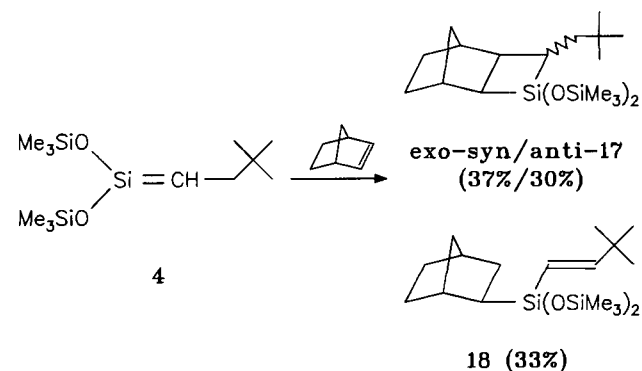
Quadricyclan gilt gegenüber Elektronen-defizitären Dienophilen als effizientes Fängerreagenz; sein „sterisches Profil“ ist demjenigen von 2,5-Norbornadien sehr ähnlich, doch sind andere Grenzorbitale an den Cycloadditionen beteiligt^[36]. Deshalb resultiert ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. Während **4** mit 2,5-Norbornadien auch der $[2\pi + 2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition (konzertierter Sechs-Elek-

tronen-Übergangszustand) unter Bildung von **15** unterliegt, addiert sich Quadricyclan an dieses Silaethen nach dem „Prinzip der maximalen Überlappung“ in einer $[2\sigma + 2\sigma + 2\pi]$ -Reaktion: Aus der Reaktionsmischung werden die beiden *exo-syn/exo-anti*- $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddukte **14**^[34] mit 28% Ausbeute isoliert, das Isomerenverhältnis beträgt 55:45. Dieses Ergebnis charakterisiert **4** nachdrücklich als „elektronenarmes Silaethen“, da auch **1**^[33] und *tert*-Butoxy-substituierte Silaethene mit Quadricyclan zu Monosilacyclobutanen reagieren^[34], nicht aber Diorgano-substituierte Derivate wie $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2t\text{Bu}$ ^[22] oder $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2t\text{Bu}$ ^[4].

Dieser Befund wird durch die Addition von **4** an 2-Norbornen (gespannte C=C-Doppelbindung) untermauert: Vergleichbar zu Silaethen **1**^[33] reagiert es mit 34% Ausbeute zu den $[2 + 2]$ -Cycloaddukten *exo-syn/exo-anti-17*^[34] sowie zum En-Produkt **18** (relatives Verhältnis 37:30:33); zusätzlich wird das Disilacyclobutan **7** (15%) isoliert (Schema 8).

Die NMR-spektroskopische Identifizierung von **17** erfolgt durch einen Vergleich mit den Verschiebungswerten von **14**, für **18** sind vor allem die ¹³C-NMR-Resonanzsignale für die $\text{CH}=\text{CH}t\text{Bu}$ -Gruppierung ($\delta = 159.61$ und 119.14) sowie der charakteristische Datensatz für das Norbornan-Gerüst konstitutionssichernd.

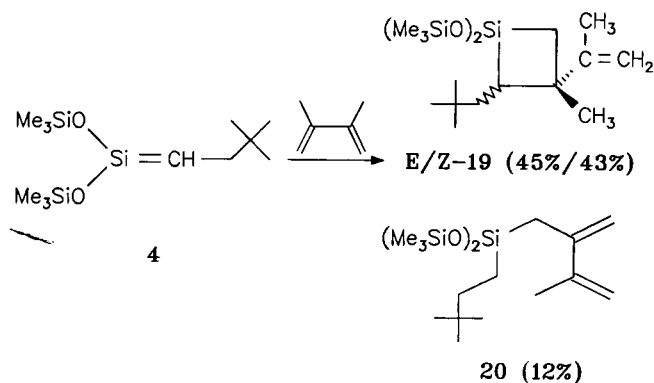
Schema 8. Cycloadditionsreaktionen von **4** mit 2-Norbornen



Butadiene reagieren mit Silaethen **1** in guten Ausbeuten zu Dichlorsilicium-funktionellen Monosilacyclobutanen^[6]. Damit wird diese SiC-Vierling-Verbindungsklasse in einem einstufigen Syntheseschritt präparativ sehr einfach zugänglich.

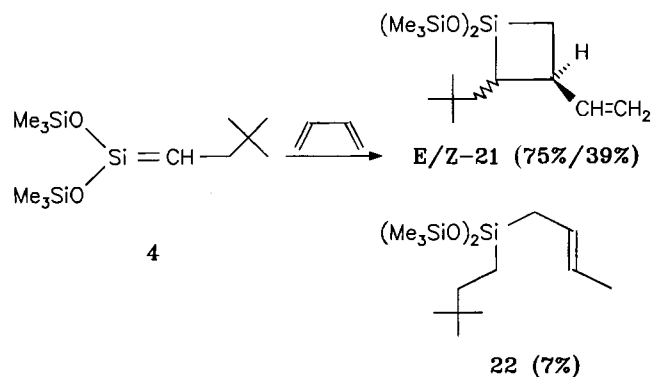
Die Regio- und Stereochemie der Produkte wird sowohl vom Substitutionsmuster am Silaethen-Siliciumatom als auch vom Dien bestimmt. So zeichnet sich das stark elektrophile Silaethen **1** im Gegensatz zu den Diorgano-Verbindungen durch regiospezifische $[2 + 2]$ -Cycloaddition aus. In den *E/Z*-stereoisomeren Monosilacyclobutanen ist das ursprüngliche Silaethen-Siliciumatom an einen terminalen Kohlenstoff des ehemaligen Diensystems angebunden^[6].

4 reagiert mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter Bildung der beiden destillativ nicht auftrennbaren *E/Z*-isomeren $[2 + 2]$ -Cycloaddukte **19** und der En-Verbindung **20** (Gesamtausbeute 60%; Isomerenverhältnis 45:43:12; Schema 9). In Konkurrenz zur Cycloaddition dimerisiert **4** zum Disilacyclobutan **7** (14%).

Schema 9. Cycloadditionsreaktionen von **4** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung von **19** und **20** erfolgt im Gemisch und wieder durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben von **1**; diese wurden durch zweidimensionale H,H-korrelierte NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Datensätze einzelnen Stereoisomeren zugeordnet^[6].

Aufgrund der im Vergleich zu 2,3-Dimethyl-1,3-butadien geringeren Elektronendichte im Diensystem des 1,3-Butadiens verringert sich die Ausbeute an Cycloaddukten in der Umsetzung mit **4** auf 42%; 15% des eingesetzten Vinylchlorosilans **2** werden zurückerhalten. Als Reaktionsprodukte werden die *E/Z*-Isomeren **21** und Verbindung **22** (Verhältnis 75:39:7) isoliert (Schema 10)^[37].

Schema 10. Cycloadditionsreaktionen von **4** mit 1,3-Butadien

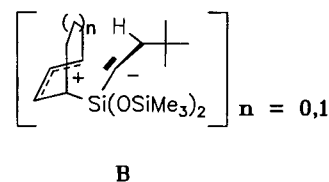
Diskussion

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Addition von *Li*tBu an das Chlorvinylsilan **2** zum α -Lithioaddukt **3a** als Primärprodukt führt. Durch intramolekulare 1,2-LiCl-Eliminierung bildet sich Silaethen **4**, wobei auch Si=C/LiCl-Addukte des Typs **3b** als Silaethenvorstufen in Betracht gezogen werden können (Schema 2). Auf dem Reaktionspfad $\mathbf{3a} \rightleftharpoons \mathbf{3b} \rightleftharpoons \mathbf{4} + \text{LiCl}$ erfolgt die Wechselwirkung mit weiteren Reaktionspartnern substratabhängig. Deshalb werden sowohl Organolithium-typische (z. B. mit Me_3SiTi), aber auch Silaethen-typische (z. B. mit Me_3SiOMe) Reaktionen nachgewiesen. Konsequenterweise sollten sich auch die Cy-

cloadditionsreaktionen an diesem Reaktionspfad orientieren. Alle diesbezüglichen Befunde sind ohne Zusatzannahmen mit der intermediären Bildung von **4** in Einklang, so daß es gerechtfertigt erscheint, für Cycloadditionsreaktionen nur diese Zwischenstufe zu betrachten. Unter der Voraussetzung, daß **4** ($\mathbf{a} \leftrightarrow \mathbf{b}$; Schema 1) die für Cycloadditionsreaktionen relevante Zwischenstufe ist, wird eine Detailbetrachtung der reaktiven Eigenschaften dieses Silaethens möglich.

Silaethen **4** weist eine dem Silaethen **1** vergleichbar ausgeprägte [2 + 2]-Cycloadditionsfähigkeit auf. Damit unterscheiden sich diese beiden Verbindungen charakteristisch vom Reaktionsverhalten Diorgano-substituierter Neopentylsilaethene $\text{R}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{tBu}$ ($\text{R} = \text{Me}^{[2]}$, $\text{Ph}^{[4]}$, $\text{tBu}^{[5]}$).

Dieses [2 + 2]-Cycloadditionspotential beruht auf der generell hohen Si=C-Bindungspolarität in Silaethenen, die durch sterisch und elektronisch bedingte Substituenteneinflüsse auf das Si=C-Gerüst noch zusätzlich verstärkt wird^[38,39]. Chlor- und Trimethylsilyloxyreste am Silaethen-Si-Atom erhöhen als π -Donoren^[40] die Polarität der Si=C-Bindung im Vergleich zum Grundgerüst $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$. Das Ausmaß der Polarität im Silaethen bestimmt somit wesentlich den Verlauf der Cycloaddition; dies wird durch die Formelbilder **4a** und **4b** für Silaethen **4** in Schema 1 verdeutlicht und zeigt sich experimentell insbesondere in den Reaktionen von **4** mit 1,3-Cyclohexadien und 1,3-Cycloheptadien. Die [2 + 2]-Cycloaddition (aus Grenzform **4b**) verläuft dabei offensichtlich über einen Mehrstufenmechanismus und schließt einen polaren Übergangszustand **B** der Cycloaddition ein; dieser wird durch den induktiven Effekt der Me_3SiO -Gruppen am Si-Atom leicht begünstigt.



Das allylische Carbokation wird durch die konjugierte CC-Doppelbindung in β -Position zum Si-Atom (Si- β -Effekt), das Carbanion durch den induktiven Einfluß des $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}$ -Restes (Si- α -Effekt) stabilisiert. Der Reaktionsverlauf wird zusätzlich von sterischen und thermodynamischen Faktoren beeinflusst. In Übereinstimmung zu den Cycloaddukten von **1** sind die *exo*-Diels-Alder-Produkte **9** und **11** weniger stabil als die *endo*-Isomeren. Dies wird durch sterische Wechselwirkungen der Neopentylgruppe mit dem bicyclischen Ringsystem erklärt, die zu Gerüstverzerrungen und damit zu einer Destabilisierung des Bicyclus führen. In den [2 + 2]-Addukten bewirken die Wechselwirkungen zwischen der Neopentylgruppe und dem annellierten Ringsystem eine Destabilisierung des gespannten Silacyclobutanrings^[21,23,31,32,41], deren Ausmaß ist für die *syn*-Derivate größer als für die *anti*-Stereoisomeren.

Auch für die in guten Ausbeuten verlaufende Bildung von Silacyclobutenen aus **4** und Diorgano-substituierten Acetylenen^[42] oder dessen [2 + 2]-Additionen an Vinylether^[43]

zeichnet der induktive Effekt der Me_3SiO -Substituenten am Silaethen-Siliciumatom verantwortlich.

Wird die Elektrophilie der $\text{Si}=\text{C}$ -Verbindungen durch den Einbau von Organo-Resten am Silicium- oder von π -Akzeptor-Gruppen (SiMe_3 oder Phenyl) am α -Kohlenstoffatom der $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung reduziert, verringert sich die Bereitschaft zu [2 + 2]-Cycloadditionsreaktionen deutlich, oder sie bleiben ganz aus. Dies wird durch die Ergebnisse unserer Untersuchungen mit Diorgano-Silaethenen $\text{R}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2-t\text{Bu}$ oder mit Verbindungen $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2t\text{Bu}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ ^[13], $\text{R} = \text{Ph}$ ^[44]) belegt.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen, daß 2-Neopentyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)-1-silaethen (**4**) sehr weitgehend als Syntheseäquivalent für 1,1-Dichlor-2-neopentyl-1-silaethen (**1**) zur Darstellung Silicium-bis(trimethylsilyloxy)substituierter Produkte verwendet werden kann.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Fa. Dow Corning Limited (Barry/Midland)*.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in trockenen, entgasten Lösungsmitteln und unter Stickstoff durchgeführt. — MS: Die Registrierung erfolgte — auch zur Absicherung der gaschromatographischen Untersuchungen zur Ermittlung der Anzahl und relativen Verhältnisse isomerer Reaktionsprodukte — mit Hilfe der GC/MS-Analysetechnik. — NMR: CDCl_3 oder C_6D_6 als Lösungsmittel und interne Standards (^{29}Si : TMS), Zuordnung der ^{13}C -NMR-Resonanzsignale mit DEPT-Meßverfahren (^1H -entkoppelt). — Kopplungskonstanten J in Hz. — Alle verwendeten Geräte sind beschrieben^[45]. — Elementaranalysen: Anorganisch-chemisches Institut der TU München^[46]. — *LitBu* (1.7 M Lösung in *n*-Pentan), *LiMe* (1.6 M Lösung in Diethylether), Trichlorvinylsilan, Hexamethyldisiloxan, Methoxytrimethylsilan und Trimethylsilyltriflat sind, ebenso wie die eingesetzten Silaethen-Cycloadditionspartner, im Handel erhältlich.

Chlorbis(trimethylsilyloxy)vinylsilan (2): In einem 2000-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, 1000-ml-Tropftrichter und Magnetrührer werden 200 mmol (32.30 g) Trichlorvinylsilan in 300 ml THF vorgelegt. Dazu werden innerhalb von 3 h bei 0 °C langsam 400 mmol LiOSiMe_3 (in 250 ml Diethylether)^[10] getropft. Nach Erwärmung der Reaktionsmischung auf Raumtemp. werden Tetramethylsilan, Diethylether und THF abdestilliert. Der Rückstand wird in 300 ml *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung 8 h unter Rückfluß erhitzt; dabei erfolgt LiCl -Abspaltung. Der Niederschlag wird über eine D4-Schutzgasfritte abgetrennt und die Lösung destillativ aufgearbeitet. **2** wird mit 64% Ausb. (34.43 g, 128 mmol) bei 24 °C (10^{-2} mbar) als farblose Flüssigkeit isoliert. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.05$ [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 5.84 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 135.37$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.65 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.47 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 12.71$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -56.95 (Si). — MS (70 eV), m/z (%): 253 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 233 (59) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]. — $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{ClO}_2\text{Si}_3$ (269.0): ber. C 35.73, H 7.87, Cl 13.18, Si 31.33; gef. C 35.99, H 7.89, Cl 12.69, Si 31.63.

*Arbeitsvorschrift zur Durchführung von Reaktionen mit α -Lithioaddukt **3** und Silaethen **4***: Da die Reaktionen von **3** und **4** mit geeigneten Partnern unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, wird eine allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben. Detaillierte Reaktionsbedingungen sind Tab. 1 zu entnehmen. — In einem 250-ml-Dreihalskolben mit 50-ml-Tropftrichter, Rück-

flußkühler und Magnetrührer wird Vinylchlorosilan **2** mit der zweibis dreifach-molaren Menge an Fängerreagens in 100 ml *n*-Pentan eingewogen. Die Lösung wird auf -78 °C abgekühlt und eine äquimolare Menge *LitBu* unter ständigem Rühren vorsichtig zugetropft. Die Reaktionsmischung wird ca. 1 h bei dieser Temp. gehalten, anschließend langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 16 h gerührt. Dabei erfolgt die LiCl -Eliminierung je nach eingesetztem Reaktionspartner zwischen 0 °C und Raumtemp. Der Niederschlag wird über eine D4-Schutzgasfritte abgetrennt, das Lösungsmittel vom Filtrat abkondensiert und der Rückstand am Ölpumpenvakuum destilliert. Zur Umsetzung von **2/LitBu** mit $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ erfolgt die Zugabe des Fängerreagens erst bei 0 °C. Die Addition von **4** an Anthracen wird in Toluol als Lösungsmittel und bei einer Ölbadtemperatur von 60 °C durchgeführt.

1-Chlor-4,4-dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)-2-(trimethylsilyl)-1-silapentan (5) ist aus der Reaktionsmischung **2/LitBu/Me₃SiTf** nicht rein isolierbar, sondern durch 7 verunreinigt (Verhältnis 71:29 nach gaschromatographischen Untersuchungen). Dennoch ist Verbindung **5** GC/MS-analytisch und durch Spektrensubtraktion auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch zweifelsfrei charakterisierbar. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 36.82$ (C-3), 31.76 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.76 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 11.46 (C-2), 1.95 [$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.26 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. — MS (70 eV), m/z (%): 383 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 363 (18) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 254 (9), 233 (33), 219 (3).

1-Methoxy-4,4-dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyloxy)-2-(trimethylsilyl)-1-silapentan (6): ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.01$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.13 [s, 18H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], 0.88 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.25 (dd, 1H, $^2J = 13.98$, $^3J = 2.64$, 2-H), 1.55 (dd, 2H, $^2J = 13.98$, $^3J = 6.15$, 3-H), 3.43 (s, 3H, OCH_3). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 49.87$ (C-2), 37.26 (C-3), 31.70 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.52 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 6.82 (OCH_3), 2.04 [$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], -0.30 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.09$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.81 [$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$], -56.95 (Si). — MS (70 eV), m/z (%): 379 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 337 (34) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 291 (3), 233 (18), 207 (18). — $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Si}_4$ (394.8): ber. C 48.67, H 10.72, Si 28.45; gef. C 48.59, H 10.98, Si 28.70.

(E/Z)-2,4-Dineopentyl-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyloxy)-1,3-disilacyclobutan (E/Z-7)

E-7: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.09$ [s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.79 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 0.89 (m, 2H, SiCH), 1.33 (m, 2H, CH_2tBu), 1.40 (m, 2H, CH_2tBu). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 38.19$ (C-5), 31.76 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.04 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 23.21 (C-2), 1.97 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.12$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -14.69 (Si). — MS (70 eV), m/z (%): 565 (26) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 523 (100) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 435 (5), 291 (3), 233 (6), 207 (7).

Z-7: Da die Anteile von *Z-7* und der *E/Z*-Stereoisomerenmischung gering sind (*E/Z* = 96:4), wird dieses nur durch seine charakteristische Fragmentierung im Massenpektrum identifiziert. — MS (70 eV), m/z (%): 565 (23) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 523 (100) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 435 (7), 291 (3), 233 (10), 207 (6). — $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{Si}_6$ (581.3): ber. C 49.59, H 10.41, Si 28.99; gef. C 49.39, H 10.35, Si 29.04.

9,10-Dihydro-12-neopentyl-11,11-bis(trimethylsilyloxy)-9,10-(1-silaethano)anthracen (8): ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.23$ [s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.94 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.65 (m, 2H), 3.85 (s, 1H), 4.78 (s, 1H), 6.85–7.08 (m, 8H, CH arom.). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 142.13$, 140.00, 139.85, 139.01 (C_q arom.), 126.09, 125.54, 125.44, 125.35, 125.24, 124.82, 124.80, 124.62, 124.58 (CH arom.), 54.10 (C-10), 43.98 (CH_2), 43.75 (C-9), 31.27 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 29.78 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 23.11 (CH), 2.12 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -7.43$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -35.18 (Si). — MS (70 eV), m/z (%): 453 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 275 (18), 233 (100), 178 (13). — $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Si}_3$ (468.9): ber. C 66.61, H 8.60, Si 17.97; gef. C 66.23, H 8.58, Si 18.03.

Tab. 1. Synthesen von Additionsverbindungen von Silaethen **4**; dieses wird aus äquimolaren Mischungen von Chlorvinylsilan **2** und *Li*tBu erzeugt

2 [g/mmol]	<i>Li</i> tBu [ml/mmol]	Reak. partner [g/mmol]	Reak. temp. [°C]	Produkte	Sdp./Smp. [°C/10 ⁻² mbar]	Ausbeute [g/mmol/%]
1.93/6.82	4.01/6.82	Me ₃ SiOSO ₂ CF ₃ 3.03/13.63	10-15	5	---	---/---/---
1.83/6.82	4.01/6.82	Me ₃ SiOMe 2.13/20.46	10-15	6	74	3.16/8.00/80
1.19/4.40	2.58/4.40	ohne Fänger ---/---	10-15	7	Smp. 185	1.45/2.50/57
2.06/8.40	4.94/8.40	Anthracen 2.99/16.80	18-22	8	154	0.49/1.45/12
2.74/10.18	5.99/10.18	1,3-Cyclohexadien 1.63/20.36	15-20	9 10	77 Smp. 160	1.58/4.27/42 1.43/3.86/32
2.34/8.70	5.12/8.70	1,3-Cycloheptadien 1.64/17.40	15-20	11, 12	76	1.87/4.87/56
2.18/8.10	4.76/8.10	Styrol 2.53/24.30	18-20	13	100	2.08/5.26/49
2.73/10.15	5.97/10.15	2,5-Norbornadien 2.80/30.45	15-20	14, 15, 16	170	2.08/5.43/53
2.71/10.08	5.93/10.08	Quadricyclan 1.86/20.15	15-20	14	170	1.07/2.79/28
2.77/10.29	6.05/10.29	2-Norbornen 3.00/31.86	15-20	17, 18	120	1.35/3.51/34
2.35/8.73	5.14/8.73	2,3-Dimethyl-1,3-butadien 2.15/26.19	17-20	19, 20	150	1.95/5.23/60
2.76/10.26	6.04/10.26	1,3-Butadien 1.66/30.78	17-20	21, 22	90	1.47/4.26/42

exo/endo-3-Neopentyl-2,2-bis(trimethylsiloxy)-2-silabicyclo[2.2.2]oct-5-en (9)

exo-9: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.09 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.92 [s, 9H, C(CH₃)₃], 6.05–6.08 (m, 2H, CH olefin.)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 132.18 (C-5), 131.75 (C-6), 46.44 (CH₂tBu), 41.72 (C-4), 32.66 [C(CH₃)₃], 30.29 [C(CH₃)₃], 28.12 (C-3), 26.09 (C-1), 25.05 (C-7), 23.67 (C-8), 1.88 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 4.00 [Si(CH₃)₃], –26.92 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 355 (21) [M⁺ – CH₃], 313 (8) [M⁺ – tBu], 281 (7) [M⁺ – OSiMe₃], 257 (4), 233 (100), 207 (55).

endo-9: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.11 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.87 [s, 9H, C(CH₃)₃], 6.05–6.08 (m, 2H, CH olefin.)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 134.41 (C-5), 132.52 (C-6), 43.63 (CH₂tBu), 40.72 (C-4), 31.08 [C(CH₃)₃], 29.61 [C(CH₃)₃], 27.29 (C-3), 24.61 (C-1), 21.88 (C-7), 21.74 (C-8), 1.88 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 2.00 [Si(CH₃)₃], –29.70 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 355 (11) [M⁺ – CH₃], 313 (9) [M⁺ – tBu], 281 (3) [M⁺ – OSiMe₃], 257 (7), 233 (100), 207 (55). – **9, 10**: C₁₈H₃₈O₂Si₃ (370.8): ber. C 58.31, H 10.33, Si 22.73; gef. C 58.10, H 10.23, Si 22.88.

syn/anti-8-Neopentyl-7,7-bis(trimethylsiloxy)-7-silabicyclo[4.2.0]oct-2-en (10)

syn-10: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.89 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.64–5.76 (m, 2H, CH olefin.)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 128.77 (C-2), 127.28 (C-3), 42.71 (CH₂tBu), 32.75 (C-1), 30.56 [C(CH₃)₃], 29.76 [C(CH₃)₃], 27.31 (C-8), 26.11 (C-6), 23.47 (C-4), 21.53 (C-5), 1.05 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 2.52 [Si(CH₃)₃], –39.61 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 281 (36) [M⁺ – OSiMe₃], 253 (13), 197 (10), 119 (100).

anti-10: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.06 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.92 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.64–5.76 (m, 2H, CH olefin.)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 128.80 (C-2), 126.98 (C-3), 45.90 (CH₂tBu), 32.33 (C-1), 30.01 [C(CH₃)₃], 29.78 [C(CH₃)₃], 27.29 (C-8), 25.81 (C-6), 24.75 (C-4), 21.87 (C-5), 2.07 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 1.99 [Si(CH₃)₃], –40.01 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 281 (60) [M⁺ – OSiMe₃], 253 (11), 197 (12), 119 (100). – Elementaranalyse zusammen mit **9**.

exo/endo-7-Neopentyl-6,6-bis(trimethylsiloxy)-6-silabicyclo[3.2.2]non-8-en (11)

exo-11: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.12 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.91 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.50–6.14 (m, 2H, CH olefin.)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 139.09, 132.89 (CH olefin.), 41.56, 28.04, 25.19 (CH), 44.25, 26.29, 25.69, 24.59 (CH₂), 30.86 [C(CH₃)₃], 29.95 [C(CH₃)₃], 1.87 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –0.26 [Si(CH₃)₃], –38.04 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 369 (41) [M⁺ – CH₃], 327 (23), 313 (3), 295 (4) [M⁺ – OSiMe₃], 233 (100), 207 (79).

endo-11: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.11 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.91 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.50–6.14 (m, 2H, CH olefin.)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.11, 134.61 (CH olefin.), 41.44, 26.73, 22.34 (CH), 42.14, 26.91, 26.47, 25.99 (CH₂), 31.55 [C(CH₃)₃], 30.03 [C(CH₃)₃], 2.16 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 7.48 [Si(CH₃)₃], –40.95 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 369 (35) [M⁺ – CH₃], 327 (20), 295 (7) [M⁺ – OSiMe₃], 233 (100), 207 (65). – **11, 12**: C₁₉H₄₀O₂Si₃ (384.8): ber. C 59.31, H 10.48, Si 21.89; gef. C 59.22, H 10.39, Si 22.01.

syn/anti-9-Neopentyl-8,8-bis(trimethylsiloxy)-8-silabicyclo[5.2.0]non-2-en (12)

syn-12: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.13 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.95 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.50–6.14 [m, 2H, CH olefin.]^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 129.69, 127.50 (CH olefin.), 35.18, 33.67, 28.83 (CH), 41.63, 27.33, 26.95, 23.95 (CH₂), 31.53 [C(CH₃)₃], 29.19 [C(CH₃)₃], 1.38 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 1.42 [Si(CH₃)₃], –38.04 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 369 (26) [M⁺ – CH₃], 327 (19), 313 (7), 233 (100), 207 (77).

anti-12: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.17 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.95 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.50–6.14 (m, 2H, CH olefin.)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 133.82, 125.52 (CH olefin.), 41.51, 38.58, 36.62 (CH), 42.15, 27.31, 27.06, 24.28 (CH₂), 30.67 [C(CH₃)₃], 29.85 [C(CH₃)₃], 2.35 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –0.26 [Si(CH₃)₃], –40.95 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 369 (63) [M⁺ – CH₃], 327 (23), 295 (8) [M⁺ – OSiMe₃], 233 (100), 207 (56). – Elementaranalyse zusammen mit **11**.

E/Z-2-Neopentyl-3-phenyl-1,1-bis(trimethylsiloxy)silacyclobutan (**13**)

E-13: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.10 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.83 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.0–2.0 (m, nicht separierbar), 7.22–7.24 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 147.81 (C_q arom.), 128.29, 126.56 (je 2 CH arom.), 125.60 (CH arom.), 45.01 (C-5), 43.72 (C-4), 43.27 (C-2), 39.14 (C-3), 30.45 [C(CH₃)₃], 29.69 [C(CH₃)₃], 2.03 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –1.63 [Si(CH₃)₃], –36.77 (Si). – MS (70 eV) *m/z* (%): 394 (3) [M⁺], 337 (5) [M⁺ – *t*Bu], 283 (39), 233 (100), 205 (35).

Z-13: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.11 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.85 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.0–2.0 (m, nicht separierbar), 7.22–7.24 (m, 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 145.06 (C_q arom.), 128.56, 127.71 (je 2 CH arom.), 125.41 (CH arom.), 45.03 (C-5), 40.29 (C-4), 39.72 (C-2), 35.42 (C-3), 30.94 [C(CH₃)₃], 29.83 [C(CH₃)₃], 2.05 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 8.68 [Si(CH₃)₃], –40.58 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 394 (4) [M⁺], 337 (4) [M⁺ – *t*Bu], 283 (37), 267 (6), 233 (100), 205 (41). – C₂₀H₂₈O₂Si₃ (394.8): ber. C 60.85, H 9.70, Si 21.35; gef. C 60.71, H 9.68, Si 21.42.

exo-syn/exo-anti-4-Neopentyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)-3-silatri-cyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en (**14**)

exo-syn-14: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.07 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.86 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.15–1.36 (m, 2H, CH₂*t*Bu), 5.24–5.66 (m, 1H, 8-H), 5.91–6.29 (m, 1H, 7-H)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.09 (C-7), 133.71 (C-8), 48.99 (C-1), 46.68 (C-2), 44.28 (C-9), 42.44 (C-6), 41.97 (C-5), 36.01 (CH₂*t*Bu), 34.76 (C-4), 30.40 [C(CH₃)₃], 29.75 [C(CH₃)₃], 1.99 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 6.34 [Si(CH₃)₃], –44.78 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 367 (23) [M⁺ – CH₃], 289 (100), 247 (7), 221 (25), 207 (90).

exo-anti-14: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.84 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.15–1.36 (m, 2H, CH₂*t*Bu), 5.24–5.66 (m, 1H, 8-H), 5.91–6.29 (m, 1H, 7-H)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 140.12 (C-7), 132.63 (C-8), 48.21 (C-1), 47.98 (C-2), 44.27 (C-9), 42.46 (C-6), 42.40 (C-5), 36.74 (CH₂*t*Bu), 35.01 (C-4), 31.31 [C(CH₃)₃], 29.64 [C(CH₃)₃], 2.36 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 7.37 [Si(CH₃)₃], –40.78 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 367 (23) [M⁺ – CH₃], 289 (100), 247 (7), 221 (25), 207 (90). – **14, 15, 16:** C₁₉H₃₈O₂Si₃ (382.8): ber. C 59.62, H 10.01, Si 22.01; gef. C 58.92, H 9.95, Si 22.23.

exo/endo-3-Neopentyl-2,2-bis(trimethylsiloxy)-2-silatetradicyclo[4.3.0^{1,6}.0^{4,9}.0^{5,7}]nonan (**15**)

exo-15: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.09 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 1.00 [s, 9H, C(CH₃)₃]^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.26 (C-9), 44.28 (CH₂*t*Bu), 36.55 (C-1), 33.92 (C-8), 31.96 (C-4), 31.16 [C(CH₃)₃], 29.54 [C(CH₃)₃], 28.89 (C-3), 15.96 (C-5), 13.47 (C-7), 10.96 (C-6), 1.90 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 8.01 [Si(CH₃)₃], –33.05

(Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 367 (31) [M⁺ – CH₃], 325 (100), 259 (30), 231 (9), 207 (93).

endo-15: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.09 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 1.00 [s, 9H, C(CH₃)₃]^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 50.50 (C-9), 41.70 (CH₂*t*Bu), 35.01 (C-1), 33.92 (C-8), 32.20 (C-4), 31.24 [C(CH₃)₃], 29.66 [C(CH₃)₃], 28.37 (C-3), 11.81 (C-5), 10.74 (C-7), 10.37 (C-6), 2.51 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 7.22 [Si(CH₃)₃], –39.50 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 367 (31) [M⁺ – CH₃], 325 (100), 259 (30), 231 (9), 207 (93). – Elementaranalyse zusammen mit **14** und **16**.

5-[4,4-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsiloxy)-1-silapent-2-enyl]bicyclo[2.2.1]hept-2-en (**16**)^[48]: ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.95 (C-2), 134.75 (C-3), 131.50 (C-3'), 128.83 (C-2'), 48.74 (C-4), 42.43 (C-1), 34.68 (C-7), 33.46 (C-5), 31.28 [C(CH₃)₃], 29.76 [C(CH₃)₃], 26.09 (C-6), 1.36 [Si(CH₃)₃]. – Elementaranalyse zusammen mit **14** und **15**.

exo-syn/exo-anti-4-Neopentyl-3,3-bis(trimethylsiloxy)-3-silatri-cyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan (**17**)

exo-syn-17: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.12 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.83 [s, 9H, C(CH₃)₃]^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 47.60 (C-6), 45.97 (C-1), 42.95 (C-2), 42.88 (C-9), 42.84 (C-5), 35.82 (C-8), 35.55 (CH₂*t*Bu), 31.45 (C-3), 30.84 [C(CH₃)₃], 29.69 [C(CH₃)₃], 28.19 (C-4), 2.01 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 7.25 [Si(CH₃)₃], –41.50 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 369 (83) [M⁺ – CH₃], 327 (37), 275 (9), 233 (64), 207 (100), 57 (14).

exo-anti-17: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.84 [s, 9H, C(CH₃)₃]^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 47.58 (C-6), 44.59 (C-1), 42.93 (C-2), 38.40 (C-9), 42.60 (C-5), 36.79 (C-8), 36.40 (CH₂*t*Bu), 31.72 (C-3), 30.48 [C(CH₃)₃], 29.67 [C(CH₃)₃], 29.37 (C-4), 1.68 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 8.00 [Si(CH₃)₃], –40.61 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 369 (64) [M⁺ – CH₃], 327 (39), 275 (7), 233 (59), 207 (100), 57 (31). – **17, 18:** C₁₉H₄₀O₂Si₃ (384.8): ber. C 59.31, H 10.48, Si 21.90; gef. C 59.23, H 10.22, Si 22.07.

2-[4,4-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsiloxy)-1-silapent-2-enyl]bicyclo[2.2.1]heptan (**18**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.16 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.99 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.08–6.27 (m, 2H, CH olefin.)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 159.61 (C-3'), 119.14 (C-2'), 38.19 (C-7), 37.43 (C-5), 37.33 (C-1), 37.05 (C-4), 33.91 (C-6), 30.20 [C(CH₃)₃], 29.69 [C(CH₃)₃], 29.24 (C-2), 25.33 (C-3), 1.85 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 2.83 [Si(CH₃)₃], –37.56 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 369 (5) [M⁺ – CH₃], 327 (2), 275 (24), 207 (89), 57 (4). – Elementaranalyse zusammen mit **17**.

(E/Z)-3-Methyl-3-(1-methylethenyl)-2-neopentyl-1,1-bis(trimethylsiloxy)silacyclobutan (**19**)

E-19: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.13 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.89 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.12 (s, 3H, 3-CH₃), 1.77 (s, 3H, CH₃C=CH₂), 4.72 (m, 2H, C=CH₂)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 151.07 (C=CH₂), 110.11 (C=CH₂), 45.37 (C-2), 40.10 (CH₂*t*Bu), 32.79 (C-4), 30.33 [C(CH₃)₃], 29.58 [C(CH₃)₃], 31.37 (3-CH₃), 21.51 (CH₃C=CH₂), 2.02 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 5.52 [Si(CH₃)₃], –38.35 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 372 (10) [M⁺], 357 (13) [M⁺ – CH₃], 315 (23) [M⁺ – *t*Bu], 301 (10), 273 (8), 233 (100), 207 (57).

Z-19: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.14 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 0.83 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.08 (s, 3H, 3-CH₃), 1.72 (s, 3H, CH₃C=CH₂), 4.72 (m, 2H, C=CH₂)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 154.75 (CH=CH₂), 106.78 (CH=CH₂), 40.97 (C-2), 40.04 (CH₂*t*Bu), 34.95 (C-4), 30.35 [C(CH₃)₃], 29.65 [C(CH₃)₃], 23.51 (3-CH₃), 19.49 (CH₃C=CH₂), 1.95 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 8.08 [Si(CH₃)₃], –38.37 (Si). – MS (70 eV), *m/z* (%): 372 (19) [M⁺], 357 (4) [M⁺ – CH₃], 315 (23) [M⁺ – *t*Bu], 301 (10), 291 (17), 273 (18), 233 (100), 207 (63). – **19, 20:** C₁₈H₄₀O₂Si₃ (372.8): ber. C 57.99, H 10.82, Si 22.60; gef. C 57.32, H 10.61, Si 23.01.

2,8,8-Trimethyl-3-methylen-5,5-bis(trimethylsiloxy)-5-silanon-1-en (**20**)^[48]. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 144.26 (C-3), 143.22 (C-2), 113.84 (=CH₂), 111.19 (C-1), 37.36 (C-7), 31.74 [C(CH₃)₃], 29.11 (C-4), 28.84 [C(CH₃)₃], 21.51 (CH₃), 10.42 (C-6), 2.20 [Si(CH₃)₃]. – Elementaranalyse zusammen mit **19**.

(E/Z)-2-Neopentyl-1,1-bis(trimethylsiloxy)-3-vinylsilacyclobutan (**21**)

E-**21**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.13 [s, 18 H, Si(CH₃)₃], 0.88 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.33 (m, 1H, 2-H), 1.52 (m, 2H, 4-H), 1.90 (m, 1H, 3-H), 5.30–6.08 (m, 3H, CH=CH₂)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 133.09 (CH=CH₂), 127.17 (CH=CH₂), 47.61 (CH₂tBu), 47.26 (C-4), 45.08 (C-2), 39.54 (C-3), 31.04 [C(CH₃)₃], 29.37 [C(CH₃)₃], 1.89 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 6.30 [Si(CH₃)₃], –33.21 (Si). – MS (70 eV), m/z (%): 329 (21) [M⁺ – CH₃], 287 (100), 273 (10), 233 (52).

Z-**21**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.16 [s, 18 H, Si(CH₃)₃], 0.91 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.33 (m, 1H, 2-H), 1.52 (m, 2H, 4-H), 1.90 (m, 1H, 3-H), 5.30–6.08 (m, 3H, CH=CH₂)^[47]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 133.41 (CH=CH₂), 126.52 (CH=CH₂), 47.63 (CH₂tBu), 43.28 (C-4), 42.76 (C-2), 38.44 (C-3), 30.95 [C(CH₃)₃], 29.71 [C(CH₃)₃], 1.92 [Si(CH₃)₃]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 6.36 [Si(CH₃)₃], –35.56 (Si). – MS (70 eV), m/z (%): 329 (26) [M⁺ – CH₃], 287 (100), 273 (7), 255 (3), 233 (55). – **21**, **22**: C₁₆H₃₆O₂Si₃ (344.7); ber. C 55.75, H 10.52, Si 24.44; gef. C 54.59, H 10.20, Si 24.67.

8,8-Dimethyl-5,5-bis(trimethylsiloxy)-5-silanon-2-en (**22**)^[48]. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 136.41 (C-2), 125.75 (C-3), 47.63 (C-7), 30.35 [C(CH₃)₃], 29.71 [C(CH₃)₃], 26.93 (C-1), 22.43 (C-4), 18.02 (C-6), 1.73 [Si(CH₃)₃]. – Elementaranalyse zusammen mit **21**.

* Herrn Prof. Dr. U. Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet.

^[1] XXIV. Mitteilung: N. Auner, A. Weingartner, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch.* **1993**, *486*, 318–332.

^[2] P. R. Jones, T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2013–2015; P. R. Jones, T. F. O. Lim, *ibid.* **1977**, *99*, 8447–8451.

^[3] N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *558*, 55–86; *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 275–296.

^[4] N. Auner, W. Ziche, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 1–22.

^[5] N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *558*, 87–106.

^[6] N. Sewald, W. Ziche, A. Wolff, N. Auner, *Organomet.*, im Druck.

^[7] N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1172–1173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1151.

^[8] G. Fritz, *Carbosilanes*, Springer Verlag, Berlin, **1986**; H. Münch, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1991**; M. Theuring, W. P. Weber, *Polymer Bulletin* **1992**, *28*, 17–21; C. X. Liao, W. P. Weber, *Polymer Bulletin* **1992**, *28*, 281–286; N. Auner, H.-U. Steinberger, unveröffentlicht; K. L. Makovetsky, E. Sh. Finkel'shtein, I. Ya. Ostrovskaya, E. B. Portnykh, L. I. Gorbacheva, A. I. Goldberg, N. V. Ushakov, Y. P. Yampolsky, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 107–121.

^[9] D. T. Liles, C. J. Bilgrien, C.-L. Lee, US Pat. 5,001,187, **1991**; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 10629u; R. H. Baney, C. J. Bilgrien, G. T. Burns, L. D. Fiedler, C.-L. Lee, US Pat. 5,049,611, **1991**; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 116159f.

^[10] Darstellung von LiOSiMe₃: D. Seyferth, D. L. Alleston, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 418–420.

^[11] H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Brauche, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatig, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1546–1548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1479–1481; K. A. Nguyen, M. S. Gordon, G.-T. Wang, J. B. Lambert, *Organomet.* **1991**, 2798–2803.

^[12] Die Geschwindigkeit und Abspaltungstemperatur dieser intramolekular verlaufenden 1,2-LiCl-Eliminierung ist substratabhängig. Dafür werden Silaethen/Substrat, aber auch Silaethen/LiCl-Wechselwirkungen verantwortlich gemacht: s. Lit.^[11] und N. Auner, A. W. Weingartner, G. Bertrand, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 581–586; außerdem Lit.^[20]

^[13] W. Ziche, N. Auner, J. Behm, *Organomet.* **1992**, 2494–2499.

^[14] Durch Einschub des Silaethens in die Si–O-Bindung von Me₃SiOMe entsteht das formale Si=C-Additionsprodukt **6**.

Diese Reaktionsfolge ist für Silaethene typisch: N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3518–3532.

^[15] Auch diese Silaethen-Folgereaktion ist typisch. Dennoch unterscheidet sich **4** von Me₃Si=CHCH₂tBu. Dieses Silaethen bildet 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan im E/Z-Verhältnis 47:53^[2,16]. Dieser zu E/Z-7 unterschiedliche Befund unterstreicht einen allgemeinen Trend: Der E-Anteil an der Disilacyclobutan-Isomerenmischung steigt aus offensichtlich sterischen Gründen mit zunehmender Größe der Silaethen-Si-Substituenten an^[1,4,34].

^[16] C. Seidenschwarz, Dissertation, Technische Universität München, **1991**.

^[17] Übersicht: R. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419–509.

^[18] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 141–177.

^[19] Inzwischen wurde das [4 + 2]-Addukt aus 1/Anthracen nach Überführung in das H₂Si-Derivat auch röntgenographisch charakterisiert: N. Auner, G. Henkel, G. Müller, W. Ziche, in Vorbereitung.

^[20] N. Auner, A. Wolff, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 575–580.

^[21] N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 425–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 444–445.

^[22] Erzeugung und Umsetzung von **4** erfolgen wegen der Schwerlöslichkeit des Anthracens in Toluol als Lösungsmittel und bei 60 °C: P. R. Jones, T. F. O. Lim, R. A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4970–4973.

^[23] N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, *Organomet.* **1992**, *1137*–1146.

^[24] W. Ziche, N. Sewald, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, V. Popkova, N. Auner, in Vorbereitung.

^[25] Diese können in günstigen Fällen durch Addition an polare Fängerreagenzien abgefangen werden^[26]; in einem Fall konnte die Existenz derartiger Intermediate durch Folgereaktionen mit Thiophenol verifiziert werden^[13].

^[26] A. Wolff, Dissertation, Technische Universität München, **1991**.

^[27] Grundsätzlich werden die Reaktionspartner 2/LitBu/Dien in den nachfolgend beschriebenen Umsetzungen bei –78 °C zusammengegeben. Als Reaktionstemperatur wird die Temperatur angegeben, bei der die LiCl-Eliminierung erfolgt (s. auch Tab. 1).

^[28] Durch zweidimensionale H,H-korrelierte NMR-Analysen wurden die Konfigurationen der Cl₂Si=CHCH₂tBu/1,3-Cyclohexadien- und 1,3-Cycloheptadien-[4 + 2]- und -[2 + 2]-Addukte ermittelt^[16]. Die Zuordnung zu den entsprechenden (Me₃SiO)₂Si=CHCH₂tBu-Addukten erfolgt durch Spektrenvergleich.

^[29] Analoge Verbindungen von **1** unterliegen einer Isomerisierung der [2 + 2]- in die [4 + 2]-Addukte. Dafür wird der Einfluß der Cl₂Si-Gruppe auf die C-Gerüststrukturen verantwortlich gemacht^[23].

^[30] Das Isomerenverhältnis wurde aus den Signalintensitäten der tBu-Gruppen im ¹³C-NMR-Spektrum der Produktmischung sowie GC/MS-analytisch ermittelt; die [2 + 2]-Verbindungen werden durch Fragment-Ionen geringerer, die Diels-Alder-Verbindungen durch solche mit starker Intensität charakterisiert.

^[31] Die Identität der [2 + 2]-Addukte von 1,3-Cycloheptadien und **1** wurde auch durch eine Röntgenstrukturanalyse und Isomerisierungsreaktionen sichergestellt: W. Ziche, C. Seidenschwarz, N. Auner, E. Herdtweck, N. Seewald, *Angew. Chem.*, eingereicht.

^[32] Auch in diesem Fall erfolgte die NMR-Zuordnung zu den Stereoisomeren durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben von 1/Styrol; die Konstitution dieser Verbindungen wurde röntgenstrukturanalytisch und durch zweidimensionale H,H-korrelierte NMR-Spektroskopie ermittelt^[24].

^[33] Die Umsetzung von **1** mit Norbornadien und Norbornen führt zu einer vergleichbaren Produktpalette: N. Auner, A. Wolff, in Vorbereitung.

^[34] Zur Nomenklatur der [2 + 2]-Addukte siehe: W. Ziche, N. Auner, P. Kiprof, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4910–4911. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen an Silaethen/Quadracyclan-Cycloaddukten ist der annelierte SiC-Vierling exo-ständig an das Norbornengerüst gebunden: W. Ziche, N. Auner, J. Behm, *Organomet.* **1992**, 3805–3813.

^[35] Das Gaschromatogramm der Reaktionslösung zeigt drei Peaks im integralen Verhältnis 23:62:15; dagegen lassen sich NMR-spektroskopisch fünf Isomere im relativen Anteil von 30:25:10:28:7 nachweisen.

^[36] L. A. Paquette, M. A. Kesselmayr, H. Künzer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5183–5185.

- ^[37] *syn/anti-21* sind nicht trennbar; ihre NMR-spektroskopische Charakterisierung erfolgt im Gemisch und in Anlehnung an die Datensätze (2D-NMR) entsprechender Cycloaddukte von **1**^[6].
- ^[38] Y. Apeloig, M. Karni, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6676–6682.
- ^[39] Y. Apeloig, *Theoretical Aspects of Organosilicon Compounds in The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Ed.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**.
- ^[40] Chlor ist ein schwächerer π -Donor als Fluor, das für die Berechnungen^[39] als Substituent gewählt wurde: P. v. Schleyer, E. D. Jemmis, G. W. Spitznagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6393–6394.
- ^[41] B. Rempfer, G. Pfafferott, H. Oberhammer, N. Auner, J. E. Boggs, *Acta Chem. Scan., Ser. A*, **1988**, *42*, 352–357.
- ^[42] N. Auner, C.-R. Heikenwälder, C. Wagner, *Organomet.*, im Druck.
- ^[43] N. Auner, C.-R. Heikenwälder, in Vorbereitung.
- ^[44] N. Auner, C. Wagner, W. Ziche, in Vorbereitung.
- ^[45] N. Auner, C. Seidenschwarz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 909–920.
- ^[46] Sauerstoff wird elementaranalytisch neben Silicium nicht bestimmt.
- ^[47] Aufgrund sehr komplexer ¹H-NMR-Spektren ist eine detaillierte Zuordnung zu einzelnen Kernen nicht möglich.
- ^[48] Aufgrund ihres geringen Anteils im Reaktionsgemisch werden die Verbindungen **16**, **20** und **22** nur mit Hilfe der ¹³C-NMR-Daten charakterisiert.

[101/93]