

## OPTISCH AKTIVE *O*-SILYL- $\beta$ -DICARBONYLVERBINDUNGEN

### I. DARSTELLUNG UND STRUKTUR

I. K. KUSNEZOWA und K. RÜHLMANN

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (D.D.R.)

E. GRÜNDEMANN

Zentralinstitut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen den 9. Juni 1972)

#### SUMMARY

The reaction of optically active methylphenyl- $\alpha$ -naphthylchlorosilane with acetylacetone, ethyl acetoacetate, diethyl malonate, ethyl butyrate, ethyl benzoacetate, and benzoylacetone in the presence of sodium or triethylamine leads to the formation of optically active *O*-silyl- $\beta$ -dicarbonyl compounds (I)-(VI) with inversion of configuration. The compounds (I)-(VI) are obtained as *cis-trans* mixtures, the *cis-trans*-ratio depending on the preparative conditions. At room temperature, the *cis*-isomer of (I) exhibits rapid intramolecular silyl group migration from one O-atom to the other with retention of configuration. The *trans*-isomers of (I)-(VI) are also able to exchange silyl groups, but by intermolecular transfer and obviously with inversion of configuration. On standing for a longer time or on heating to ca. 190° a *cis-trans*-rearrangement, which leads to racemisation, can be observed for all compounds.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung der optisch aktiven Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylchlorsilane mit Acetylaceton, Acetessigsäureäthylester, Diäthylmalonat, Butyrylessigsäureäthylester, Benzoylessigsäureäthylester und Benzoylacetone in Gegenwart von Natrium oder Triäthylamin führt unter Umkehr der Konfiguration zu den optisch aktiven *O*-Silyl- $\beta$ -dicarbonylverbindungen (I)-(VI). Die Verbindungen (I)-(VI) fallen in Form von *cis-trans*-Gemischen an, deren *cis-trans*-Verhältnis von den Darstellungsbedingungen abhängt. Die *cis*-Form von (I) zeigt bei Zimmertemperatur einen raschen intramolekularen Austausch des Silylrestes von einem O-Atom zum anderen, der unter Erhaltung der Konfiguration verläuft. Die *trans*-Formen von (I)-(VI) vermögen ebenso Silylreste auszutauschen, jedoch intermolekular und offenbar unter Umkehr der Konfiguration. Bei längerem Stehen oder beim Erhitzen auf ca. 190° tritt bei allen Verbindungen eine unter Razemisierung verlaufende *cis-trans*-Umlagerung ein.

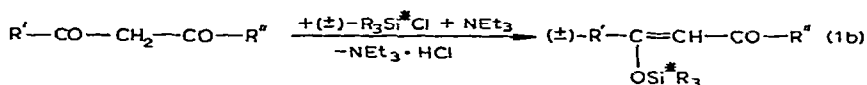
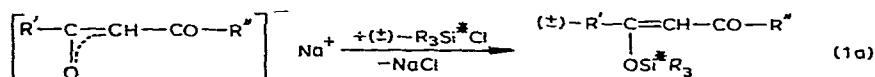
## EINLEITUNG

Trotz des in der letzten Zeit ständig gewachsenen Interesses an *O*-Silyl-Dicarbonylverbindungen<sup>1-10</sup> und an mechanistischen Untersuchungen mit Hilfe optisch aktiver Silylsysteme<sup>11-13</sup> gibt es bis heute keine Literaturhinweise auf optisch aktive *O*-Silyl-Dicarbonylverbindungen.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese und die Eigenschaften einiger optisch aktiver *O*-Silyl- $\beta$ -Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel  $R'C(OSi^*R_3)=CHCOR''$  berichtet.

## DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Die optisch aktiven *O*-Silyl- $\beta$ -Dicarbonylverbindungen wurden durch die Umsetzung der optisch aktiven Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylchlorosilane ( $R_3Si^*Cl$ ) mit äquimolaren Mengen  $\beta$ -Dicarbonylverbindung (Acetylaceton, Acetessigsäureäthylester, Diäthylmalonat, Butyrylessigsäureäthylester, Benzoylessigsäureäthylester und Benzoylaceton) in Gegenwart von Natrium oder Triäthylamin erhalten.



Die Geschwindigkeit der Umsetzungen (1a und 1b) hängt deutlich vom  $pK_a$ -Wert bzw. dem Gleichgewichts-Enol-Gehalt der Ausgangsdicarbonylverbindung ab. So setzen sich Benzoylaceton ( $pK_a$  9.4; 99% Enol) und Acetylaceton ( $pK_a$  9.0; 80% Enol) mit  $R_3Si^*Cl$  bei Raumtemperatur in wenigen Stunden um. Etwas langsamer

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER *O*-SILYL- $\beta$ -DICARBONYLVERBINDUNGEN  
 $R'-C(OSi^*R_3)=CH-CO-R''$ 

Verbindung	R'	R''	$[\alpha]_D^{20a}$		$n_D^{20}$
			Aus (+)- $R_3Si^*Cl$ gewonnen	Aus (-)- $R_3Si^*Cl$ gewonnen	
(I)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+24	-25	1.6099
(II)	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	+34	-33	1.5861
(III)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	+ 9.5	- 9.8	1.5620
(IV)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O		-18	
(V)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O		-25	
(VI)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		-22.5	

<sup>a</sup> Die Werte gelten für die über die Natrium-Verbindungen hergestellten Produkte. Die Drehwerte wurden in Cyclohexan bestimmt.

\*  $R_3Si^* = (CH_3)(C_6H_5)(\alpha\text{-}C_{10}H_7)Si$ .

(5–6 Std. bei 50–60°) reagiert der Acetessigsäureäthylester ( $pK_a$  10.7; 7.5% Enol) und sehr langsam (30–40 Std. bei 70–80°) verläuft die Reaktion mit dem Diäthylmalonat ( $pK_a$  13.3; 0.1% Enol).

Alle synthetisierten Verbindungen sind in organischen Lösungsmitteln gut lösliche, hellgelbe, nicht kristallisierende Öle, die im Vakuum, jedoch nur unter teilweiser Zersetzung und völliger Razemisierung destilliert werden können. Die Mehrzahl der dargestellten Verbindungen razemisiert bei längerem Stehen langsam.

Die Tabelle 1 gibt ein Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten *O*-Silyl- $\beta$ -Dicarbonylverbindungen.

#### STRUKTURAUFKLÄRUNG

Den bisherigen Erfahrungen entsprechend<sup>11</sup> sollten die Reaktionen des ( $\pm$ )- $R_3Si^*Cl$  mit den Anionen von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen unter Umkehr der Konfiguration verlaufen. Zur Sicherung dieser Annahme wurden mit den von uns synthetisierten Verbindungen ORD-Messungen durchgeführt. Für einen Vergleich erschienen uns die Verbindungen (–)-(I), (–)-(II), (–)-(III), (+) und (–)- $R_3Si^*OCH_3$  und (+)- und (–)- $R_3Si^*H$  geeignet<sup>14</sup>.

Die in Hexan gemessenen ORD-Kurven zeigen für alle (–)-Verbindungen im Bereich bis 325  $\mu m$  einen analogen stetigen Verlauf. (vgl. Fig. 1). Daraus möchten wir schliessen, dass die Verbindungen (–)-(I), (–)-(II), (–)-(III), (–)- $R_3Si^*OCH_3$  und (–)- $R_3Si^*H$  der gleichen Konfigurationsreihe angehören.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass die Reaktion der optisch aktiven Chlor-silane ( $\pm$ )- $R_3Si^*Cl$  mit den Anionen von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen in allen von uns untersuchten Fällen zur Umkehr der Konfiguration führt.

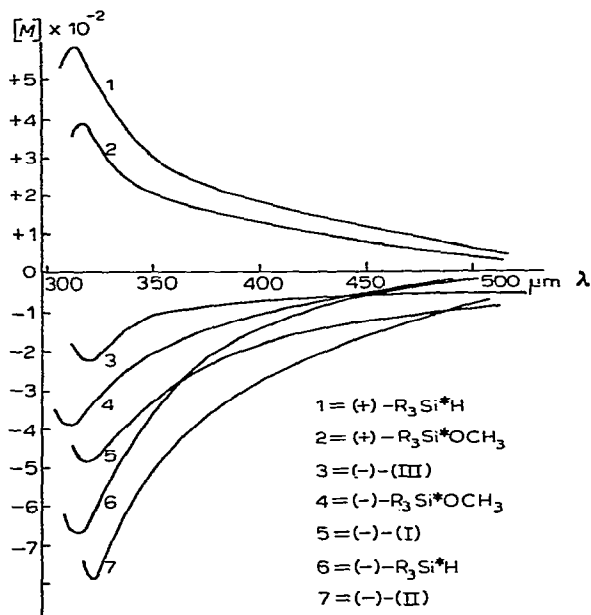


Fig. 1. ORD-Kurven der optisch aktiven *O*-Silyl- $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (–)-(I), (–)-(II) und (–)-(III) im Vergleich mit ( $\pm$ )- $R_3Si^*H$  und ( $\pm$ )- $R_3Si^*OCH_3$ . Die Messungen wurden in 0.1 %iger *n*-Hexan-Lösung bei 22° mit einem ORD-UV 5 der Japan Spectroscopic Co., Ltd. Tokio durchgeführt.

Weitere Aufschlüsse über die Struktur der erhaltenen Verbindungen sollten IR- und NMR-Studien erbringen.

Das IR-Spektrum von (I) zeigt im Bereich von 1500–1800  $\text{cm}^{-1}$  intensive Banden bei 1590–1595  $\text{cm}^{-1}$  und bei 1680  $\text{cm}^{-1}$ . Das Absorptionsband von 1590–1595  $\text{cm}^{-1}$  kann den C=C-Valenzschwingungen zugeordnet werden<sup>2,3</sup>, die durch Konjugation mit der Carbonylgruppe und der  $\text{R}_3\text{SiO}$ -Gruppe eine höhere Intensität besitzen und bei niedrigeren Wellenzahlen erscheinen als gewöhnlich. Das Spektrum von (II) zeigt im gleichen Bereich ebenfalls zwei starke Absorptionsbanden, die hier bei 1632 und bei 1715  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Die Lage der Banden entspricht völlig der Lage der in der Literatur beschriebenen Peaks für Trimethylsiloxycrotonsäureäthylester bei 1630  $\text{cm}^{-1}$ <sup>1-3,5</sup> und 1714–1715  $\text{cm}^{-1}$ <sup>2,3,5</sup>. Die Bande bei 1632  $\text{cm}^{-1}$  wird danach den C=C-Valenzschwingungen zugeordnet, die bei 1715  $\text{cm}^{-1}$  der Ester-carbonylgruppe, die mit der C=C-Bindung konjugiert ist. Im Spektrum der Verbindung (II) fehlt die Bande bei 1680  $\text{cm}^{-1}$ , die einer konjugierten  $\beta$ -Carbonylgruppe entsprechen würde.

Auch das Spektrum der Verbindung (III) zeigt zwei intensive Banden bei 1610 und 1740  $\text{cm}^{-1}$ .

Damit gleichen unsere Befunde völlig denen von West<sup>2,3</sup> und Andrianow<sup>5</sup> für Trialkylsiloxy-acetyl-acetonat- und -crotonat und wir dürfen annehmen, dass unsere Verbindungen (I) bis (VI) ausschliesslich in der *O*-silylierten Form vorliegen. Die Substanzen (I) und (II) wurden eingehend NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde zunächst gefunden, dass beide Verbindungen in *cis-trans*-Gemischen vorliegen, in denen das *cis-trans*-Verhältnis von den Darstellungsbedingungen und der Natur der  $\beta$ -Dicarbonylverbindung abhängt. Beim Erhitzen der Gemische findet bei ca. 190° eine *cis-trans*-Umlagerung statt<sup>8-10,15</sup>. In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung der *cis-trans*-Gemische in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen und der thermischen Behandlung angegeben.

TABELLE 2

*cis-trans*-VERHÄLTNISSE<sup>a</sup> BEI DEN VERBINDUNGEN (I) UND (II) (JEWEILS *cis/trans*)

Verbindung	Dargest. mit Natrium	Nach Erhitzen auf 190°	Dargest. mit Triäthylamin	Nach Erhitzen auf 190°
(I)	85/15 <sup>b</sup>	15/85 <sup>c</sup>	45/55 <sup>d</sup>	15/85 <sup>e</sup>
(II)	85/15 <sup>e</sup>	60/40 <sup>e</sup>	75/25 <sup>f</sup>	40/60 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Bestimmt durch Integration der C=C-H-Signale im NMR-Spektrum.

<sup>b</sup>  $[\alpha]_D^{20}$  bleibt ohne Lösungsmittel konstant, sinkt jedoch in  $\text{CCl}_4$  langsam ab.

<sup>c</sup> Völlig razemisiert; offenbar reichte bei (II) die Dauer des Erhitzens nicht zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes aus.

<sup>d</sup>  $[\alpha]_D^{20}$  sinkt mit und ohne Lösungsmittel rasch ab.

<sup>e</sup>  $[\alpha]_D^{20}$  bleibt mit und ohne Lösungsmittel konstant.

<sup>f</sup>  $[\alpha]_D^{20}$  sinkt mit und ohne Lösungsmittel sehr langsam ab.

Auch bei längerem Stehen in  $\text{CCl}_4$  wandelt sich die *cis*-Form von (I) langsam in die *trans*-Form um (vgl. Fig. 2). Diese Umwandlung ist ebenfalls mit Razemisierung verbunden.

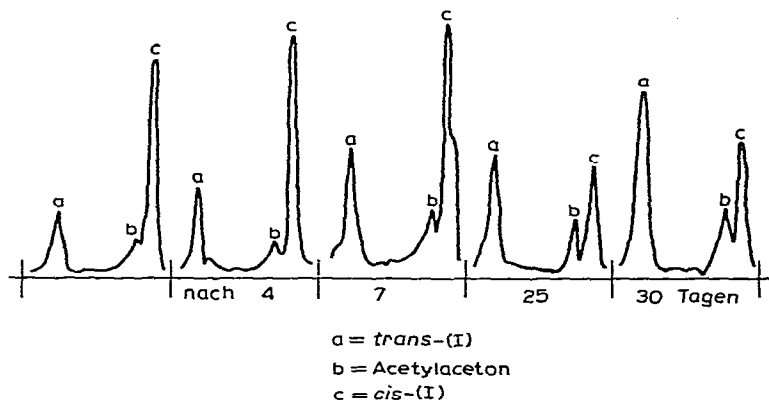


Fig. 2. Veränderung des *cis-trans*-Verhältnisses von (–)-(I), das über die Natrium-Verbindung hergestellt wurde, beim Stehen in  $\text{CCl}_4$ . Wiedergegeben sind die NMR-Vinylprotonensignale bei 5.52 bzw. 5.17 ppm (TMS als innerer Standard).

TABELLE 3

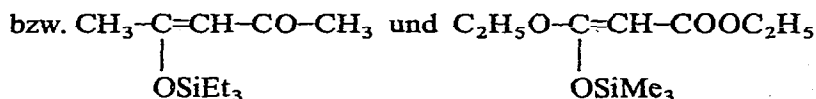
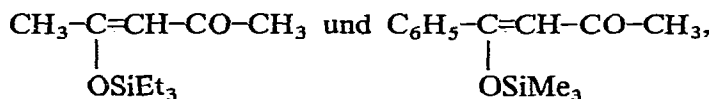
 $\delta$ -WERTE (PPM) FÜR DIE *cis-trans*-ISOMEREN VON (I) UND (II)<sup>a</sup>

	Si-C-H	C=C-H		$\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	O-C-C-H	$\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{O}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
<i>cis</i> -(I)	0.9	5.17	7.1–8.1	1.85	1.85		
<i>trans</i> -(I)	0.87	5.52	7.1–8.1	2.27	1.78		
<i>cis</i> -(II)	0.89	4.98	7.0–8.2	1.58		1.10	4.02
<i>trans</i> -(II)	0.88	5.17	7.0–8.2	2.30		1.08	3.92

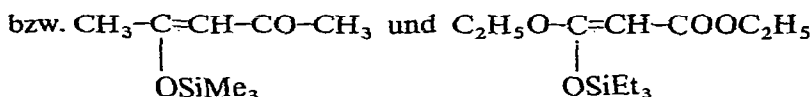
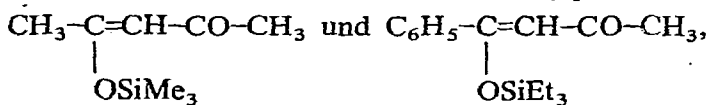
<sup>a</sup> Die Werte wurden in ca. 10%iger  $\text{CCl}_4$ -Lösung mit einem 60  $\text{MH}_2$ -Gerät der Fa. Varian gemessen. (TMS als innerer Standard).

Die NMR-spektroskopischen Daten (vgl. Tabelle 3) lassen weiterhin darauf schliessen, dass bei den *cis*-Formen mit gleichen R-Resten ( $\text{R}' = \text{R}''$ ) ein rascher intramolekularer Austausch der  $\text{R}_3\text{Si}^*$ -Reste von einem O-Atom zum anderen erfolgt<sup>8–10</sup>.

Bei diesen intramolekularen, nach einem  $\text{S}_{\text{N}}\text{i}(\text{Si})$ -Mechanismus verlaufenden Umlagerungen sollte die Konfiguration am Si-Atom erhalten bleiben. Tatsächlich zeigen Gemische von (I) mit hohem *cis*-Anteil entweder überhaupt keine oder nur eine langsame Razemisierung. Das NMR-Spektrum der *cis*-Form von (II) gibt dagegen keine Anzeichen für einen Si-Gruppen-Austausch von einem O-Atom zum anderen. Die *trans*-Formen sind ebenfalls in der Lage, Silylgruppen auszutauschen. Die Reaktionen verlaufen jedoch viel langsamer und offenbar intermolekular<sup>16</sup>. So wurden schon nach kurzem Stehen von Gemischen aus



neben den Ausgangsverbindungen die "Kreuzungsprodukte"



gaschromatographisch nachweisbar. Der intermolekulare Austausch sollte unter Umkehr der Konfiguration ablaufen. Tatsächlich entspricht, wie vorläufige kinetische Studien zeigten, die Razemisierungsgeschwindigkeit dem Anteil der Gemische an *trans*-Form. Über Untersuchungen zum Mechanismus des intermolekularen Austausches von Si-Resten wird in Kürze berichtet werden.

#### EXPERIMENTELLES

##### (-)-*O*-Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylsilyl-acetylacetonat(-)-(I)

1. 5.66 g (0.02 Mol) (-)-Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylchlorsilan wurden in 10 ml abs. Äther gelöst und unter Rühren langsam zu einer Mischung aus 2.02 g (0.02 Mol) über KOH destilliertem Triäthylamin, 2.0 g (0.02 Mol) frisch destilliertem Acetylaceton und 10 ml abs. Äther getropft. Nach dem Zutropfen wurde noch einen Tag bei Raumtemperatur nachgerührt, dann vom Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt und destilliert. Es wurden 6.72 g (97%) (-)-(I) als hellgelbes Öl erhalten. Sdp. 180–183°/0.3 mm (unter Razemisierung)  $n_D^{20}$  1.6108 (Gef.: C, 76.09; H, 6.26; Si, 8.02. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Si ber.: C, 76.26; H, 6.35; Si, 8.07%.)

2. Zu einer Suspension von 0.02 Mol Natrium-Acetylacetonat [aus 0.46 g (0.02 Gramm-Atom) Natrium und 2.0 g (0.02 Mol) Acetylaceton] in 10 ml abs. Toluol wurden 5.66 g (0.02 Mol) (-)-Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylchlorsilan in 10 ml abs. Toluol unter Rühren bei Raumtemperatur gegeben. Nach der Zugabe wurde noch 5–6 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt, 20 ml abs. Äther oder *n*-Pentan zugesetzt, vom Natriumchlorid abgesaugt und die klare neutrale Reaktionslösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 6.63 g (96%) (-)-(I) erhalten.

Analog wurde (+)-CH<sub>3</sub>C(OSi\*R<sub>3</sub>)=CHCOCH<sub>3</sub> aus (+)-R<sub>3</sub>Si\*Cl dargestellt.

##### (-)- $\beta$ -(Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylsiloxy)-crotonsäureäthylester(-)-(II)

1. Zu einer Suspension von 0.02 Mol Natrium-Acetessigsäureäthylester [aus 0.46 g (0.02 Gramm-Atom) Natrium und 2.6 g (0.02 Mol) Acetessigester] in 1.5 ml abs. Toluol wurden 5.66 g (0.02 Mol) (-)-Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylchlorsilan in 10 ml abs. Toluol getropft.

Nach dem Zutropfen wurde das Reaktionsgemisch noch 6–8 Stdn. bei 50–60° nachgerührt, 20 ml abs. Äther hinzugegeben und nochmals 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde vom Natriumchlorid abgesaugt und die klare neutrale Reaktionslösung im Vakuum eingedunstet. Es wurden 7.35 g (98%) (-)-(II) erhalten.  $n_D^{20}$  1.5861 (Gef.: C, 73.33; H, 6.17. C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>Si ber.: C, 73.36; H, 6.43%.)

2. Zu einer Lösung von 2.6 g (0.02 Mol) Acetessigester und 2.02 g (0.02 Mol) Triäthylamin in 15 ml abs. Toluol wurden 5.66 g (0.02 Mol) (-)-Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylchlorsilan in 10 ml abs. Toluol getropft. Nach 5–6 Stdn. Erhitzen auf 50°

wurde vom Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt und die Reaktionslösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 6.93 g (92%) (–)-(II) erhalten.

Analog wurde (+)- $\text{CH}_3\text{C}(\text{OSi}^*\text{R}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  aus (+)- $\text{R}_3\text{Si}^*\text{Cl}$  und Natrium-Acetessigsäureäthylester dargestellt.

(–)-*O*-Äthyl-*O'*-methylphenyl- $\alpha$ -naphthylsilyl-carbäthoxyketenacetal (–)-(III)

In der gleichen Weise wurde (–)-(III) aus (0.02 Mol) Natrium-Diäthylmalonat [aus 3.2 g Diäthylmalonat und 0.46 g Na] und 5.66 g (0.02 Mol) (–)- $\text{R}_3\text{Si}^*\text{Cl}$  in 15 ml abs. Toluol durch 30–40 Stdn. Erwärmen auf 70–80° dargestellt. Es wurden 7.1 g (87%) (–)-(III) als hellgelbes Öl erhalten.  $n_D^{20}$  1.5620 (Gef.: C, 70.47; H, 6.24.  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}$  ber.: C, 70.90; H, 6.45%.)

Analog wurde aus (+)- $\text{R}_3\text{Si}^*\text{Cl}$  (+)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{OSi}^*\text{R}_3)=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$  dargestellt.

(–)- $\beta$ -(Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylsiloxy)- $\beta$ -*n*-propylacrylsäureäthylester (–)-(IV)

(–)-(IV) wurde analog aus 0.01 Mol Natrium-Butyrylessigsäureäthylester (aus 1.58 g Butyrylessigsäureäthylester und 0.23 g Natrium) und 2.83 g (0.01 Mol) (–)- $\text{R}_3\text{Si}^*\text{Cl}$  in 15 ml abs. Toluol dargestellt. Es wurden 3.76 g (93%) (–)-(IV) als hellgelbes zähes Öl erhalten. (Gef.: C, 73.89; H, 7.05; Si, 7.11.  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$  ber.: C, 74.22; H, 6.98; Si, 6.92%.)

(–)- $\beta$ -(Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylsiloxy)-zimtsäureäthylester (–)-(V)

Aus 0.01 Mol Natrium-Benzoylessigsäureäthylester (aus 1.92 g Benzoylessigsäureäthylester und 0.23 g Na) und 2.83 g (0.01 Mol) (–)- $\text{R}_3\text{Si}^*\text{Cl}$  in 15 ml abs. Toluol wurde (–)-(V) als hellgelbes zähes Öl gewonnen. Die Ausbeute betrug 4.2 g (96%). (Gef.: C, 74.98; H, 6.37.  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$  ber.: C, 76.45; H, 5.98%.)

(–)- $\beta$ -(Methylphenyl- $\alpha$ -naphthylsiloxy)-styrylmethylketon (–)-(VI)

Aus 0.01 Mol Natrium-Benzoylacetat (aus 1.62 g Benzoylacetat und 0.23 g Na) und 2.83 g (0.01 Mol) (–)- $\text{R}_3\text{Si}^*\text{Cl}$  in 15 ml abs. Toluol wurden 3.5 g (85%) (–)-(VI) als ein gelbes zähes Öl dargestellt. (Gef.: C, 77.91; H, 6.45.  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$  ber.: C, 79.37; H, 5.92%.)

DANK

Für die Unterstützung bei der Aufnahme der ORD-Kurven danken wir den Herren Dr. W. Döpke aus der Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin und Dr. S. V. Vitt aus dem Institut für Elementorganische Verbindungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR in Moskau und für die Aufnahme der Gaschromatogramme Herrn Dr. G. Michael aus der Sektion Chemie der Humboldt-Universität recht herzlich.

LITERATUR

- 1 H. Gilman und R. N. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 967.
- 2 R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3246.
- 3 R. West, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1552.

- 4 K. A. Andrianov und L. I. Makarova, *Izv. Akad. Nauk, Otd. Khim. Nauk*, (1957) 569.
- 5 K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov und E. A. Kashutina, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 297.
- 6 L. Birkofer, A. Ritter und H. Vernaleken, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2518.
- 7 U. Schmidt und M. Schwochau, *Tetrahedron Letters*, (1967) 875.
- 8 J. J. Howe und T. J. Pinnavaia, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5378.
- 9 T. J. Pinnavaia, W. T. Collins und J. J. Howe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4544.
- 10 H. Shanan-Atidi und Y. Shvo, *Tetrahedron Letters*, (1971) 603.
- 11 L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 12 A. G. Brook, D. M. MacRae und W. W. Limburg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5493.
- 13 W. A. Tshausov und Yu. I. Baukov, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 1426.
- 14 K.-D. Kaufmann, U. Mann und K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 5 (1965) 188.
- 15 C. Berth, K. Fechner, K.-D. Kaufmann, G. Michael und G. Tomaschewski, *Z. Chem.*, 11 (1971) 102.
- 16 I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina und E. N. Kramarova, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 35.
- 17 Yu. I. Baukov und I. F. Lutsenko, *Organometal. Chem. Rev. A.*, 6 (1970) 355.