

## Originalarbeiten • Full Papers

Hochreaktive Trialkylsilylierungsreagentien aus Bis(trifluormethansulfonyl)imid – Silylierung von funktionellen Gruppen, Alkinen und reaktiven Aromaten <sup>1)</sup>

Gerhard Simchen

Stuttgart, Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität

Simon Jonas

Frankfurt/Main, Clariant GmbH

Eingegangen am 11. Februar bzw. 06. April 1998

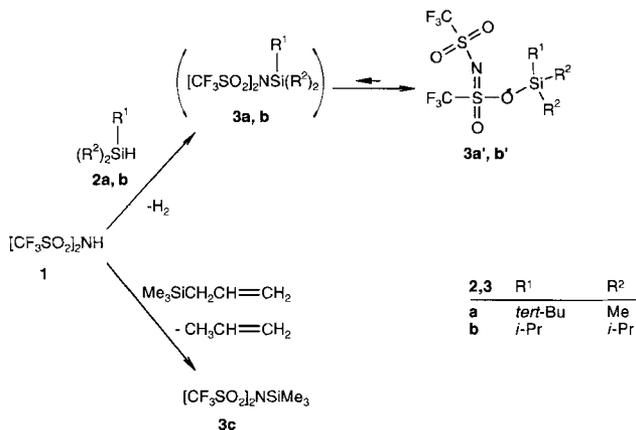
## Highly Reactive Trialkylsilylation Reagents Derived from Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide – Silylation of Functional Groups, Alkynes and Reactive Aromatics

**Abstract.** The synthesis of trialkylsilyl-bis(trifluoromethanesulfonyl)imides **3** is described. Compounds **3** with bulky trialkylsilyl groups **3a,b** only exist in the silatautomeric form **3a', b'** under usual conditions, **3c** in the *N*-trimethylsilyl structure. Despite of the bulky silyl substituents in **3a', b'** their reactivity is higher than that of trimethylsilyltriflate. Alcohols,

carbonyl compounds, nitroalkanes and carboxylic acid esters are silylated in good yields, especially by the more reactive triisopropylsilyl derivative **3b'** in presence of tertiary amines. *tert.*-Butyl carboxylates and benzylcarboxylates are cleaved. Monosubstituted alkynes and electron-rich (hetero) aromatics are carbosilylated in presence of *N*-ethyl-diisopropylamine.

Über die Synthese und die präparativen Anwendungen hochreaktiver Trialkylsilylierungsreagentien vom Typ der Trialkylsilylperfluoralkansulfonate wurde berichtet [2–5].

In letzter Zeit befaßten wir uns zunächst mit der Darstellung und insbesondere der Struktur silylierter Trifluormethansulfonamide [6]. Das Hauptaugenmerk aber galt den Möglichkeiten und Grenzen der Transsilylierung mit Trialkylsilyl-bis-trifluormethansulfonylimiden, wobei solche mit sterisch anspruchsvollen Trialkylsilylgruppen im Zentrum des Interesses standen. Am einfachsten werden die silylierten Imide **3a', b'** durch Umsetzung der H-Silane **2a, b** mit Bis(trifluormethansulfonyl)imid **1** [7–10] in 1,2-Dichlorethan bei 80 °C in 96–98% Ausbeute dargestellt. Für **3c** [8], das auch aus dem Silbersalz des Imids **1** und Chlortrimethylsilan herstellbar ist [10], kommt diese Methode aus apparativen Gründen weniger in Betracht. Man gewinnt es einfacher durch Silylierung des Imids **1** mit Allyltrimethylsilan bei 20 °C in 1,2-Dichlorethan in 90% Ausbeute. Für Trimethylsilyl-bis(fluorsulfonyl)imid, einem Analogon von **3c**, konnte jüngst hohe katalytische Aktivität in C–C-Verknüpfungsreaktionen demonstriert werden, die jene des Trimethylsilyltriflats deutlich übertrifft [11, 12] (Schema 1).



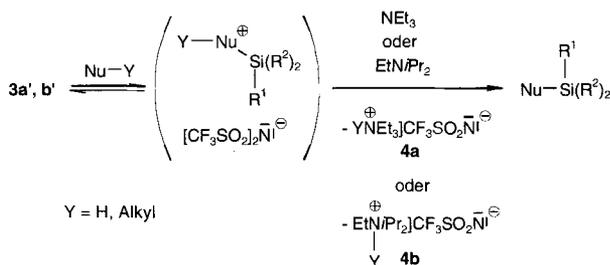
**Schema 1** Darstellung der Trialkylsilyl-bis(trifluormethansulfonylimide) **3a', b'** und **3c**

Im Gegensatz zu **3c** liegen die Imide **3a, b** als Silatautomere **3a', b'** vor, was aus den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren folgt. **3c** zeigt für sämtliche sechs Fluoratome ein Signal bei –78,26 ppm, bei **3a'** bzw. **3b'** werden jeweils zwei Singulets gleicher Intensität bei –79,07 und –77,08 bzw. –78,89 und –76,08 ppm beobachtet. Die Einstellung von temperaturabhängigen Gleichgewichten **3a, b** = **3a', b'** wurde nicht überprüft.

<sup>1)</sup> Die neuartigen Trialkylsilylierungsreagentien *O*-(Triisopropylsilyl)-bis-(trifluormethansulfonyl)-imid; *O*-(*tert* Butyldimethylsilyl)-bis-(trifluormethansulfonyl)-imid und *N*-(Trimethylsilyl)-bis-(trifluormethansulfonyl)-imid werden demnächst bei Fluka kommerziell erhältlich sein.

Trotz der sperrigen Alkylgruppen in **3a'**, **b'** werden die Silylreste schnell und im Vergleich zur Reaktion mit Trimethylsilyltriflat höherer Reaktionsgeschwindigkeit auf Nucleophile übertragen. Diese erhöhte Reaktivität wird u.a. dadurch dokumentiert, daß tertiäre Alkohole durch **3b'** problemlos silyliert werden, Ether und auch Benzylester der Spaltung unterliegen. Die Grenzen der Reaktion scheinen bei letzteren erreicht zu werden, wobei **3b'** im Vergleich zu **3a'** das höhere elektrophile Potential zuzuordnen ist. Die Umsetzungen erfolgen in Gegenwart tertiärer Amine als Hilfsbasen. Mit Trimethylsilyltriflat bilden diese Addukte, in denen das ursprüngliche Silylierungspotential verringert ist [2, 4]. **3a'** und **3b'** gehen Wechselwirkungen dieses Typs nicht mehr ein, wodurch, abgesehen von der hohen Stabilität des entsprechenden Bis(trifluormethansulfonyl)imidanions, die Reaktivitätssteigerung vermutlich zu deuten ist. Die Hilfsbasen dienen lediglich als Protonenacceptoren.

Carbosilylierungen gelingen nun auch bei monosubstituierten Alkinen. Bei elektronenreichen Aromaten kann über den Kreis der Pyrrole hinaus an *N,N*-Dialkylanilinen mittels **3b'** elektrophil silyliert werden.



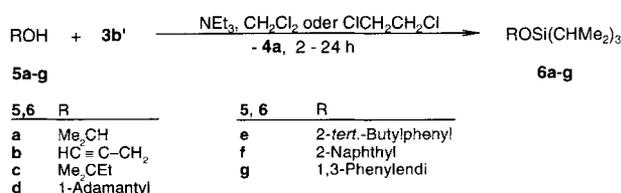
**Schema 2** Trialkylsilylierung von Nucleophilen mit **3a'**, **b'** in Gegenwart tertiärer Amine

### Silylierung an funktionellen Gruppen

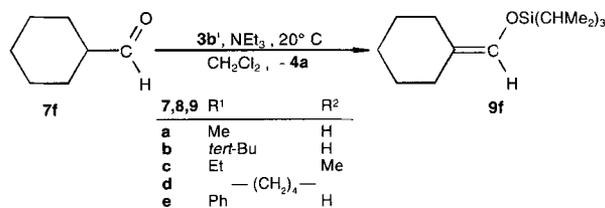
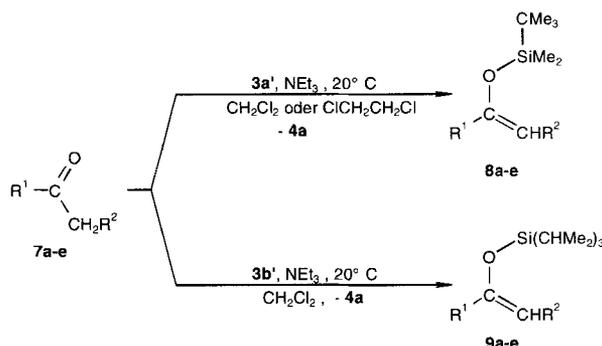
Primäre, sekundäre und auch tertiäre Alkohole oder Phenole **5** werden insbesondere von **3b'** in Dichlormethan oder Ethylenchlorid bei Anwesenheit äquimolarer Mengen  $\text{NEt}_3$  in exothermer Reaktion mit Ausbeuten von 80–97% in die Silylether **6** umgewandelt. Hervorzuheben ist die problemlos verlaufende *O*-Silylierung der tertiären Alkohole [13]. Nach Abtrennung vom schwerlöslichen (flüssigen) Triethylammoniumsalz **4a** isoliert man die Silylether **6** durch Destillation.

Unter gleichartigen Reaktionsbedingungen lassen sich Ketone und Aldehyde **7** durch die Reagentien **3a'**, **3b'** mit hohen Ausbeuten in die Silylenolether überführen.

Die Silylierung von Carbonsäureestern wird exemplarisch am Beispiel des Phenylessigsäuremethylesters **10** untersucht. Unter milden Bedingungen resultieren in den Umsetzungen mit **3a'**, **3b'** erwartungsgemäß die Silylketenacetale **11a,b**.



**Schema 3** Synthese von Triisopropylsilylthern **6** mit **3b'**

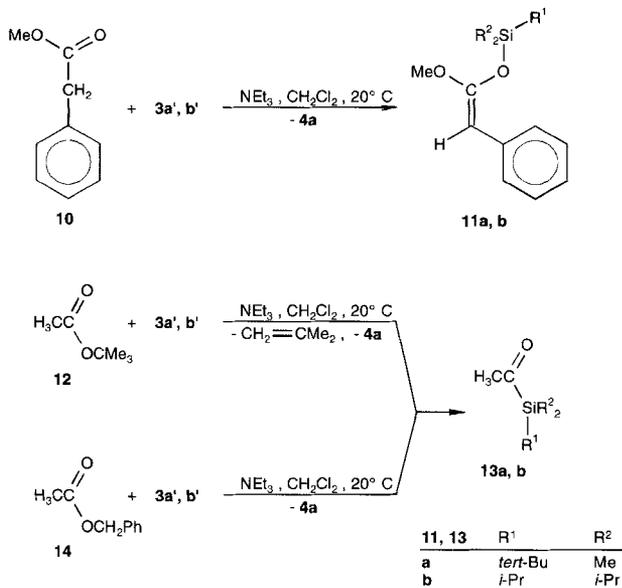


**Schema 4** Synthese von Silylenolethern **8** und **9** aus Ketonen und Aldehyden **7**

Die Spaltung von *tert*-Butylestern mit Trimethylsilyltriflat ist u.a. in der Peptidchemie, wo sie zur Deblockierung von *N*-Boc-Schutzgruppen dient, eine etablierte Methode [14, 15]. Vergleichbar schnell verläuft auch die silylative Spaltung mit **3a'**, **b'**, demonstriert am Beispiel des *tert*-Butylacetats **12**. Auch die Entfernung von *Z*-Schutzgruppen gelingt mit Trimethylsilyl-triflat in Trifluoressigsäure und besonders günstig bei Gegenwart von Hilfsnucleophilen wie Thioanisol [14, 16]. Wir finden nun, daß der Benzylester **14** bereits bei Raumtemp. in Methylenchlorid angegriffen wird. Während mit **3a'** als Agens die Grenzen der Reaktion erreicht sind, erfolgt mit **3b'** die nicht näher optimierte, silylative Spaltung zu **13b** bereits in beträchtlichem Umfang.

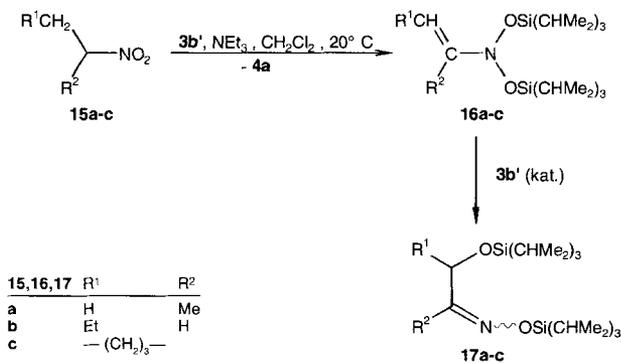
In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß Dialkyl- und Arylalkylether als Reaktionsmedien ungeeignet sind, da sie durch **3a'**, **b'** rasch gespalten werden. Als Zwischenstufen werden Trialkylsilyloxoniumsalze durchlaufen. Deren Existenz folgt aus der Quaternisierung zugefügter tertiärer Amine.

Nitroalkane **15** mit CH-Bindungen in  $\beta$ -Position setzen sich mit **3b'**, analog wie Trimethylsilyltriflat [17, 18] zu Nitrosoacetalen **16** um, die sich rasch zu  $\alpha$ -Trialkylsilyloxyim-trialkylsilylthern **17** umlagern. Erwar-



**Schema 5** Darstellung von Silylketenacetalen **11** und silylative Spaltung von Carbonsäure-*tert*-butyl- bzw. -benzylestern **12**, **14**

tungen, die sterisch anspruchsvollen Triisopropylreste in **15** würden die Nitrosoacetale [19] stabilisieren, lassen sich bisher nicht bestätigen. Nur ausgehend von **15a** läßt sich das Primärprodukt **16a** isolieren.

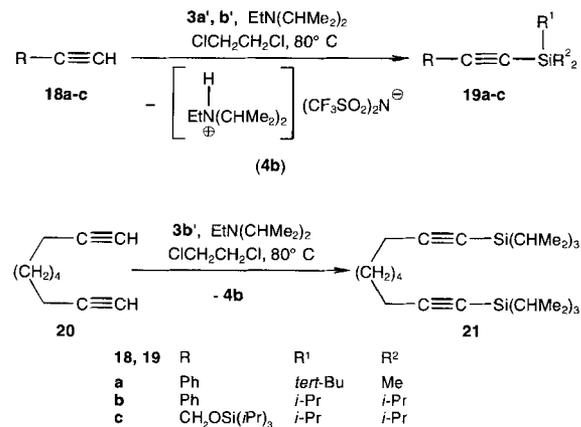


**Schema 6** Darstellung von 2-Trialkylsiloxyoxim-trialkylsilylthern **17**

### Carbosilylierung von Alkinen und Aromaten

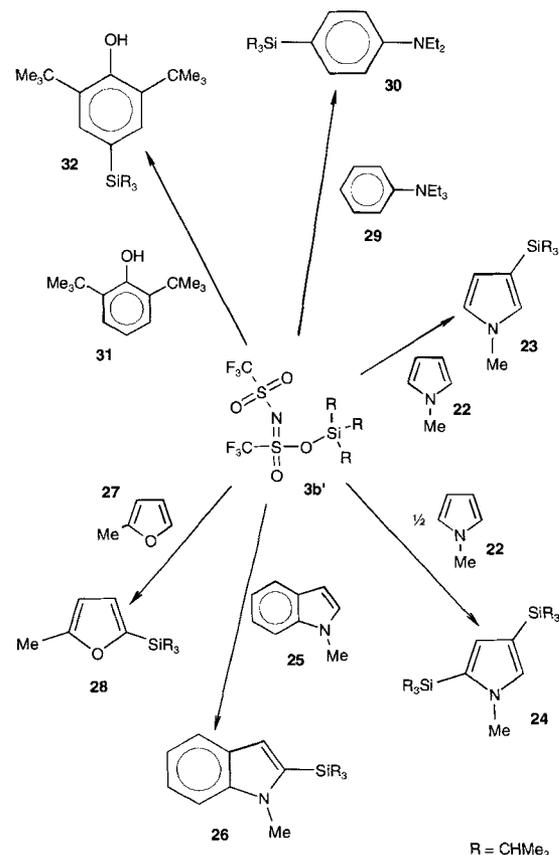
Erst nach vorangehender Metallierung können Trialkylsilylalkine aus den Alkinen durch Umsetzung mit üblichen Silylierungsagentien oder Trialkylsilyltrifluten gewonnen werden [20, 21]. Die direkte Silylierung zumindest monosubstituierter Alkine **18**, **20** gelingt nun aber mit **3a'** bzw. schneller und in höherer Ausbeute mit dem reaktionsfähigeren **3b'** bei Gegenwart des protonenspezifischen *N*-Ethyl-diisopropylamins, wobei sich das gebildete, schwerlösliche Ammoniumsalz **4b** wegen seiner flüssigen Konsistenz wiederum leicht abtren-

nen läßt. Acetylen und Ethynyltrimethylsilan sind unter den geschilderten Bedingungen der Silylierung nicht mehr zugänglich.



**Schema 7** Darstellung von Triisopropylsilylalkinen **19**, **21**

Voraussetzungen für erfolgreiche, elektrophile Aromatsilylierungen sind, neben hoher Reaktivität des Silylierungsagens die Unterdrückung der Protodesilylierung durch Anwesenheit eines Basenüberschusses.



**Schema 8** Elektrophile Triisopropylsilylierungen elektronreicher (Hetero-)Aromaten in 1,2-Dichlorethan bei 80 °C in Gegenwart von *N*-Ethyl-diisopropylamin

Wegen der beiden gegensätzlichen Forderungen an die Umsetzungsbedingungen werden nennenswerte Ausbeuten nur bei elektronenreichen Heterocyclen, wie Pyrrolen oder Indolen – jeweils in 3-Position – mit Trimethylsilyltriflat in  $\text{NEt}_3$  als Lösungsmittel erreicht [22–24].

Das hohe elektrophile, nicht durch Wechselwirkung mit dem Protonenacceptor (*N*-Ethyl-diisopropylamin) geschmälerte Potential von **3b'**, ermöglicht nun über Pyrrole **22** und Indole **25** hinaus auch die Substitution an 3-Methylfuran **27** und *N,N*-Diethylanilin **29**. Die Grenzen der  $\text{S}_\text{E}$ -Reaktion werden bei 2,6-Di-*tert*-butylphenol **31** erreicht, d.h. etwa eine Hydroxylgruppe sind neben zwei +I-Substituenten für einen Erfolg der Reaktion maßgeblich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung.

## Beschreibung der Versuche

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR- und der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren erfolgten an dem Gerät AM250 der Firma Bruker mit TMS bzw.  $\text{FCCL}_3$  als Standard. Die Massenspektren wurden mit den Spektrometern Varian MAT 711 und Finnigan MAT 95 aufgenommen. Angegeben sind Signale mit relativ hoher Intensität (>10%). CHN-Ultramikroanalysen wurden mit dem Gerät Carlo Erba Istrumentazione 1106 (Milano) bestimmt. Gute Übereinstimmungen ergaben sich zwischen gefundenen und berechneten Werten ( $\text{C} \pm 0.5$ ,  $\text{H} \pm 0.3$ ,  $\text{N} \pm 0.3$ ). Bis(trifluormethansulfonyl)imid (**1**), das Lithiumsalz von **1**, *tert*-Butyldimethylsilan (**2a**), Triisopropylsilan (**2b**), Allyltrimethylsilan, die Alkohole und Phenole **5**, die Carbonylverbindungen **7**, die Nitroalkane **15**, die Ester **10**, **12**, **14**, die Heterocyclen **22**, **25**, **27** und *N*-Ethyl-diisopropylamin sind Handelsprodukte (Fluka Chemie AG, Buchs/Schweiz). Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen wird, wenn nicht anders beschrieben, in einer trockenen Argonatmosphäre gearbeitet.

### Bis(trifluormethansulfonyl)imid (**1**)

In einen 500 ml-Zweihalskolben, versehen mit absteigendem Luftkühler und einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler als Vorlage gibt man 50 g (174 mmol) Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid und 61 ml konz. Schwefelsäure. Nach dem Evakuieren auf etwa 0.003 mbar heizt man auf 50–75 °C unter Kühlung der Vorlage und des Rückflußkühlers auf ca. –20 °C. **1** sublimiert rasch und wird mittels eines Heißluftföhns in die Vorlage getrieben. Das Imid **1** ist farblos, kristallin und sehr hygroskopisch. Ausb. 48,5 g (99%) **1**,  $F$ . 45 °C, Lit. [8] 49–50 °C. –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm} = -75,35$ .

*O*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)bis-(trifluormethansulfonyl)imid (**3a'**) und *O*-(Triisopropylsilyl)bis-(trifluormethansulfonyl)imid (**3b'**)

Zu 16,87 g (60 mmol) des Imids **1** in 30 ml 1,2-Dichlorethan gibt man 8,37 g (72 mmol) *tert*-Butyldimethylsilan **2a** bzw.

11,40 g (72 mmol) Triisopropylsilan **2b**. Beim Erhitzen auf 80 °C unter Rühren geht das Imid **1** in Lösung. Nach weiterem 12stündigem Erwärmen auf 80 °C entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert fraktionierend. – Ausb. 23,22 g (98%) **3a'**,  $K_p$ . 130 °C/16 mbar. –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm} = -79,07$  (s, 3F), –77,08 (s, 3F). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm} = 0,27$  (s, 6H), 0,78 (s, 9H). – MS:  $m/z$  (%) = 395 (100) (M), 338 (22) (M-*t*Bu), 280 (70) (M-SiMe<sub>2</sub>*t*Bu), 231 (11) (Me*t*BuSiOSiMe<sub>2</sub>*t*Bu), 115 (43) (SiMe<sub>2</sub>*t*Bu), 69 (11) (CF<sub>3</sub>). – Ausb. 25,18 g (96%) **3b'**,  $K_p$ . 87 °C/0,01 mbar. –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm} = -78,89$  (s, 3F), –76,08 (s, 3F). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm} = 0,82$  (d,  $J = 7,5$  Hz, 12H), 1,01 (hept,  $J = 7,5$  Hz, 2H), 1,02–1,10 (m, 1H), 1,07 (d,  $J = 5,8$  Hz, 6H). – MS:  $m/z$  (%) = 437 (53)(M), 394 (18)(M-*i*Pr), 287 (21) (*i*Pr<sub>2</sub>SiOSiPr<sub>3</sub>), 282 (100) (M-SiPr<sub>3</sub>), 69 (19) (CF<sub>3</sub>).

### *N*-(Trimethylsilyl)bis(trifluormethansulfonyl)imid (**3c**) [8]

Zu der Suspension von 16,87 g (60 mmol) Imid **1** in 20 ml 1,2-Dichlorethan gibt man unter Rühren und Eiskühlung 11,5 ml (8,23 g, 72 mmol) Allyltrimethylsilan in 10 ml Dichlorethan. Man rührt 1 h, wobei sich unter allmählicher Erwärmung auf Raumtemp. das Imid auflöst. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das gelbe Rohprodukt fraktionierend destilliert. Ausb. 19,02 g (90%) **3c**,  $K_p$ . 101 °C/17 mbar. –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm} = -78,26$  (s, 6F). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm} = 0,23$  (s).

### Triisopropylsilylether **6** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 8,5 mmol des Alkohols oder Phenols **5** in 5 ml Dichlormethan gibt man 1,09 g (10,8 mmol) Triethylamin in 5 ml Dichlormethan. Unter Rühren und Kühlung mit einem Wasserbad tropft man eine Lösung von 3,87 g (8,8 mmol) **3b'** in 5 ml Dichlormethan zu und rührt noch 4 h bei Raumtemp. Für die Zweifachsilylierung von **5g** verwendet man entsprechend die doppelten Mengen an  $\text{NEt}_3$ , **3b'** und Dichlormethan. Bei **5c** und **5d** dient 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel. Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt, die verbleibenden Öle in 10 ml Pentan aufgenommen und 1 h verrührt. Das sich in flüssiger Form abscheidende **4a** wird abgetrennt, die Pentanlösung i. Vak. eingengt und die Rohprodukte fraktionierend destilliert (vgl. Tab. 1).

### *tert*-Butyldimethylsilylenolether **8** und Triisopropylsilylenolether **9** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 8,5 mmol des Ketons oder des Aldehyds **7** in 5 ml Dichlormethan gibt man bei 20 °C 1,09 g (10,8 mmol)  $\text{NEt}_3$ , fügt unter Rühren 3,49 g (8,8 mmol) **3a'** bzw. 3,87 g (8,8 mmol) **3b'**, gelöst in 5 ml Dichlormethan zu und setzt noch 20 h bei Raumtemp. um. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen und die ölige Salzphase nach 1 h abgetrennt. Nach der Entfernung des Pentans destilliert man die Rohprodukte **7** fraktionierend im Vakuum (vgl. Tab. 2).

*1*-Methoxy-2-phenyl-1-(*tert*-butyl-dimethylsilyloxy)ethen (**11a**) und *1*-Methoxy-2-phenyl-1-(triisopropylsilyloxy)ethen (**11b**)

Zu einer Lösung von 1,28 g (8,5 mmol) **10a** und 1,09 g (10,8 mmol)  $\text{NEt}_3$  in 5 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren bei

**Tab. 1** Ausbeuten und analytische Daten der Silylether **6a–g**

Ausb. <i>Kp.</i> (°C/ (%) mbar)	Summenformel (Molmasse)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
<b>6a</b> 90 88/16 <sup>a)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> OSi (216,4)	1,06 (s, 21H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,17 (d, <i>J</i> = 6 Hz, 6H, OCHCH <sub>3</sub> ), 4,09 (hept, <i>J</i> = 6 Hz, 1H, OCH)
<b>6b</b> 83 94/16 <sup>b)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> OSi (212,4)	1,02–1,20 (m, 21H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 2,39 (t, <i>J</i> = 2,4 Hz, 1H, C=CH), 4,38 (d, <i>J</i> = 2,4 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> )
<b>6c</b> 82 109/16	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> OSi (244,5)	0,90 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1,01 (hept, <i>J</i> = 4,5 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> CH), 1,05 (d, <i>J</i> = 4,5 Hz, 18H, CHCH <sub>3</sub> ), 1,21 (s, 6H, OCCH <sub>3</sub> ), 1,50 (q, <i>J</i> = 7,5 Hz, 2H, OCCH <sub>2</sub> )
<b>6d</b> 86 107/0,01	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> OSi (308,6)	1,01 (hept, <i>J</i> = 5,6 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> CH), 1,05 (d, <i>J</i> = 5,6 Hz, 18H, CHCH <sub>3</sub> ), 1,59 (s, 6H, CH <sub>2</sub> ), 1,76 (d, <i>J</i> = 2,9 Hz, 6H, OCCH <sub>2</sub> CH), 2,09 (s, 3H, OCCH <sub>2</sub> CH)
<b>6e</b> 87 92/0,01	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> OSi (306,6)	1,15 (d, <i>J</i> = 7,3 Hz, 18H, CHCH <sub>3</sub> ), 1,40 (hept, <i>J</i> = 7,3 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> CH), 1,41 (s, 9H, CCH <sub>3</sub> ), 6,75 (d, d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 1,2 Hz, 1H, CH <sub>Aryl</sub> ), 6,85 (d, d, d, <i>J</i> = 7,8 Hz, 7,4 Hz, 1,2 Hz, 1H <sub>Aryl</sub> ), 7,04 (d, d, d, <i>J</i> = 7,4 Hz, 8,0 Hz, 1,8 Hz, 1H <sub>Aryl</sub> ), 7,28 (d, d, <i>J</i> = 7,8 Hz, 1,8 Hz)
<b>6f</b> 94 113/0,01	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> OSi (300,5)	1,13 (d, <i>J</i> = 6,9 Hz, 18H, CHCH <sub>3</sub> ), 1,29 (hept, <i>J</i> = 6,9 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> CH), 7,22–7,76 (m, 7H <sub>Aryl</sub> )
<b>6g</b> 90 133/0,01 <sup>c)</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> OSi <sub>2</sub> (422,8)	1,09 (d, <i>J</i> = 6,5 Hz, 36H, CHCH <sub>3</sub> ), 1,21 (hept, <i>J</i> = 6,5 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> CH), 6,42–6,50 (m, 3H <sub>Aryl</sub> ), 7,02 (t, <i>J</i> = 8,0 Hz, 1H <sub>Aryl</sub> )

<sup>a)</sup> Lit. [25] 56 °C/1 Torr, <sup>b)</sup> Lit. [26] 45–47 °C/0,15 Torr, <sup>c)</sup> Lit. [27] 130 °C/7 Torr.

**Tab. 2** Ausbeuten und analytische Daten der Silylenolether **8a–e, 9a–f**

Ausb. <i>Kp.</i> (°C/ (%) mbar)	Summenformel (Molmasse)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
<b>8a</b> 52 54/33 <sup>a)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> OSi (172,3)	0,15 (s, 6H, SiCH <sub>3</sub> ), 0,92 (s, 9H, SiCCH <sub>3</sub> ), 1,76 (s, 3H, OCCH <sub>3</sub> ), 4,03 (s, 2H, =CH <sub>2</sub> )
<b>8b</b> 81 84/16 <sup>b)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> OSi (214,4)	0,20 (s, 6H, SiCH <sub>3</sub> ), 0,97 (s, 9H, SiCCH <sub>3</sub> ), 1,09 (s, 6H, CCH <sub>3</sub> ), 3,92 (d, 1,4 Hz, 1H, =CH <sub>2</sub> ), 4,07 (d, 1,4 Hz, 1H, =CH <sub>2</sub> )
<b>8c</b> 87 86/16 <sup>c)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> OSi (200,4)	0,14 (s, 6H, SiCH <sub>3</sub> ), 1,04 (t, <i>J</i> = 7,4, 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 0,97 (s, 9H, SiCCH <sub>3</sub> ), 1,54 (d, t, <i>J</i> = 7,4, 1,3 Hz, 3H, =CCH <sub>3</sub> ), 2,04 (q, d, q, <i>J</i> = 7,4, 1,3, 1,0 Hz, 2H, OCCH <sub>2</sub> ), 4,51 (q, t, <i>J</i> = 6,6 Hz, 1 Hz, 1H, =CH)
<b>8d</b> 88 111/16 <sup>d)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> OSi (212,4)	0,11 (s, 6H, SiCH <sub>3</sub> ), 0,90 (s, 9H, SiCCH <sub>3</sub> ), 1,47–1,68 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 1,96–2,02 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 4,84–4,88 (m, 1H, =CH)
<b>8e</b> 83 58/0,007 <sup>e)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> OSi (234,4)	0,17 (s, 6H, SiCCH <sub>3</sub> ), 0,97 (s, 9H, SiCCH <sub>3</sub> ), 4,38 (d, <i>J</i> = 1,7 Hz, 1H, =CH), 4,84 (d, <i>J</i> = 1,7 Hz, 1H, =CH), 7,22–7,58 (m, 5H <sub>Aryl</sub> )
<b>9a</b> 83 84/6	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> OSi (214,4)	1,08 (d, <i>J</i> = 6 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,12–1,23 (m, 3H, SiCH), 1,80 (d, <i>J</i> = 0,6 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 4,01 (s, 1H, =CH), 4,04 (s, 1H, =CH)
<b>9b</b> 79 118/16 <sup>f)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> OSi (256,5)	1,09 (d, <i>J</i> = 6,9 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,09 (s, 9H, CCH <sub>3</sub> ), 1,14–1,29 (m, 3H, SiCH), 3,86 (d, <i>J</i> = 1,5 Hz, 1H, =CH), 4,00 (d, <i>J</i> = 1,5 Hz, 1H, =CH)
<b>9c</b> 81 49/0,007 <sup>g)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> OSi (242,5)	1,09 (d, <i>J</i> = 7,3 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,03 (t, <i>J</i> = 7,4 Hz, 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1,12–1,21 (m, 3H, SiCH), 1,57 (d, t, <i>J</i> = 6,7 Hz, 1,5 Hz, 3H, =CHCH <sub>3</sub> ), 2,08 (q, d, q, <i>J</i> = 7,4 Hz, 1,1 Hz, 1,5 Hz, 2H, =CCH <sub>2</sub> ), 4,42 (q, t, <i>J</i> = 6,7 Hz, 1,1 Hz, 1H, =CH)
<b>9d</b> 85 69/0,007 <sup>h)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> OSi (254,5)	1,07 (d, <i>J</i> = 7,9 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,10–1,17 (m, 3H, SiCH), 1,48–1,67 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 1,98–2,07 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 4,87 (t, <i>J</i> = 3,9 Hz, 1H, =CH)
<b>9e</b> 97 87/0,02 <sup>h)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> OSi (276,5)	1,01 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 18 H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,11–1,25 (m, 3H, SiCH), 4,29 (d, <i>J</i> = 1,7 Hz, 1H, =CH), 4,73 (d, <i>J</i> = 1,7 Hz, 1H, =CH), 7,12–7,54 (m, 4H <sub>Aryl</sub> )
<b>9f</b> 90 156/19 <sup>i)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> OSi (268,5)	1,06 (d, <i>J</i> = 7,8 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,10–1,18 (m, 3H, SiCH), 1,42–1,53 (m, 6H, CH <sub>2</sub> ), 1,90–1,93 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2,19–2,23 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 6,11 (t, <i>J</i> = 1,1 Hz, 1H, =CH)

<sup>a)</sup> Lit. [28] ohne Angaben, <sup>b)</sup> Lit. [29] 100 °C/120 Torr, <sup>c)</sup> Lit. [30] 55 °C/0,5 Torr, <sup>d)</sup> Lit. [31] ohne Angaben, <sup>e)</sup> Lit. [32] 95–100 °C/3 Torr, <sup>f)</sup> Lit. [33] ohne Angaben, <sup>g)</sup> Lit. [34] 91–96 °C/1 Torr, <sup>h)</sup> Lit. [35] ohne Angaben, <sup>i)</sup> Lit. [36] ohne Angaben

Raumtemp. 3,49 g (8,8 mmol) **3a'** bzw. 3,87 g (8,8 mmol) **3b'**, jeweils gelöst in 5 ml Dichlormethan. Man rührt noch 20 h, entfernt das Dichlormethan i. Vak., versetzt mit 10 ml Pentan, trennt vom (flüssigen) Ammoniumsalz **4a** ab und destilliert die Produkte **11a** bzw. **11b** nach Entfernen des Pentans i. Vak. Ausb. 1,94 g (86%) **11a**, *Kp.* 83 °C/6 × 10<sup>-3</sup> mbar. Lit. [37] ohne Angaben. – C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Si (264,5). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,21 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0,95 (s, 9H, SiCCH<sub>3</sub>), 3,61 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,55 (s, 1H, O=C=CH), 6,98 (t, *J* = 7,3, 1H<sub>Aryl</sub>), 7,20 (d, d, *J* = 8,1, 7,3 Hz, 2H<sub>Aryl</sub>), 7,42 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H<sub>Aryl</sub>). Ausb. 1,89 (72%) **11b**, *Kp.* 108 °C/10<sup>-3</sup> mbar. – C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Si (306,5). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 1,16 (d, *J* = 7,4 Hz, 18H, SiCCH<sub>3</sub>), 1,27–1,35 (m, 3H, SiCH), 3,72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,61 (s, 1H, =CH), 7,06 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H<sub>Aryl</sub>), 7,28 (d, d, *J* = 7,8, 7,2 Hz, 2H<sub>Aryl</sub>)

### Essigsäuretrialkylsilylester **13a, b** durch silylative Spaltungsreaktionen von **12** und **14** mit **3a', b'** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 0,99 g (9,5 mmol) Essigsäure-*tert*-butylester **12** oder 1,28 g (8,5 mmol) Essigsäurebenzylester **14** in 5 ml Dichlormethan fügt man 1,08 g (10,8 mmol) NEt<sub>3</sub> und nachfolgend eine Lösung von 3,49 g (8,8 mmol) **3a'** bzw. 3,87 g (8,8 mmol) **3b'** in jeweils 5 ml Dichlormethan unter Rühren bei Raumtemp. Bei den Umsetzungen mit **12** werden nach 2 h, bei **14** nach 45 h das Dichlormethan i. Vak. abdestilliert, die verbleibenden öligen Reaktionsgemische mit je 10 ml Pentan versetzt, die flüssigen Salzphasen abgetrennt und die Pentanlösungen nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Ausb. 1,08 g (73%) **13a** aus **12**, *Kp.* 56 °C/16 mbar, Lit. [38] 72–74 °C/40 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm = 0,25 (s, 6H,

SiCH<sub>3</sub>), 0,92 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 2,04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO). Ausb. 1,36 g (74%) **13b** aus **12**, *Kp.* 91 °C/16 mbar, Lit. [39] 97–99 °C/11,5 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm = 1,02 (d, *J* = 7,2 Hz, 3H, SiCH), 1,17–1,29 (m, 18H, SiCCH<sub>3</sub>), 2,03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO). Ausb. 0,17 g (12%) **13a** aus **14**, *Kp.* 56 °C/16 mbar, Lit. [38] 72–74 °C/40 Torr. Ausb. 1,01 g (55%) **13b** aus **14**, *Kp.* 91 °C/16 mbar, Lit. [39] 97–99 °C/40 Torr.

#### *N,N*-Bis(triisopropylsilyloxy)-2-propenamin (**16a**) und 1-(Triisopropylsilyloxy)-alkanoxim-*O*-(triisopropylsilyl) ether **17a–c** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu einer Lösung von 8,5 mmol Nitroalkan **15** und 2,18 g (21,6 mmol) NEt<sub>3</sub> in 10 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. allmählich eine Lösung von 7,74 g (17,6 mmol) **3b'** und rührt noch 18 h bei 20 °C. Danach destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab, versetzt mit 20 ml Pentan, trennt von der flüssigen Salzphase und destilliert die Rohprodukte i. Vak. Aus **15a** resultiert vor der Destillation zunächst **16a** als gelbliches Öl, das sich beim Versuch der Vakuumdestillation in **17a** umwandelt. **17b** und **17c** bilden sich bereits bei Raumtemp. aus **15b,c** (vgl. Tab. 3).

#### Trialkylsilylalkine **19, 21** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 8,5 mmol des Alkins **18a–c** und 1,41 g (10,9 mmol) *N*-Ethyldiisopropylamin in 10 ml 1,2-Dichlorethan gibt man 3,87 g (8,8 mmol) **3b'** bzw. 3,49 g (8,8 mmol) **3a'** und rührt die angegebene Zeit bei 80 °C. Danach destilliert man das Dichlorethan i. Vak. ab, gibt 10 ml Pentan zu und trennt die untere (flüssige) Salzphase ab. Nach Entfernung des Pentans

i. Vak. destilliert man fraktionierend. Die Reaktion mit (8,5 mmol) **20** erfolgt analog mit jeweils der zweifachen Menge an Ethyldiisopropylamin und **3b'** (vgl. Tab. 4).

#### Triisopropylsilyl-Aromaten **30, 32** und Heteroaromaten **23, 24, 26, 28** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 8,5 mmol des Aromaten **29, 31** oder des Heteroaromaten **22, 25, 27** und 1,41 g (10,9 mmol) *N*-Ethyldiisopropylamin in 10 ml 1,2-Dichlorethan gibt man 3,87 g (8,8 mmol) **3b'** und rührt die angegebene Zeit bei 80 °C. Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., versetzt mit 10 ml *n*-Pentan, trennt von der unteren, flüssigen Salzphase und destilliert das Pentan i. Vak. ab. Für die zweifache Silylierung von **22** sind entsprechend die doppelten Mengen an **3b'** und *N*-Ethyldiisopropylamin zu verwenden. Die Rohprodukte **23, 24** und **32** werden fraktionierend destilliert, **26** kristallisiert man aus Diethylether/*n*-Pentan, **30** aus *n*-Pentan um. **28** zersetzt sich bei Destillationsversuchen (vgl. Tab. 5).

#### Rückgewinnung von Bis(trifluormethansulfonyl)imid (**1**) aus dem Triethylammoniumsalz **4a**

Analog zur Freisetzung von **1** aus seinem Lithiumsalz (vgl. obige Vorschrift) gibt man 61,97 g (162 mmol) **4a** zu 57 ml konz. Schwefelsäure in einem 500 ml-Zweihalskolben, legt Vakuum von 10<sup>-3</sup> mbar an und erwärmt allmählich auf 50 °C. Unter anfänglichem Aufschäumen des Gemisches sublimiert **1** in den Luftkühler und wird von dort mittels eines Heißluftföhns in die gekühlte Vorlage übergetrieben. – Ausb. 41,42 g (91%) **1** aus **4a**, *F.* 46 °C.

**Tab. 3** Ausbeuten und analytische Daten der Silylierungsprodukte **16, 17** von Nitroalkanen **15**

	Ausb. (%)	<i>Kp.</i> (°C/mbar)	Summenformel (Molmasse)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
<b>16a</b>	82	– <sup>a)</sup>	–	1,08 (d, <i>J</i> = 6,5 Hz, 6H, SiCH), 1,10–1,25 (m, 36H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,97 (s, 3H, =CCH <sub>3</sub> ), 4,56 (s, 1H, =CH <sub>2</sub> ), 4,97 (s, 1H, =CH <sub>2</sub> )
<b>17a</b>	60	119/0,006	C <sub>21</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (401,8)	1,00–1,09 (m, 36H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,10–1,25 (m, 6H, SiCH), 1,94 (s, 3H, N=CCH <sub>3</sub> ), 4,22 (s, 2H, OCH <sub>2</sub> )
( <i>E</i> + <i>Z</i> )- <b>17b</b>	36	102/0,001	C <sub>22</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (415,8)	( <i>E</i> ): 0,88 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1,01–1,09 (m, 36H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,13–1,30 (m, 6H, SiCH), 1,53–1,73 (m, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 4,24 (t, d, <i>J</i> = 7,5, 7,5 Hz, 1H, O–CH), 7,35 (d, <i>J</i> = 7,5 Hz, 1H, N=CH) ( <i>Z</i> ): 0,93 (t, <i>J</i> = 7,4 Hz, 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1,01–1,09 (m, 36H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,13–1,30 (m, 6H, SiCH), 1,53–1,73 (m, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 5,14 (t, d, <i>J</i> = 5,8, 5,8 Hz, 1H, OCH), 6,38 (d, <i>J</i> = 5,8 Hz, 1H, N=CH)
<b>17c</b>	49	122/0,006	C <sub>23</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (427,8)	1,05–1,07 (m, 36H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,09–1,23 (m, 6H, SiCH), 1,59–1,73 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 1,74–1,88 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1,90–2,00 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4,59 (t, <i>J</i> = 4,5 Hz, 1H, OCH)

<sup>a)</sup> Umwandlung in **17a** beim Destillieren

**Tab. 4** Ausbeuten und analytische Daten der Alkine **19a–c, 21**

	Ausb. (%)	<i>Kp.</i> (°C/mbar)	Reakt.-Zeit (h)	Summenformel (Molmasse)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
<b>19a</b>	56	120/16 <sup>a)</sup>	300	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> Si (216,4)	0,22 (s, 6H, SiCH <sub>3</sub> ), 1,04 (s, 9H, SiCCH <sub>3</sub> ), 7,31–7,33 (m, 3H <sub>Aryl</sub> ), 7,48–7,52 (m, 2H <sub>Aryl</sub> )
<b>19b</b>	85	83/0,006	70	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> Si (258,5)	1,06 (s, 3H, SiCH), 1,13 (s, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 7,27–7,29 (m, 3H <sub>Aryl</sub> ), 7,45–7,49 (m, 2H <sub>Aryl</sub> )
<b>19c</b>	34	98/0,006	70	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> OSi <sub>2</sub> (368,8)	1,01–1,18 (m, 42H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 4,41 (s, 2H, OCH <sub>2</sub> )
<b>21</b>	59	162/0,0002	92	C <sub>28</sub> H <sub>54</sub> Si <sub>2</sub> (446,9)	1,04 (s, 36H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,06 (s, 6H, SiCH), 1,43–1,54 (m, 8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ), 2,23 (t, <i>J</i> = 6,5 Hz, 4H, =C–CH <sub>2</sub> )

<sup>a)</sup> Lit. [40] 72 °C/0,15 Torr

**Tab. 5** Ausbeuten und analytische Daten der Triisopropylsilylaromaten **30**, **32** und -Heteroaromaten **23**, **24**, **26**, **28**

	Ausb. (%)	Kp. (°C/mbar)	Reakt.-Zeit (h)	Summenformel (Molmasse)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
<b>23</b>	74	140/16	41	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> NSi (237,5)	1,07 (d, <i>J</i> = 6,5 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,19 (hept, <i>J</i> = 6,5 Hz, 3H, SiCH), 3,66 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 6,20 (d, d, <i>J</i> = 1,6 Hz, 2,3 Hz, 1H <sub>Pyrr</sub> ), 6,62 (d, d, <i>J</i> = 1,6 Hz, 2,0 Hz, 1 H <sub>Pyrr</sub> ), 6,68 (d, d, <i>J</i> = 2,0 Hz, 2,3 Hz, 1 H <sub>Pyrr</sub> )
<b>24</b>	48	133/10 <sup>-2</sup>	100	C <sub>23</sub> H <sub>47</sub> NSi <sub>2</sub> (393,8)	1,02–1,09 (m, 36H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,18 (hept, <i>J</i> = 7,2 Hz, 3H, SiCH), 1,33 (hept, <i>J</i> = 7,2 Hz, 3H, SiCH), 3,71 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 6,43 (d, <i>J</i> = 1,5 Hz, 1H <sub>Pyrr</sub> ), 6,77 (d, <i>J</i> = 1,5 Hz, 1H <sub>Pyrr</sub> )
<b>26</b>	93	121	40	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NSi (287,5)	1,11 (d, <i>J</i> = 7,5 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,46 (hept, <i>J</i> = 7,5 Hz, 3H, SiCH), 3,75 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 7,05 (s, 1H <sub>Indol</sub> ), 7,08 (d, d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 1H <sub>Aryl</sub> ), 7,20 (d, d, <i>J</i> = 8,0 Hz, 1H <sub>Aryl</sub> ), 7,68 (d, <i>J</i> = 7,9 Hz, 1H <sub>Aryl</sub> )
<b>28</b>	58	– <sup>a)</sup>	330	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>Si</sub> (238,4)	1,09 (d, <i>J</i> = 7,0 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,27 (hept, <i>J</i> = 7,0 Hz, 3H, SiCH), 2,32 (d, <i>J</i> = 0,3 Hz, =CCH <sub>3</sub> ), 5,96 (d, q, <i>J</i> = 3,0 Hz, 0,3 Hz, 1H <sub>Furan</sub> ), 6,55 (d, <i>J</i> = 3,0 Hz, 1H <sub>Furan</sub> )
<b>30</b>	90	78	130	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> NSi (305,6)	1,07 (d, <i>J</i> = 7,3 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,17 (t, <i>J</i> = 7,1 Hz, 6H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1,31 (hept, <i>J</i> = 7,3 Hz, 3H, SiCH), 3,35 (q, <i>J</i> = 7,3 Hz, 4H, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 6,66 (d, <i>J</i> = 8,8 Hz, 2H <sub>Aryl</sub> ), 7,31 (d, <i>J</i> = 8,8 Hz, 2H <sub>Aryl</sub> )
<b>32</b>	28	103/7 × 10 <sup>-3</sup>	130	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> O <sub>Si</sub> (362,7)	1,07 (d, <i>J</i> = 7,5 Hz, 18H, SiCHCH <sub>3</sub> ), 1,35 (hept, <i>J</i> = 7,5 Hz, 3H, SiCH), 1,44 (s, 18H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 7,27 (s, 2H <sub>Aryl</sub> ), 5,20 (s, 1H, OH)

<sup>a)</sup> Zersetzt sich beim Destillieren

## Literatur

- [1] S. Jonas, Dissertation Universität Stuttgart, 1996
- [2] G. Simchen, H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West, *Synthesis* **1982**, 1
- [3] R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3899
- [4] a) G. Simchen in *Advances in Silicon Chemistry*, Vol. 1, Ed. G. L. Larson, JAI Press Inc. Greenwich, Connecticut; London, England 1991, S. 191; b) L. F. Tietze, K. Schiemann, C. Wegner, C. Wulff, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1164
- [5] G. van Look, G. Simchen, J. Heberle in *Silylating Agents*, 2. Ed., Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz 1985
- [6] S. Jonas, M. Westerhausen, G. Simchen, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 131
- [7] J. N. Meussdorfer, H. Niederprüm, *Chem. Ztg.* **1972**, 96, 582
- [8] J. Foropoulos, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3270
- [9] D. D. DesMarteau, *J. Fluorine Chem.* **1991**, 52, 7
- [10] A. Vij, Y. Z. Zheng, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3281
- [11] A. Trehan, A. Vij, M. Walia, G. Kaur, R. D. Verma, S. Trehan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7335
- [12] H. Kaur, G. Kaur, S. Trehan, *Synth. Commun.* **1996**, 26, 1925
- [13] loc. cit. [4], S. 199
- [14] loc. cit. [4], S. 206
- [15] U. Schmidt, R. Utz, A. Lieberknecht, H. Griesser, B. Potzoli, J. Bahr, K. Wagner, P. Fischer, *Synthesis* **1987**, 237
- [16] N. Fujii, Y. Hayashi, K. Akaji, S. Funakoshi, M. Shimmamura, S. Yuguchi, L. Lazarus, H. Yajima, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, 35, 1269
- [17] loc. cit. [4], S. 232
- [18] H. Feger, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 428
- [19] A. D. Dilman, A. A. Tishkov, I. M. Lyapkalo, S. L. Ioffe, Yu. A. Strelenko, V. A. Tartakovskiy, *Synthesis* **1998**, 181
- [20] E. Colvin in *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths London 1981, S. 165
- [21] loc. cit. [4], S. 240
- [22] loc. cit. [4], S. 242
- [23] M. W. Maichrzak, G. Simchen, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1299
- [24] M. W. Maichrzak, G. Simchen, *Synthesis* **1986**, 956
- [25] M. Weidenbruch, W. Schiffer, G. Hägele, W. Peters, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 90, 145
- [26] E. Piers, T. Wong, K. A. Ellis, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 2058
- [27] J. S. Mann, D. A. Widdowson, *Tetrahedron* **1991**, 47, 7981
- [28] P. Duhamel, D. Cahard, J.-M. Poirier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2509
- [29] T. Bach, K. Jödicke, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2457
- [30] J. Orban, J. V. Turner, B. Twitchin, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5099
- [31] I. Kopka, W. Rathke, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3771
- [32] L. R. Krepski, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3173
- [33] E. J. Corey, C. Rücker, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4345
- [34] K. Miura, Y. Takeyama, K. Oshima, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 1542
- [35] Y. Horiguchi, I. Suehiro, A. Sasaki, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6077
- [36] E. J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3455
- [37] A. Solladie-Cavallo, A. G. Csaky, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2585
- [38] P. F. Hudrlik, R. Feasley, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 18, 1781
- [39] R. H. Prince, R. E. Timms, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, 1, 129
- [40] N. J. Fitzmaurice, N. R. Jackson, P. Perlmutter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 375

Korrespondenzanschrift:  
 Prof. Dr. G. Simchen  
 Universität Stuttgart  
 Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung  
 Pfaffenwaldring 55  
 D-70569 Stuttgart