

## SILICIUM-VERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

### VI\*. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DES TRI-*t*-BUTYLSILANS UND DER TRI-*t*-BUTYLHALOGENSILANE

MANFRED WEIDENBRUCH\*, HELGE PESEL, WALTER PETER und REMY STEICHEN  
*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, D-5100 Aachen (B.R.D.)*  
 (Eingegangen 20. Juni 1977)

#### Summary

Tri-*t*-butylsilane has been prepared by treatment of *t*-butyllithium with  $\text{HSiCl}_3$  or  $\text{HSiF}_3$ . Reactions of this compound with the halogens  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , and the pentafluorides  $\text{PF}_5$  or  $\text{SbF}_5$  gave the expected tri-*t*-butylhalosilanes. With  $\text{SO}_3$  bis-(tri-*t*-butylsilyl) sulfate is obtained via tri-*t*-butylsilanole. Reaction with dihalocarbenes obtained from phenyl(trihalomethyl)mercury compounds or the system haloform/base leads to the corresponding tri-*t*-butyl(dihalomethyl)silanes. The reactions with nucleophiles proceed much less readily. Until now only the reaction of tri-*t*-butylhalosilanes with  $\text{LiAlD}_4$  and with  $\text{KOH}$  giving tri-*t*-butylsilane- $d_1$  and tri-*t*-butylsilanole could be carried out.

The attempted preparation of long-living tri-*t*-butylsilyl-radicals as well as the direct observation of tri-*t*-butylsilicenium ions was unsuccessful. In the first case intermolecular hydrogen abstraction by the radical leads to the hydrosilane, and in the second case the experimental results are better explained by Lewis-acid-base interactions than by silicenium ion formation.

#### Zusammenfassung

Tri-*t*-butylsilan wurde aus  $\text{HSiCl}_3$  oder vorteilhafter aus  $\text{HSiF}_3$  und *t*-Butyllithium erhalten. Seine Umsetzungen mit den Halogenen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  und den Pentafluoriden  $\text{PF}_5$  bzw.  $\text{SbF}_5$  ergaben die erwarteten Tri-*t*-butylhalogensilane. Mit  $\text{SO}_3$  wird über die Zwischenstufe des Tri-*t*-butylsilanols das Bis(tri-*t*-butylsilyl)sulfat erhalten. Die Einwirkung von Dihalogencarbenen, die sowohl aus den Phenyltrihalogenmethylquecksilber-Verbindungen als auch aus den Systemen Haloform/Base generierbar sind, führt zu den entsprechenden Tri-*t*-butyldihalogenmethylsilanen. Weniger glatt verlaufen die Umsetzungen mit nu-

\* Mitteilung V siehe Lit. 1, vorläufige Mitteilungen siehe Lit. 7 und 10.

cleophilen Partnern, von denen bisher lediglich die Reaktionen der Tri-*t*-butylhalogensilane mit  $\text{LiAlD}_4$  und mit  $\text{KOH}$  zu Tri-*t*-butylsilan- $d_1$  und Tri-*t*-butylsilanol realisiert werden konnten.

Versuche zur Bildung langlebiger Tri-*t*-butylsilyl-Radikale blieben ebenso wie Untersuchungen zum direkten Nachweis von Tri-*t*-butylsilicenium-Ionen ohne das gewünschte Ergebnis, da im ersten Falle das gebildete Radikal durch intermolekulare Wasserstoffabstraktion in das Hydridosilan übergeführt wurde. Im zweiten Falle werden die experimentellen Ergebnisse besser mit Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen als mit der Bildung von Siliceniumionen gedeutet.

## Einleitung

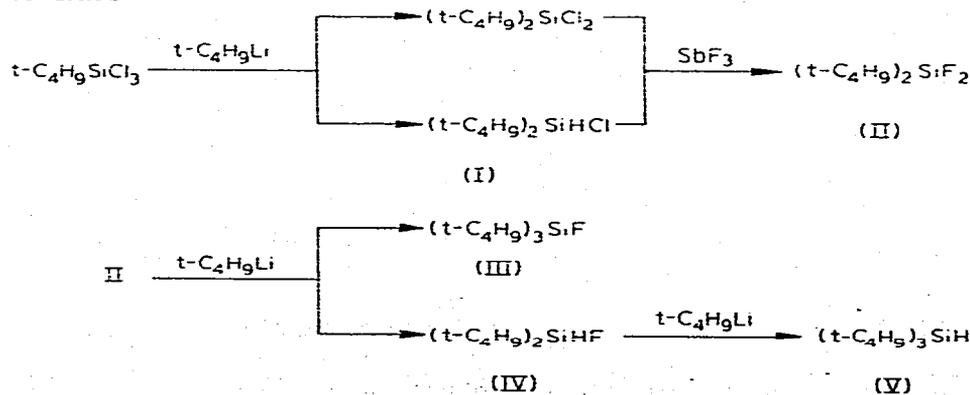
*t*-Butyltrichlorosilan und Di-*t*-butyldichlorsilan, die ersten *t*-butylsubstituierten Silane, wurden schon vor nahezu dreissig Jahren von Whitmore und Mitarbeitern [2,3] dargestellt. Da ihre Versuche, eine dritte *t*-Butylgruppe an das Silicium zu binden, ebenso wie später vorgenommene Untersuchungen zur Synthese von Tri-*t*-butylsilanen [4] ohne Erfolg blieben, wurde schliesslich postuliert, diese Moleküle seien aufgrund extrem starker intramolekularer sterischer Wechselwirkungen nicht darstellbar.

Erst 1975 gelang es drei Arbeitskreisen nahezu gleichzeitig, das Tri-*t*-butylsilan herzustellen [5–8] und in einigen Aspekten seiner Chemie zu charakterisieren [7–10]. Im Folgenden berichten wir über Darstellung und chemische Eigenschaften dieser Verbindung und der sich hiervon ableitenden Tri-*t*-butylhalogensilane.

## Ergebnisse und Diskussion

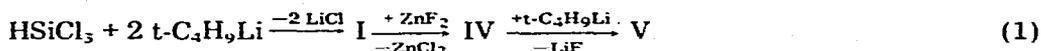
Basierend auf den Erfahrungen bei der Gewinnung des Tetraisopropylsilans [11], nach denen beim Auftreten sterischer Hinderungen die Einwirkung des jeweiligen Lithiumorganyls auf die Si–F Bindung der entsprechenden Reaktion mit der Si–Cl Bindung deutlich vorzuziehen ist, ging unser erster Syntheseweg vom Siliciumtetrachlorid aus, das nach Schema 1 mit *t*-Butyllithium zunächst

SCHEMA 1

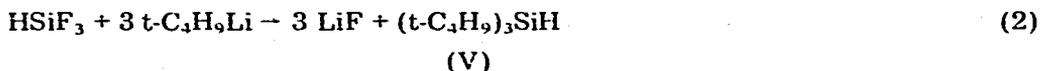


in das Mono- und in einem getrennten Schritt in das Disubstitutionsprodukt übergeführt wurde. Hierbei resultierten neben dem Di-t-butylchlorosilan erhebliche Mengen an Di-t-butylchlorosilan (I), die beide beim Erhitzen mit Antimontrifluorid einheitlich das Di-t-butyldifluorsilan (II) ergaben. Erneute Einwirkung von t-Butyllithium auf II lieferte nicht das zu erwartende Tri-t-butylfluorsilan (III) sondern als dominierendes Produkt das Tri-t-butylsilan (V).

Da die Umsetzung zwischen II und t-Butyllithium nahezu unabhängig von den molaren Verhältnissen der Edukte abläuft, ist anzunehmen, dass parallel zur Transalkylierung unter Bildung sehr geringer Mengen an III vergleichsweise schnell das Di-t-butylfluorsilan (IV) resultiert, das dann ebenfalls schnell zu V weiterreagiert. Bedingt durch die nahezu identischen Siedepunkte von III und V gelingt es nur mit aufwendigen Trennverfahren, aus dem erhaltenen Gemisch reines V destillativ zu isolieren. Die gleiche Schwierigkeit weist auch die von Siliciumtetrafluorid ausgehende Methode [8] auf, bei der die Bildung von V gleichfalls über die Zwischenstufen II und IV erfolgt. Vermieden werden diese Trennprobleme beim Einsatz von Trichlorsilan, das mit t-Butyllithium ohne äusseres Erhitzen in einem Schritt das Disubstitutionsprodukt I liefert. Durch schonende Fluorierung mit nicht zu scharf getrocknetem Zinkfluorid resultiert neben wenig Di-t-butylfluorsilanol hauptsächlich IV, das dann mit weiterem t-Butyllithium zu reinem V reagiert.



Noch einfacher verläuft die Synthese von V durch Umsetzung von Trifluorsilan mit t-Butyllithium in Heptan als Solvens, da hierbei das gesuchte Silan V in nur einem Reaktionsschritt entsteht.



Das auf den beiden letztgenannten Wegen bequem zugängliche V reagiert mit den schwereren Halogenen, für die ein elektrophiler Angriff auf die Si—H Bindung gesichert ist [12], quantitativ zu den entsprechenden Tri-t-butylhalogen-silanen.

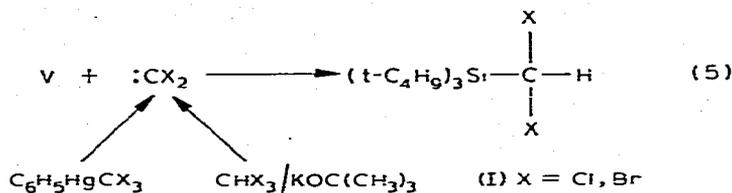


Bei  $\text{X}_2 = \text{Cl}_2$  oder  $\text{Br}_2$  können als Lösungsmittel sowohl Tetrachlorkohlenstoff als auch Pentan Verwendung finden, während bei  $\text{X}_2 = \text{I}_2$  Chloroform den Vorzug verdient. Wichtig ist bei der Chlorierung von V die Durchführung der Reaktion und die Aufarbeitung um oder unterhalb von  $0^\circ\text{C}$ , da schon bei Raumtemperatur die Chlorierung der C—H Bindungen einsetzt. Ebenso glatt verläuft die Einwirkung der Lewis-Säuren  $\text{PF}_5$  oder  $\text{SbF}_5$ , das Letztere gelöst in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, auf V zum Tri-t-butylfluorsilan III.



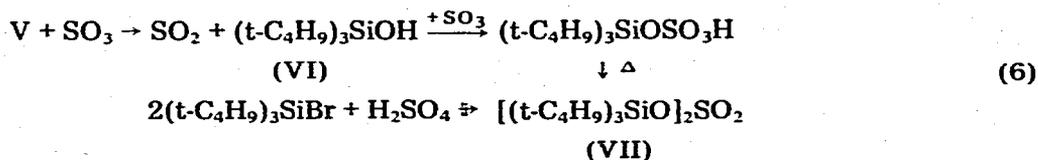
Dagegen blieben Versuche, III durch nucleophilen Chlor—Fluor-Austausch

mit  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{ZnF}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  oder durch einen nucleophilen Angriff auf die Si—H Bindung in V mit HF auf Palladiumkohle oder mit Triphenylmethyltetrafluoroborat zu gewinnen, ausnahmslos ohne Ergebnis. Diese Differenzierung im Reaktionsverhalten, leicht erfolgende Umsetzung mit Elektrophilen aber schwer oder garnicht ablaufende Reaktionen mit Nucleophilen, zeigt sich auch bei der Einwirkung von Carben-Transfer-Agentien auf V. Während V mit dem vermutlich nucleophil angreifenden Diazomethan keine Methyleneinschiebung in die Si—H Bindung eingeht, wird mit Dihalogencarbenen, für die ein direkter elektrophiler Angriff auf die Si—H Bindung feststeht [13], trotz der gegenüber dem Methylen stark erhöhten Raumerfüllung dieser Teilchen eine problemlose Insertion erreicht.



Als Transfer-Agentien kommen sowohl die Phenyltrihalogenmethylquecksilber-Verbindungen als auch das System Haloform/Base in Frage. Der letztgenannte Weg ist insofern ungewöhnlich, als dieses System wegen der Basenempfindlichkeit von Si—H-Bindungen bisher in der Siliciumchemie nicht verwendet werden konnte. Bei gemeinsamer Einwirkung von Iodoform und Kalium-t-butanolat auf V scheint auch das Diiodmethyl-Derivat zu entstehen, das sich allerdings beim Versuch der Isolierung durch fraktionierende Sublimation zum Tri-t-butylsilylhydrogensulfat zerlegt.

Weitere Beispiele für die je nach Partner stark unterschiedliche Reaktivität von V bilden die Umsetzungen mit einigen Schwefelverbindungen. Während  $\text{SO}_2$  wohl wegen der zu geringen Elektrophilie dieses Oxids keine Reaktion mit V eingeht, wird mit  $\text{SO}_3$  über die Zwischenstufen des Tri-t-butylsilylhydrogensulfats (VI) und des nicht in reiner Form zu gewinnenden Tri-t-butylsilylhydrogensulfats schliesslich das Bis(tri-t-butylsilyl)sulfat (VII) erhalten.



Der übliche Zugang zu den Disilylestern der Schwefelsäure [14] versagt dagegen, da weder das Chlor- noch das Bromsilan in siedendem Cyclohexan mit Schwefelsäure reagieren. Ebenfalls ohne Ergebnis blieben Versuche, V mit Schwefel ohne Lösungsmittel oder in Dekalin als Lösungsvermittler umzusetzen. In Dimethylsulfoxid jedoch führte die gleiche Umsetzung wiederum zur Bildung von VII und Dimethylsulfid. Da die in getrennten Versuchen durchgeführten Reaktionen zwischen jeweils zwei der drei Ausgangskomponenten ausnahmslos ohne Resultat verliefen, kann bisher keine plausible Interpretation zum Verständnis des Umsetzungsablaufes gegeben werden.

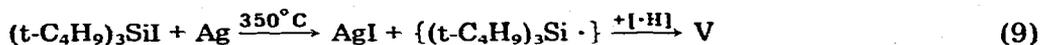


Weniger gut verlaufen die Umsetzungen von V und den Tri-t-butylhalogensilanen mit nucleophilen Partnern. So reagiert beispielsweise Tri-t-butylchlorosilan mit keinem der folgenden Edukte: gasförmiges oder flüssiges Ammoniak, Natriumamid oder Lithiumazid in siedendem Benzol, Lithiumaluminiumhydrid in verschiedenen Ethern, Silbernitrit oder Silbernitrat in THF. Ausnahmen bilden die Umsetzung des Chlorsilans mit Kaliumhydroxid in Ethanol, die sehr langsam das Silan VI ergibt, und die Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf das Fluorsilan III, die zum Hydridosilan V [8] führt. Die entsprechende Reaktion mit  $\text{LiAlD}_4$  liefert ebenfalls in guter Ausbeute das  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiD}$ , welches neben dem Molekülion im Massenspektrum bei A 201 (22% rel. Intensität) durch  $\nu(\text{Si-D})$   $1520\text{ cm}^{-1}$  im Schwingungsspektrum charakterisiert ist. Für das Silanol VI fanden wir im Erhitzen von V mit Silbernitrat ein einfacheres Verfahren als es die Hydrolyse des Chlorsilans darstellt.



*Versuche zum Nachweis langlebiger Tri-t-butylsilyl-Radikale und von Siliciumionen.*

Kurz vor der Entdeckung der ersten Tri-t-butylsilane war von Ingold et al. [15] prognostiziert worden, dass im Bereich der Siliciumchemie das Tri-t-butylsilyl-Radikal die grösste Chance auf Langlebigkeit haben sollte. Diese Voraussage konnte bisher nicht bestätigt werden, da das genannte Teilchen ausgehend von Tri-t-butylsilsilan zwar leicht gebildet wird, jedoch durch intermolekulare Wasserstoffübertragung spontan zum Hydridosilan V weiterreagiert, beispielsweise:

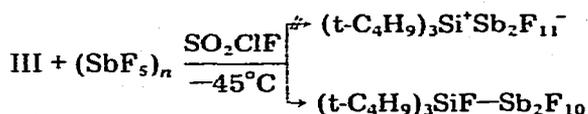


Weitere Versuche, in denen zur Enthalogenierung Natriumamalgam, Hexamethyldizinn oder eine flüssige Natrium-Kalium-Legierung verwendet wurden, erbrachten das gleiche Ergebnis. In keinem Falle war ESR-spektroskopisch das Auftreten langlebiger Silylradikale nachweisbar. Die zunächst unübersichtlich ablaufende Umsetzung von V mit Di-t-butylperoxid konnte durch Einsatz des Tri-t-butylsilans- $d_1$  teilweise aufgeklärt werden. Die Bildung von  $(\text{CH}_3)_3\text{COD}$  sprach auch hier für das intermediäre Entstehen des Tri-t-butylsilyl-Radikals, das dann jedoch zu höhermolekularen Produkten unbekannter Zusammensetzung weiterreagierte.

Weniger eindeutig verliefen unsere Untersuchungen zum NMR-spektroskopischen Nachweis von Tri-t-butylsilicium-Ionen, wie generell die Frage nach der Existenz dieser Teilchen zur Zeit wieder völlig offen ist. Nachdem bis 1974 alle Versuche zur Bildung solcher Ionen ergebnislos geblieben waren oder sich nachträglich als irrig herausstellten [16], erschienen 1975 zwei Arbeiten [17,18], die beide den Nachweis von Silicium-Ionen zum Inhalt hatten. Im folgenden Jahr wurde in mehreren Publikationen [19-21] jedoch sichergestellt, dass die als Zwischenstufen formulierten Perchlorate [17,18] nicht in Ionenform, sondern als kovalent strukturierte Verbindungen vorlagen.

Unsere Arbeiten auf diesem Gebiet wurden durch eine Untersuchung von Olah und Mo [22] initiiert, die analog der Bildung von Carbeniumionen versucht hatten, aus Methylfluorsilanen in dem extrem schwach nucleophilen System Antimonpentafluorid/Sulfurylchloridfluorid die entsprechenden Methylsilicenium-Ionen zu erzeugen. Statt einer Fluoridabspaltung unter Erniedrigung der Koordinationszahl auf drei kam es im Gegenteil durch Rückverbrückung mit dem  $\text{SbF}_5$  zu einer Pentakoordination des Siliciums.

Beim Einsatz von III sollte eine solche Ausweichreaktion sowohl aus sterischen als auch aus elektronischen Gründen erschwert und somit eine Möglichkeit zur Erzeugung von Tri-*t*-butylsilicenium-Ionen in dem von Olah und Mo gewählten Milieu gegeben sein. Tatsächlich bildeten sich beim Zusammengeben der farblosen Lösungen von III in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  und von  $\text{SbF}_5$  im gleichen Solvens unter strengem Feuchtigkeitsausschluss bei  $-45^\circ\text{C}$  spontan orangerote Lösungen, die als erster Hinweis auf das Vorliegen einer Wechselwirkung zwischen den Edukten zu werten waren. In den ebenfalls bei  $-45^\circ\text{C}$  aufgenommenen Protonenspektren wurde das in reinem  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $\delta$  1.56 ppm liegende Singulett der Methylprotonen bei zunehmender  $\text{SbF}_5$ -Konzentration immer kleiner und durch ein um 0.2 ppm zu niederem Feld verschobenes Signal ersetzt. Dieser Vorgang war bei einem Verhältnis Fluorsilan zu  $\text{SbF}_5$  gleich 1 : 5 abgeschlossen. Korrespondierend hierzu trat bei höheren  $\text{SbF}_5$ -Überschüssen bis zu einem Grenzverhältnis von III zu  $\text{SbF}_5$  gleich 1 zu 2 das Si-F-Signal nicht mehr in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren auf. Erst bei Erhöhung der Menge an III über dieses Verhältnis hinaus konnte das Si-F-Singulett mit  $\Phi^*$  157.5 ppm, gemessen gegen  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-45^\circ\text{C}$ , wieder bei der chemischen Verschiebung beobachtet werden, die es auch bei Abwesenheit des  $\text{SbF}_5$  aufwies. Obgleich diese Befunde durchaus mit der Bildung von Siliceniumionen in Einklang gebracht werden können, spricht das Misslingen von Abfangreaktionen mit protischen Verbindungen wie Wasser und Benzol oder mit Salzen wie Natriumtrifluoracetat eher für das Auftreten eines Lewis-Säure-Base-Adduktes zwischen dem Fluorsilan und einer  $\text{SbF}_5$  bzw.  $\text{Sb}_2\text{F}_{10}$ -Einheit.



Erhärtert wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass das sterisch weitaus weniger gehinderte II ebenfalls bei  $-45^\circ\text{C}$  mit  $\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  orangerote Addukte bildet, an denen sich abhängig von der Mengenverhältnissen eines oder beide Fluoratome des Silans II zu beteiligen scheinen. So wird im Protonenspektrum das Signal der Methylprotonen von  $\delta$  1.45 ppm bei einem Verhältnis II zu  $\text{SbF}_5$  gleich 1 zu 3 auf  $\delta$  1.66 und bei einem Verhältnis von 1 zu 4 auf  $\delta$  1.72 ppm verschoben. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ist bei einem grossen  $\text{SbF}_5$ -Überschuss das Signal der  $\text{SiF}_2$ -Fluorkerne bis zu einem Grenzverhältnis von 1 zu 3 nicht nachweisbar. Wird der Anteil an II über dieses Limit erhöht, so tritt das Singulett der  $\text{SiF}_2$ -Gruppierung wieder an der Stelle auf, die es in diesem Lösungsmittel auch ohne den Zusatz von  $\text{SbF}_5$  einnimmt ( $\Phi^*$  132.6 ppm).

## Experimentelles

### Allgemeine Bemerkungen

<sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie: Die Raumtemperaturspektren wurden gelöst in CCl<sub>4</sub> gegen internes TMS bzw. 1,1,2,2-Tetrafluor-3,3,4,4-tetrachlorcyclobutan mit dem Jeol-Gerät JNM C-60 HL aufgenommen und in letzterem Fall nach  $\Phi^* = \Phi(\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_4) + 114.2$  ppm auf CFCl<sub>3</sub> als Referenz umgerechnet. Bei den Versuchen zum Nachweis von Siliciniumionen wurde unter Durchleiten von trockenem N<sub>2</sub> zur HF-Abtrennung destilliertes SbF<sub>5</sub> in die NMR-Röhrchen einkondensiert, SO<sub>2</sub>ClF aufkondensiert und die berechnete Menge an II bzw. III in SO<sub>2</sub>ClF zugegeben. Als Standard dienten externes TMS bzw. das Lösungsmittel SO<sub>2</sub>ClF, wobei die chemische Verschiebung nach  $\Phi^* = \Phi(\text{SO}_2\text{ClF}) - 110.6$  auf CFCl<sub>3</sub> umgerechnet wurde.

Zur Aufnahme der weiteren Spektren dienten folgende Geräte: Varian CH-5-DF (Massenspektren; 70 eV Anregungsenergie), Perkin-Elmer 621 (IR-Spektren, kapillar oder fest in KBr). Die destillativen Trennungen erfolgten mit dem Fischer-Spaltrohr-System MS 500. Die Analysen führten Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr, aus.

### Tri-*t*-butylsilan (V) aus Siliciumtetrachlorid

*Di-t-butylchlorsilan (I) und Di-t-butyl-dichlorsilan.* Zu 138 g (0.73 mol) *t*-Butyltrichlorsilan (aus SiCl<sub>4</sub> und *t*-Butyllithium nach 12 Stunden Erhitzen in Pentan. Ausbeute 90%. Lit. [3] 75%) wurden 0.73 mol *t*-Butyllithium in 500 ml Pentan/Hexan gegeben, Pentan und Hexan durch Zugabe von *n*-Heptan abdestilliert und das Gemisch 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Aus der nach dem Absitzen des LiCl resultierenden klaren Lösung wurden nach der Abtrennung des *n*-Heptans alle bis 200°C flüchtigen Substanzen isoliert und fraktionierend destilliert. Erhalten wurden neben 17 g nicht umgesetztem *t*-Butyltrichlorsilan, Kp. 133°C, 37 g I (58%, bezogen auf *t*-Butyllithium), Kp. 168°C. IR (cm<sup>-1</sup>): 2970vst, 2935vst, 2895vst, 2860vst, 2130vst, 1470vst, 1445st, 1390st, 1365vst, 1010vst, 935st, 820vst, 775vst, 620m, 580st, 510vst, 430m, 395m. NMR:  $\delta$  1.08 (s, 18H), 4.23 ppm (s, 1H). Gef.: C, 53.74; H, 10.76. C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>ClSi (178.78) ber.: C, 53.75; H, 10.71%. Weitere Destillation ergab 16 g (11%) *Di-t-butyl-dichlorsilan*, Kp. 196°C.

*Di-t-butyl-difluorsilan (II).* (a) 42 g (0.20 mol) *Di-t-butyl-dichlorsilan* wurden mit 45 g (0.24 mol) frisch sublimiertem Antimontrifluorid 18 Stunden auf 150°C erhitzt. Nach zweimaliger Destillation wurden bei 129–130°C 28 g (78%) reines II gewonnen. IR (cm<sup>-1</sup>): 2970vst, 2935vst, 2895vst, 2860vst, 1470vst, 1445st, 1390st, 1365st, 1220w, 1170w, 1010st, 1000st, 940st, 890vst, 850vst, 830vst, 815vst, 660vst. NMR:  $\delta$  1.06,  $\Phi^*$  157.1 ppm Gef.: C, 53.36; H, 10.12. C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>F<sub>2</sub>Si (180.32) ber.: C, 53.29; H, 10.06%.

(b) 24 g (0.13 mol) I und 45 g (0.24 mol) SbF<sub>5</sub> lieferten neben HF, das zu Beginn der Umsetzung abdestillierte, nach 10 Stunden bei 150°C ein durch elementares Antimon schwarz gefärbtes Gemisch, aus dem nach drei Destillationen 22 g II (92%), Kp. 129°C, resultierten.

*Tri-t-butylsilan (V).* (a) 20 g (0.11 mol) II wurden mit 0.11 mol *t*-Butyllithium in Pentan/Hexan versetzt, Pentan und Hexan gegen *n*-Heptan ausgetauscht,

und die zunächst klare Lösung 48 Stunden unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Nach dem Abtrennen des Lithiumfluorids und des Lösungsmittels wurden 12 g unumgesetztes II und 7.2 g V, Kp. 142–146°C/100 Torr, neben nur massenspektrometrisch nachweisbaren Spuren an III erhalten.

(b) Umsetzung von 20 g (0.11 mol) II mit der doppelten Menge (0.22 mol) t-Butyllithium ergab nach der unter (a) beschriebenen Aufarbeitung 17 g V mit Spuren an III (76%), aus denen 12 g reines V, Kp. 145°C/100 Torr, Fp. 33–44°C, isolierbar waren. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2990st, 2965vst, 2935vst, 2885vst, 2845vst, 2078 vst, 1470vst, 1463vst, 1385st, 1360st, 1190m, 1070m, 1010st, 930m, 840m, 810vst, 800vst, 650m, 600st, 480m, 440m. NMR:  $\delta$  1.11 (s, 27H); 3.37 (s, 1H) ppm. Gef.: C, 71.83; H, 13.96.  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Si}$  (200.44) ber.: C, 71.91; H, 14.08%.

#### *Tri-t-butylsilan (V) aus Trichlorsilan*

*Di-t-butylchlorsilan (I)*. Zu 95 g (0.70 mol)  $\text{HSiCl}_3$  wurden im Laufe von 8 Stunden 1.46 mol t-Butyllithium in Pentan/Hexan getropft, wobei das Gemisch ohne äusseres Erhitzen siedete. Zur Komplettierung der Umsetzung wurde noch 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abtrennung des  $\text{LiCl}$  und der Lösungsmittel wurden durch fraktionierende Destillation 98 g reines I (79%), Kp. 168°C, isoliert.

*Di-t-butylfluorsilan (IV)*. 109 g (0.61 mol) I und 94 g (0.91 mol) Zinkfluorid wurden 10 Stunden bei 140°C bis zur beginnenden Dunkelfärbung gerührt. Nach dem Abkühlen wurden die Zinkhalogenide mit Pentan extrahiert, das Pentan abgetrennt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Dabei resultierten 77 g IV (78%) Kp. 129°C. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2970vst, 2935vst, 2900vst, 2860vst, 2100vst, 1465vst, 1440st, 1385st, 1360st, 1210m, 1175m, 1005st, 995st, 935st, 890st, 850vst, 830vst, 800st, 665st. NMR:  $\delta$  1.05 (s, 18H), 4.17 (d, 1H);  $\Phi^*$  188.8 ppm;  $J(\text{HF})$  48 Hz. Gef.: C, 59.17; H, 11.63.  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{FSi}$  (162.33) ber.: C, 59.19; H, 11.80%. Daneben hatten sich 5 g Di-t-butylfluorsilanol, Kp. 171.5°C, Fp. 45°C, gebildet. NMR:  $\delta$  1.05 (d, 18H); 3.24 (s, 1H);  $\Phi^*$  157 ppm;  $J(\text{HF})$  1.1 Hz. Gef.: C, 53.88; H, 10.70.  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{FOSi}$  (178.33) ber.: C, 53.88; H, 10.74%.

*Tri-t-butylsilan (V)*. Zu 76 g (0.47 mol) IV wurden langsam 0.53 mol t-Butyllithium in Pentan/Hexan getropft, Pentan und Hexan gegen n-Heptan ausgetauscht und das Gemisch 3 Tage unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Nach Abtrennen des Heptans wurden alle bis 100°C/0.5 Torr flüchtigen Produkte von ausgefallenem  $\text{LiF}$  abgezogen. Fraktionierende Destillation ergab 71 g V (75%), das in seinen Daten mit dem vorher beschriebenen Produkt identisch war.

#### *Tri-t-butylsilan (V) aus Trifluorsilan*

In eine Lösung von 1.60 mol t-Butyllithium in einem Pentan/Hexan-Gemisch wurden langsam 45 g (0.53 mol) Trifluorsilan (aus  $\text{HSiCl}_3$  und  $\text{TiF}_4$  bei 120°C im Autoklaven [23], 96%) geleitet, wobei sich das Lösungsmittelgemisch zum Sieden unter Rückfluss erhitzte. Pentan und Hexan wurden durch Zutropfen von n-Heptan abdestilliert und weitere 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es resultierten 79 g reines V (74%), die nach der Destillation in der Vorlage zu farblosen Kristallen erstarrten.

#### *Tri-t-butylhalogensilane*

In eine Lösung von 10 g (50 mmol) V in 100 ml Pentan wurde bei  $-30^\circ\text{C}$

solange Chlor geleitet, bis das Reaktionsgemisch anfing eine gelbgrüne Farbe anzunehmen. Pentan und überschüssiges  $\text{Cl}_2$  wurden bis  $0^\circ\text{C}$  im Vakuum abdestilliert (bei höheren Temperaturen bewirkt das gelöste  $\text{Cl}_2$  eine Chlorierung der *t*-Butylgruppen) und der Rückstand bei  $100^\circ\text{C}/0.01$  Torr sublimiert. Dabei wurden 11.5 g farblose Kristalle, Fp.  $116\text{--}118^\circ\text{C}$ , an Tri-*t*-butylchlorsilan (98%) erhalten. NMR:  $\delta$  1.19 ppm. Gef.: C, 61.30; H, 11.53; Cl, 15.07.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClSi}$  (234.89) ber.: C, 61.36; H, 11.59; Cl, 15.10%.

Zu einer Lösung von 8.4 g (42 mmol) V in 100 ml Pentan wurden bei  $0^\circ\text{C}$  langsam 7.7 g (44 mmol) Brom getropft. Nach dem Abdestillieren des Pentans und des überschüssigen Broms wurden durch Sublimation bei  $80^\circ\text{C}/0.01$  Torr 11.6 g ( $\approx 100\%$ ) farblose Kristalle von Tri-*t*-butylbromsilan, Fp.  $167^\circ\text{C}$ , isoliert. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2985st, 2970vst, 2935vst, 2890vst, 2855vst, 1470st, 1463st, 1383st, 1360st, 1185m, 1010st, 930st, 810vst, 610vst, 555st, 485vst, 450st. NMR:  $\delta$  1.20 ppm. Gef.: C, 51.43; H, 9.69; Br, 28.47.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BrSi}$  (279.34) ber.: C, 51.60; H, 9.74; Br, 28.61%.

20 g (0.10 mol) V wurden mit 26 g (0.10 mol) Iod in 100 ml Chloroform 3 Tage unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde zur Abtrennung von überschüssigem Iod mit einer fünfprozentigen Thiosulfatlösung gewaschen, aus der Chloroformlösung das Solvens abgedampft und der Rückstand bei  $100^\circ\text{C}/0.5$  Torr sublimiert. Es resultierten 31 g (95%) farblose Kristalle von Tri-*t*-butyliodsilan, Fp.  $221^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2985st, 2970vst, 2930vst, 2885vst, 2855vst, 1470vst, 1463st, 1385st, 1360st, 1180m, 1005st, 925st, 805vst, 605vst, 550st, 470vst, 450st, 405w, 360m. NMR:  $\delta$  1.24 ppm. Gef.: C, 44.06; H, 8.29; I, 39.00.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ISi}$  (326.34) ber.: C, 44.17; H, 8.34; I, 38.89%.

Es wurden 21.7 g (0.10 mol)  $\text{SbF}_5$ , gelöst in 150 ml 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan, unter heftigem Rühren langsam zu einer Lösung von 20.0 g (0.10 mol) V in 150 ml des gleichen Solvens getropft. Die stark exotherme Reaktion wurde abgebrochen, nachdem das Gemisch eine merkliche Braunfärbung angenommen hatte. Nach der Abtrennung des  $\text{SbF}_3$  und des Lösungsmittels ergab die fraktionierende Destillation 16 g (73%) III, Kp.  $147\text{--}150^\circ\text{C}/100$  Torr, die zu farblosen Kristallen, Fp.  $40\text{--}42^\circ\text{C}$ , erstarrten. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2990vst, 2970vst, 2940vst, 2890vst, 2860vst, 1470vst, 1465vst, 1385vst, 1360vst, 1250w, 1180w, 1170w, 1080m, 1010st, 1000st, 925st, 825vst, 810vst, 800vst, 775m, 695m, 625vst, 570w, 540w, 460vst, 400w, 370m. NMR:  $\delta$  1.10 ppm (d);  $\Phi^*$  186.7 ppm (m);  $J(\text{HF})$  1.15 Hz. Gef.: C, 66.07; H, 12.51.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{FSi}$  (218.43) ber.: C, 65.99; H, 12.46%.

Durch 10 g V (50 mmol) wurde bei  $120^\circ\text{C}$  drei Tage lang ein schwacher  $\text{PF}_5$ -Strom geleitet. Als NMR-spektroskopisch kein SiH-Signal mehr nachweisbar war, wurde das Produkt wie oben angegeben aufgearbeitet. Erhalten wurde 7.8 g (72%) III, Fp.  $36\text{--}38^\circ\text{C}$ .

#### Reaktionen von V mit Carben-Transfer-Agentien

Zu einer Lösung von 6.0 g (30 mmol) V in 100 ml Ether wurden bei  $-70^\circ\text{C}$  0.5 g Kupferpulver und 0.1 mol Diazomethan in 100 ml Ether gegeben. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurde noch 12 Stunden gerührt, bis die gelbe Farbe des  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verschwunden war. Durch fraktionierende Destillation konnten 5.7 g unumgesetztes V zurückerhalten werden.

11.9 g (30 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  und 6.0 g (30 mmol) V wurden in 50 ml

Petrolether 100/140 insgesamt 24 Stunden bei 120°C Badtemperatur gerührt. Nach dem Abtrennen des ausgefallenen  $C_6H_5HgCl$  und Abdestillieren des Lösungsmittels wurden durch Sublimation bei 130°C/1 Torr 4.5 g farblose Kristalle von Tri-*t*-butyl(dichlormethyl)silan (53%) erhalten, Fp. 225–235°C. IR ( $cm^{-1}$ ): 2980st, 2955vst, 2885st, 2855vst, 1475vst, 1390vst, 1365st, 1190m, 1010st, 925st, 810vst, 800st, 725m, 690vst, 630vst, 605vst, 570vst, 470vst, 460vst. NMR:  $\delta$  1.30 (s, 27H); 5.54 (s, 1H) ppm. Gef.: C, 54.75; H, 9.77; Cl, 25.18.  $C_{13}H_{28}Cl_2Si$  (283.36) ber.: C, 55.10; H, 9.96; Cl, 25.02%.

Aus 15.9 g (30 mmol)  $C_6H_5HgCBr_3$  und 6.0 g (30 mmol) V resultierten nach einer mit der vorstehend beschriebenen analogen Versuchsführung und Aufarbeitung 6.0 g (54%) farblose Kristalle an Tri-*t*-butyl(dibrommethyl)silan. Fp.  $\approx$  260°C (Zers.). IR ( $cm^{-1}$ ): 2985 st, 2955vst, 2885st, 2850vst, 1475vst, 1385vst, 1360st, 1180m, 1115m, 1005st, 925st, 805vst, 725st, 615vst, 590vst, 555m, 510st, 460st, 455st. NMR:  $\delta$  1.27 (s, 27H), 5.24 (s, 1H) ppm. Gef.: C, 42.00; H, 7.76; Br, 42.60.  $C_{13}H_{28}Br_2Si$  (372.27) ber.: C, 41.94; H, 7.58; Br, 42.93%.

Zu 6.0 g (30 mmol) V und 4 g  $KOC(CH_3)_3$  in 50 ml *n*-Hexan wurden bei Raumtemperatur 4 ml Chloroform in 20 ml *n*-Hexan getropft und 8 Stunden gerührt. Es wurde Wasser zugegeben, die Hexanphase abgetrennt und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand zweimal bei 100°C/0.1 Torr sublimiert. Erhalten wurden 1.5 g (18%) Tri-*t*-butyl(dichlormethyl)silan, Fp. 205°C.

Analog der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise lieferten 6.0 g (30 mmol) V, 4.0 g  $KOC(CH_3)_3$  und 8.3 g Bromoform 4.0 g (36%) Tri-*t*-butyl(dibrommethyl)silan, Fp. 217°C.

Ebenfalls analog der Bildung des  $(t-C_4H_9)_3SiCHCl_2$  wurden 6.0 g (30 mmol) V mit 4 g  $KOC(CH_3)_3$  und 12.0 g (30 mmol) Iodoform in 200 ml *n*-Heptan 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit hatte das anfangs dunkelrot gefärbte Gemisch eine gelborange Färbung angenommen. Durch mehrfache Sublimation bei 115°C/1 Torr und 80°C/1 Torr konnte 1.0 g Tri-*t*-butyliodsilan (Gef.: C, 43.65; H, 8.14; I, 39.21%) isoliert werden.

#### Umsetzungen von V mit Schwefelverbindungen

Durch 20.0 g (0.10 mol) V wurde 5 Tage lang bei 120°C ein mit  $SO_3$  beladener  $N_2$ -Strom geleitet, der durch Einleiten von  $N_2$  in 65 prozentiges Oleum erzeugt wurde. Das bei der Reaktion gebildete  $SO_2$  wurde durch die Entfärbung einer Iodlösung nachgewiesen. Das resultierende Gemisch wurde in *n*-Pentan gelöst und über festem KOH getrocknetes  $NH_3$  solange eingeleitet, bis keine saure Reaktion mehr nachweisbar war. Nach dem Abfiltrieren der Ammoniumsalze und dem Abtrennen des *n*-Pentans wurden durch Destillation bei 115°C/20 Torr zunächst 9.0 g Tri-*t*-butylsilanol (VI), Fp 38–40°C, isoliert und durch IR- und NMR-Spektren charakterisiert. Fraktionierende Sublimation des Rückstands ergab bei 140°C/0.01 Torr 1.5 g Di-*t*-butylsilandiol, Fp. 150°C, (Lit. [24] Fp. 152°C). NMR in  $DMSO-d_6$  0.91 (s, 18H), 5.35 (s, 2H) ppm, und bei 160°C/0.01 Torr 5.0 g (20%) Bis(tri-*t*-butylsilyl)sulfat (VII), Fp. 230°C. IR ( $cm^{-1}$ ): 2990vst, 2960vst, 2910vst, 2870vst, 1480vst, 1470st, 1390m, 1370st, 1350vst, 1190vst, 1175st, 1015st, 1000st, 950vst, 930vst, 815vst, 690st, 620vst, 560st, 450vst, 460st. NMR:  $\delta$  1.20 ppm. Gef.: C, 58.53; H, 10.38; S, 6.66.  $C_{24}H_{54}O_4SSi_2$  (494.93) ber.: C, 58.24; H, 11.00; S, 6.48%.

5.0 g (23 mmol) VI wurden 5 Tage lang bei 140°C mit einem SO<sub>3</sub>-beladenen N<sub>2</sub>-Trägergasstrom behandelt und das entstandene Gemisch durch fraktionierende Destillation bzw. Sublimation aufgetrennt. Neben unumgesetztem VI resultierten bei 160°C/0.01 Torr 3.0 g (44%) durch VII verunreinigtes Tri-*t*-butylsilylhydrogensulfat. NMR:  $\delta$  1.22 und 9.10 neben einem Singulett bei 1.20 ppm. Gef.: C, 47.16; H, 9.89; S, 9.63. C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>SSi (296.50) ber.: C, 48.61; H, 9.52; S, 10.81%.

Unter Rühren und Rückfluss wurden 6.0 g (21 mmol) Tri-*t*-butylbromsilan mit 1.0 g (10 mmol) wasserfreier Schwefelsäure 3 Tage in 30 ml Cyclohexan erhitzt. Das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch wurde mit *n*-Pentan extrahiert, dann wurden die Lösungsmittel abdestilliert. Es wurden 4.5 g des eingesetzten Silans zurückerhalten. Eine analog mit Tri-*t*-butylchlorsilan vorgenommene Umsetzung erbrachte das gleiche Ergebnis.

6.0 g (30 mmol) V wurden mit 1.0 g Schwefel in 15 ml Dimethylsulfoxid 5 Tage auf 140°C erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich aus der anfangs homogenen Lösung zwei flüssige Schichten gebildet, deren obere bei 35°C siedete und bei der Destillation 6.0 g Dimethylsulfid ergab. Der nach dem Abtrennen von unumgesetztem Dimethylsulfoxid im Vakuum verbleibende Festkörper wurde mit *n*-Pentan extrahiert und nach dem Abdampfen des Pentans fraktionierende sublimiert. Neben Spuren an Dimethylsulfon wurden 2.0 g VII, Fp. 230–232°C, erhalten.

Ohne erkennbare Umsetzung, verfolgbar an der nahezu quantitativen Wiedergewinnung von V, blieben folgende Versuche: 8 tages Erhitzen von 3.0 g V mit 1.0 g Schwefel auf maximal 170°C; 2 tages Erhitzen von 3.0 g V mit 1.0 g Schwefel in Dekalin unter Rückfluss; 5 tages Erhitzen von 3.0 g V mit 5 g Dimethylsulfoxid auf 140°C.

#### *Tri-t-butylsilanol (VI)*

(a) 8.0 g (34 mmol) Tri-*t*-butylchlorsilan wurden mit 3.0 g KOH in 80 ml Ethanol 2 Tage unter Rückfluss erhitzt, das Ethanol abdestilliert und der verbliebene Rückstand mit siedendem *n*-Pentan extrahiert. Destillation der Pentanlösung ergab bei 124°C/30 Torr 7.2 g VI (82%), Fp. 34–38°C. IR (cm<sup>-1</sup>): 3690m, 3660m, 3500m (br), 2990vst, 2960vst, 2935vst, 2890vst, 2860vst, 1470vst, 1460vst, 1385vst, 1360vst, 1250st, 1180m, 1170m, 1080st, 1010st, 1000st, 925st, 825vst, 815vst, 805vst, 780st, 625vst, 570st, 540w, 520w, 460vst, 380w. NMR:  $\delta$  1.12 (s), 4.8 (s, in DMSO-*d*<sub>6</sub>) ppm. Gef.: C, 66.43; H, 12.95. C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>OSi (216.44) ber.: C, 66.59; H, 13.04%.

(b) 7.0 g (35 mmol) V lieferten mit überschüssigem AgNO<sub>3</sub> (18.0 g) nach 2 Tagen bei 130°C ein dunkel gefärbtes Gemisch, aus dem mit *n*-Pentan die hierin löslichen Anteile abgetrennt wurden. Nach dem Abdestillieren des Pentans verblieben 7.5 g reines VI (100%), Kp 125°C/30 Torr, Fp. 42°C.

#### *Tri-t-butylsilan-d<sub>1</sub>*

4.0 g (18 mmol) III wurden mit 1.0 g LiAlD<sub>4</sub> in 50 ml THF zusammengegeben, wobei sich das Gemisch unter schwachem Erwärmen grauschwarz färbte. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde noch 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt, mit Wasser versetzt, mit *n*-Pentan extrahiert und die *n*-Pentanlösung nach dem Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> fraktionierend destilliert. Es resultierten 3.0 g (*t*-

$C_4H_9)_3SiD$  (80%), Kp.  $145^\circ C/100$  Torr. IR ( $cm^{-1}$ ): 3010vst, 2990vst, 2960vst, 2900vst, 2870vst, 1520vst, 1480vst, 1470vst, 1390vst, 1370vst, 1010st, 930st, 820vst, 640vst, 560st, 470m, 440m. NMR:  $\delta$  1.10 ppm (s). Gef.: C, 70.70; H, 14.48.  $C_{12}H_{27}DSi$  (201.45) ber.: C, 71.55; H, 14.51%.

#### Versuche zum Nachweis langlebiger Tri-t-butylsilyl-Radikale

(a) 4.5 g (14 mmol) Tri-t-butyljodsilan, gelöst in 50 ml  $O_2$ -freiem Cyclohexan, wurden unter Argon zu 30 g eines 1% flüssigen Natriumamalgams gegeben und das Gemisch 2 Tage unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Die abdekantierte, farblose Lösung lieferte kein ESR-Signal. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde IR-spektroskopisch als V identifiziert.

(b) Es wurden 3.3 g (10 mmol) Tri-t-butyljodsilan zu 0.6 g einer flüssigen Natrium/Kalium-Legierung (22/78) gegeben und das anfangs blau gefärbte Gemisch 1 Tag unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Danach wurde die gelbe Lösung von dem grün gefärbten Rückstand abdekantiert und ESR-spektroskopisch das Fehlen langlebiger Radikale nachgewiesen. Abdestillieren des Lösungsmittels ergab 1.2 g (60%) V. Weitere Versuche, in denen die Reaktionszeit zwischen 1 Stunde und 4 Tagen variiert wurde, oder in denen Benzol als Lösungsmittel diente, lieferten ähnliche Ergebnisse.

(c) 3.3 g (10 mmol) Tri-t-butyljodsilan wurden bei 0.01 Torr durch ein auf  $350^\circ C$  erhitztes, mit Silberwolle gefülltes Quarzrohr geleitet. Nach mehrfachem Überleiten resultierte neben AgI ein flüssiges Produkt, das wiederum als V identifiziert wurde.

(d) Ebenfalls kein ESR-Signal erbrachten die thermische bzw. photochemische Umsetzung von Tri-t-butyljodsilan mit Hexamethyldizinn oder die im Vakuum vorgenommene Bestrahlung dieses Silans mit einer Niederdruckquecksilberdampfampe.

(e) 1.0 g (5 mmol)  $(t-C_4H_9)_3SiD$  wurden in einem Einschlussrohr mit 1.5 g (10 mmol) Di-t-butylperoxid 2 Tage lang bei  $135^\circ C$  umgesetzt. Durch Gaschromatographie und IR-Spektroskopie konnten in den flüchtigen Anteilen der Umsetzung Aceton, t-Butanol und t-Butanol-d<sub>1</sub> nachgewiesen werden.

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1 M. Weidenbruch und F. Sabeti, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1212.
- 2 L.J. Tylor, L.H. Sommer und F.C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 69 (1947) 981.
- 3 L.J. Tylor, L.H. Sommer und F.C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 2876.
- 4 C.F. Shaw und A.L. Allred, Organometal. Chem. Rev. A5 (1970) 95.
- 5 M.P. Doyle und C.T. West, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 3777.
- 6 E.M. Dexheimer und L. Spialter, Tetrahedron Lett., (1975) 1771.
- 7 M. Weidenbruch und W. Peter, Angew. Chem., 87 (1975) 670; Angew. Chem. Int. Ed., 14 (1975) 642.
- 8 E.M. Dexheimer, L. Spialter und L.D. Smithson, J. Organometal. Chem., 102 (1975) 21.
- 9 M.P. Doyle und C.T. West, J. Org. Chem., 40 (1975) 3829.
- 10 M. Weidenbruch, W. Peter und C. Pierrard, Angew. Chem., 88 (1976) 26; Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 43.

- 11 M. Weidenbruch, W. Schiffer, G. Hägele und W. Peters, *J. Organometal. Chem.* 90 (1975) 145.
- 12 C.H. van Dyke in A.G. MacDiarmid (Editor), *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Marcel Dekker, New York, 1972, Band 2, Teil 1, S. 47.
- 13 D. Seyferth, R. Damrauer, Y.-P. Mui und T.F. Jula, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 2944.
- 14 N. Duffaut, R. Calas und J. Dunogues, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1953) 512.
- 15 G.D. Mendenhall, D. Griller und K.U. Ingold, *Chem. Ber.*, 10 (1974) 248.
- 16 Übersicht: R.J.P. Corriu und M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 1.
- 17 J.Y. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3237.
- 18 J.Y. Corey, D. Gust und K. Mislow, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) C7.
- 19 T.J. Barton, A.K. Hovland und C.R. Tully, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5595.
- 20 J.B. Lambert und H. Sun, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5611.
- 21 P. Bickart, F.M. Llort und K. Mislow, *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976) C1.
- 22 G.A. Olah und Y.K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1971) 4942.
- 23 O. Ruff, *Ber.*, 38 (1905) 57.
- 24 L.H. Sommer und L.J. Tyler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1030.