

Journal of Organometallic Chemistry, 195 (1980) 171–184
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SILICIUM-VERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

X *. NEUE WEGE ZU 1,3,2,4-DITHIADISILETANEN

M. WEIDENBRUCH *

*Fachbereich IV, Anorganische Chemie, der Universität Oldenburg, Ammerländer Heerstrasse
 67–99, D-2900 Oldenburg (W. Germany)*

A. SCHÄFER und R. RANKERS

*Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen, Templergraben 55,
 D-5100 Aachen (W. Germany)*

(Eingegangen den 4. März 1980)

Summary

2,2,4,4-Tetraorganyl-1,3,2,4-dithiadisiletanes containing bulky organyl groups are obtained by copyrolysis of the disilanes $R_3Si-SiR_3$ with sulfur or sulfur hexafluoride, or better by reaction of the disilanes $R_2HSi-SiHR_2$ ($R = CH_3, i-C_3H_7, cyclo-C_6H_{11}, t-C_4H_9$) with sulfur. In the case of $R = t-C_4H_9$ a considerable amount of the *t*-butyl groups is isomerized to the less crowded isobutyl groups. Monomeric silathiones $R_2Si=S$ are not available by this route. The sulfur insertion reaction into 1,1-di-*t*-butyl-1-silacyclobutane yields 2,4-di-*t*-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-dithiadisiletane instead of the expected 1,1-di-*t*-butyl-1-sila-2-thiacyclopentane. The latter compound, however, results from the crown ether catalyzed cyclisation reaction of 3-bromopropyltrichlorosilane with Na_2S followed by transalkylation with *t*-butyllithium. The iodosilanes R_3SiI ($R = i-C_3H_7, cyclo-C_6H_{11}$) react with Na_2S to give the corresponding hexaorganyl-disilathianes in high yields.

Zusammenfassung

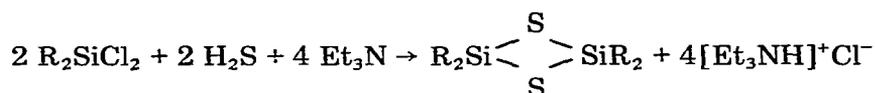
2,2,4,4-Tetraorganyl-1,3,2,4-dithiadisiletane mit raumerfüllenden Organylgruppen werden durch Copyrolyse der Disilane $R_3Si-SiR_3$ mit Schwefel bzw. Schwefelhexafluorid oder vorteilhafter durch Umsetzung der Disilane $R_2HSi-SiHR_2$ ($R = CH_3, i-C_3H_7, cyclo-C_6H_{11}, t-C_4H_9$) mit Schwefel erhalten, wobei

* Mitteilung IX siehe Lit. 1.

im Falle von $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ein erheblicher Anteil der *t*-Butyl- zu den weniger sperrigen Isobutylgruppen isomerisiert wird. Monomere Silathione $R_2\text{Si}=\text{S}$ sind auf diesem Wege nicht zugänglich. Die Schwefelinsertion in 1,1-Di-*t*-butyl-1-silacyclobutan ergibt 2,4-Di-*t*-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-dithiadisiletan und nicht das erwartete 1,1-Di-*t*-butyl-1-sila-2-thiacyclopentan, das jedoch bei der Kronenether-katalysierten Cyclisierung von 3-Brompropyltrichlorsilan mit Na_2S und nachfolgender Transalkylierung mit *t*-Butyllithium resultiert. Durch Einwirkung von Na_2S auf die Iodsilane $R_3\text{SiI}$ ($R = i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) werden die entsprechenden Hexaorganyldisilathiane in hohen Ausbeuten isoliert.

Einführung

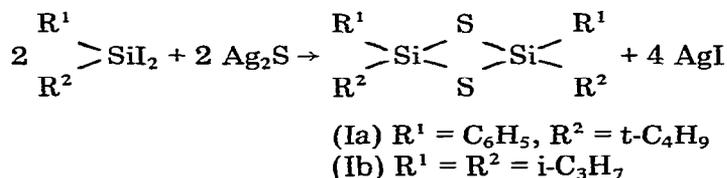
2,2,4,4-Tetraorganyl-1,3,2,4-dithiadisiletane (Cyclodisilathiane) werden konventionell meist durch Umsetzung von Diorganyldichlorsilanen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Aminen als HCl -Fänger oder durch Einwirkung von Schwermetallsulfiden auf die entsprechenden Diiodsilane erhalten [2], beispielsweise:



Diese Methoden der Silicium—Schwefel-Bindungsknüpfung verlaufen bei zunehmender Sperrigkeit der Substituenten R am Silicium nur noch in reduzierten Ausbeuten oder nicht mehr ab. Zur Prüfung der Frage, ob bei hinreichender Raumerfüllung der Gruppen R die Existenz von Silathionen $R_2\text{Si}=\text{S}$ möglich ist, die aus sterischen Gründen weitgehend stabil gegen Dimerisations- oder Oligomerisationsreaktionen sind, haben wir einige neue Synthesewege zur Bildung von $\text{Si}-\text{S}$ -Bindungen auf ihre Realisierbarkeit hin untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

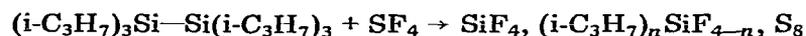
Während die Umsetzung von Diisopropyldichlorsilan mit H_2S in Gegenwart von Triethylamin oder von Pyridin kein Silathian ergab, lieferte die Einwirkung von Silbersulfid auf Diisopropyldiiodsilan bzw. auf *t*-Butylphenyldiiodsilan die entsprechenden 2,2,4,4-Tetraorganyl-1,3,2,4-dithiadisiletane (I) in mässigen Ausbeuten. Beim Einsatz des Di-*t*-butyldiiodsilans war dagegen kein Eintreten einer Reaktion mehr zu verzeichnen.



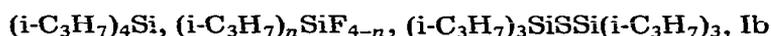
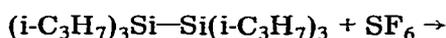
Offensichtlich ist schon bei mittelgrosser Raumerfüllung der Substituenten R die Leistungsfähigkeit der klassischen Methoden erschöpft. Zur Testung neuer Verfahren haben wir zunächst in Fortführung unserer Arbeiten über die

Umsetzungen von Halogendisilanen mit Schwefelfluoriden [3] die Reaktion von Hexaisopropyldisilan mit Schwefeltetrafluorid und mit Schwefelhexafluorid untersucht.

Mit Schwefeltetrafluorid reagierte das Disilan schon bei Raumtemperatur zu den Isopropylfluorsilanen $(i-C_3H_7)_nSiF_{4-n}$, $n = 2, 3$, und elementarem Schwefel, die neben weiteren Produkten wie etwa SiF_4 nachweisbar waren.

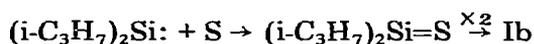
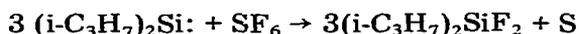
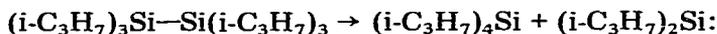


Silathiane waren aus dieser Umsetzung nicht zu isolieren. Dagegen ergab die Copyrolyse von Schwefelhexafluorid mit Hexaisopropyldisilan, die wegen der kinetischen Inertheit des SF_6 bei $400^\circ C$ vorgenommen werden musste, neben den Isopropylfluorsilanen und Tetraisopropylsilan gleich zwei Silathiane, den Vierring Ib und Hexaisopropyldisilathian (IIb). Elementarer Schwefel wurde nicht mehr gefunden.



(IIb)

Für den Abbau des Schwefelhexafluorids und die Bildung der Silathiane kann folgender Mechanismus angenommen werden, der durch die später beschriebenen Umsetzungen eine weitere Stützung erfährt: der primär erfolgende Zerfall des Disilans in Tetraisopropylsilan und Diisopropylsilylen, Weiterreaktion des Silylens durch Fluorabstraktion vom SF_6 , Umsetzung von weiterem Silylen mit dem resultierenden elementaren Schwefel zum Silathion und schliesslich Cyclodimerisation des Silathions zu Ib.

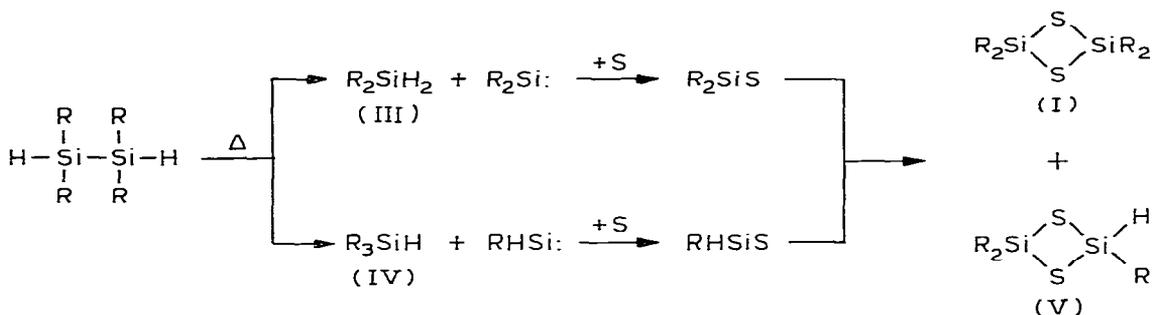


Als Konkurrenzreaktion hierzu scheint die Insertion des intermediär gebildeten Schwefels in die Si-Si-Bindung von noch intaktem Disilan zu Ib abzulaufen.

Die bei der Umsetzung mit Schwefelhexafluorid erzielten Ergebnisse legten es nahe, erneut die direkte Reaktion von Organyldisilanen mit Schwefel zu versuchen, eine Methode, die bereits zweimal als erfolglos in der Literatur [2c,4] beschrieben worden war. Anstelle der Hexaorganylsilane wurden wegen ihrer besseren Zugänglichkeit und wegen der leichter erfolgenden Silylenbildung die 1,1,2,2-Tetraorganylidisilane mit Schwefel umgesetzt. Tatsächlich ergaben diese Copyrolysen in fast allen untersuchten Fällen glatt die Tetraorganylthiadisiletane (I) neben den ebenfalls isolierbaren Diorganylsilanen (III) (Schema 1).

Der Reaktionsablauf dürfte durch die gut belegte 1,2-Wasserstoffverschiebung im Disilan zu III und zum Silylen $R_2Si:$ eingeleitet werden [5], wobei das Silylen unter Spaltung von S-S-Bindungen primär das Silathion ergibt. Dieses ist trotz der Abschirmung durch die meist grossvolumigen Gruppen R nicht

SCHEMA 1



(Ib, R = *i*-C₃H₇; Ic, R = CH₃; Id, R = *c*-C₆H₁₁; Ie, R = *t*-C₄H₉; siehe Text)

stabil, sondern cyclodimerisiert unter Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu I.

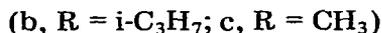
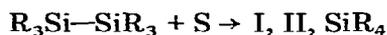
Auch 1,1,2,2-Tetramesityldisilan geht eine Reaktion mit dem Schwefel ein, aus der allerdings neben dem Dimesitylsilan keine weitere flüchtige Verbindung der Konstitution I zu isolieren ist.

Ungewöhnlich verlief die Copolyolyse des 1,1,2,2-Tetra-*t*-butyldisilans mit Schwefel, bei der neben dem Silan IIIe eine Verbindung resultierte, deren Elementaranalyse und Massenspektren mit der Konstitution des 2,2,4,4-Tetra-*t*-butyl-1,3,2,4-dithiadisiletans (Ie) gut übereinstimmten. Dagegen zeigten die NMR-Spektren anstelle der zu erwartenden Singulets in den ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren bzw. der zwei Singulets im ¹³C-NMR-Spektrum in allen Fällen sehr linienreiche spektrale Erscheinungsbilder. Die zur weiteren Identifizierung von Ie unter verschiedenen Bedingungen vorgenommenen Hydrolysen ergaben das Diol (C₄H₉)₂Si(OH)₂ bzw. das Cyclotrisiloxan (C₄H₉)₆Si₃O₃, in deren ¹H-NMR-Spektren der typische Habitus von Isobutylsilanen dominierte. So lieferte das Spektrum des Cyclotrisiloxans ein Dublett bei δ 0.63 ppm für die Methylenprotonen, ein Dublett bei δ 0.98 ppm für die Methylprotonen und schliesslich ein um δ 1.83 ppm zentriertes Multipllett für das CH-Proton. Während das Integrationsverhältnis des Hochfelddubletts mit dem Multipllett von 2 zu 1 genau mit dem für die Isobutylgruppen geforderten Wert übereinstimmte, indizierte der oberhalb von 6 liegende Wert für das Dublett der Methylprotonen eine vermutlich vorliegende Superposition mit den Methylgruppen einiger noch nicht isomerisierter *t*-Butylsubstituenten.

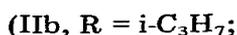
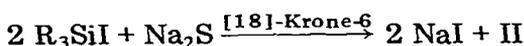
Für den Ablauf dieser bisher bei einfachen Alkylsilanen nicht beobachteten Isomerisierung nehmen wir in Analogie zur thermischen Umlagerung etwa von Tri-*t*-butylboran in *t*-Butyldiisobutyl- und schliesslich in Triisobutylboran [6] nach Schema 1 eine primär erfolgende 1,2-Wasserstoffverschiebung im Disilan zum isolierbaren Silan IIIe und zum Di-*t*-butylsilylen an, das mit Schwefel zum Di-*t*-butylsilathion weiterreagiert. Diese Verbindung mit dreifach koordiniertem Silicium lagert sich thermisch wegen der nicht oder sehr langsam erfolgenden Cyclodimerisierung zu Ie wie das Boran schrittweise in die entsprechende Isobutylsubstituierten Silathione um, die wegen der erheblich reduzierten Raumerfüllung glatt die Vierringe I ergeben.

Parallel zur 1,2-Wasserstoffwanderung in den Disilanen läuft in untergeord-

netem Masse eine 1,2-Organylgruppenverschiebung ab, die sich in der Isolierung der Silane IV und über die intermediäre Bildung der Monoorganylsilathione im Nachweis der Ringe V äussert. Gestützt wird diese bisher selten beobachtete 1,2-Organylgruppenwanderung [5] durch die Copyrolyse von Hexaalkyldisilanen mit Schwefel, die ebenfalls, allerdings in reduzierter Ausbeute I, neben Tetraalkyldisilanen und Hexaalkyldisilathianen(II) liefert.

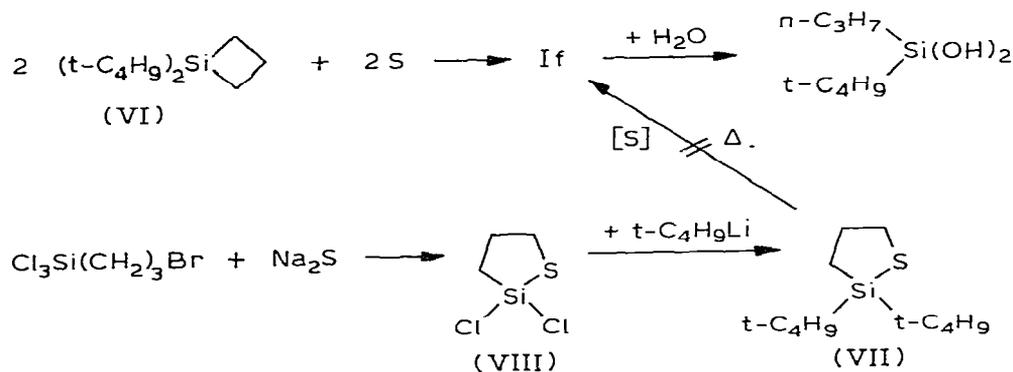


Das zur Konstitutionssicherung benötigte IIb resultierte ebenso wie auch die Cyclohexylverbindung IId überraschend einfach und in sehr guten Ausbeuten beim Erhitzen der Iodsilane R_3SiI mit wasserfreiem Natriumsulfid in Heptan oder Cyclohexan in Gegenwart katalytischer Mengen an [18]-Krone-6.

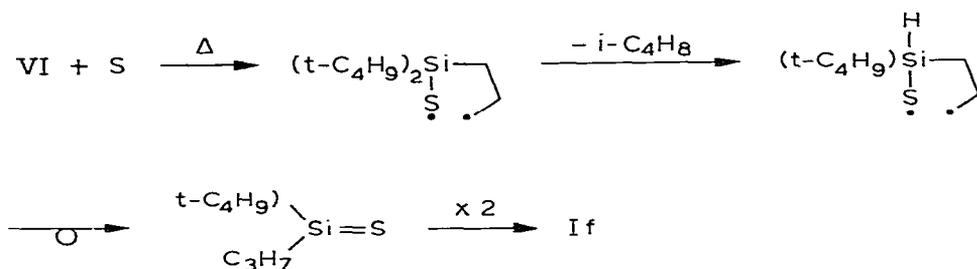


Dagegen war ausgehend vom Tri-*t*-butyliodsilan auch unter verschärften Reaktionsbedingungen keine Umsetzung zu beobachten. Ähnlich wie beim bisher nicht zu isolierenden Hexa-*t*-butyldisiloxan [1] dürften auch hier sterische Gründe für die unter den gewählten Bedingungen nicht erfolgende Bildung des entsprechenden Disilathians den Ausschlag geben.

Ein unerwarteter Zugang zu I ergab sich beim Versuch einer Schwefelinsertion in das 1,1-Di-*t*-butyl-1-silacyclobutan (VI) [11], bei der nicht das erwartete 1,1-Di-*t*-butyl-1-sila-2-thiacyclopentan (VII), sondern das 2,4-Di-*t*-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (If) resultierte, dessen Aufbau u.a. durch die Hydrolyse zum *t*-Butylpropylsilandiol gestützt wird. Zur Prüfung der Frage, ob die Bildung von If über VII als Zwischenstufe abläuft, haben wir diese Verbindung durch Umsetzung von 3-Brompropyltrichlorsilan mit wasserfreiem Na_2S in Gegenwart von [18]-Krone-6 und nachfolgende Transalkylierung des Dichlor-Derivates (VIII) mit *t*-Butyllithium hergestellt und bei den Bedingungen der versuchten Schwefelein-schiebung thermolysiert. Weder beim Erhitzen von reinem VI noch bei der Copyrolyse mit Schwefel war jedoch If zu erhalten.



SCHEMA 2



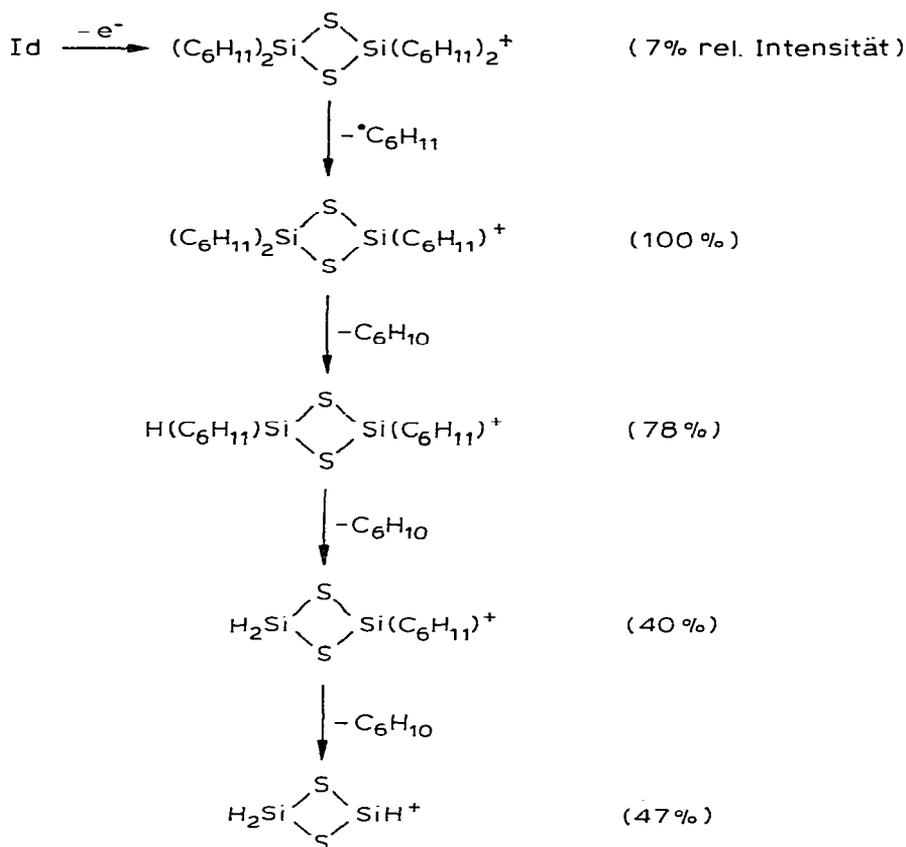
Offensichtlich schliesst sich VI, bedingt durch den Einfluss der sperrigen *t*-Butylgruppen in seiner Umsetzung mit Schwefel eher dem extrem reaktiven Hexamethylsiliran [7] als dem sterisch anspruchslosen 1,1-Diethyl-1-silacyclobutan an, dessen Reaktion mit Schwefel unter Ringerweiterung das 1,1-Diethyl-1-sila-2-thiacyclopentan ergibt [8]. In Analogie zum Hexamethylsiliran, bei dem die Einwirkung von Schwefel zur Insertion von zwei Schwefelatomen in das Dreiringsystem führt [7] werden bei der Umsetzung von VI neben If geringe Mengen einer schwefelreicheren Molekülverbindung gebildet, deren Daten auf ein 1,4-Disila-2,3,5,6-tetrathiacyclohexan-Ringgerüst, hindeuten, deren endgültige Konstitutionssicherung jedoch wegen der grossen Trennprobleme noch aussteht.

Zur Gewinnung weiterer Informationen über den Bildungsmechanismus von If haben wir die Copyrolyse von VI mit Schwefel in Gegenwart von Benzophenon wiederholt und konnten als flüchtige Reaktionskomponente in 88% Ausbeute das Diphenylmethan isolieren. Diese Verbindung war bereits einmal als Reduktionsprodukt der Carbonylgruppe aus der Umsetzung des Silacyclobutans mit Benzophenon erhalten worden [9], wobei die Autoren Spezies des Typs $\text{H}_2\text{Si}=\text{X}$, $\text{X} = \text{CH}_2$, oder O, für die Reduktion verantwortlich machten. Obgleich die dort gewählten Bedingungen (560°C , Strömungssystem) nicht mit unseren (270°C , Autoklav) übereinstimmen, scheint jedoch auch bei der Bildung von If ein durch Isobutenabspaltung resultierendes Hydridosilan als Zwischenprodukt aufzutreten, dessen Umlagerung und Cyclodimerisation des Dithiadisiletan nach Schema 2 ergibt.

Massenspektren von I

Die Massenspektren (CH_5 , 70 eV) der Vierringe I zeigen wie in Schema 3 am Beispiel von Id demonstriert nahezu unabhängig von den Substituenten am Silicium das gleiche Fragmentierungsschema. Neben dem mit geringer Intensität auftretenden Molekülion bildet das um eine Organylgruppe ärmere Fragmentation in fast allen Fällen den Basispeak. Daran schliesst sich eine dreimalige Olefineliminierung an, die bis zum Bruchstück $\text{H}_3\text{Si}_2\text{S}_2^+$ führt. Die Stabilität der Vierringe I und die unter den Bedingungen der Massenspektrometrie in vergleichsweise hoher Intensität auftretenden Endglieder der Fragmentierungsschemata sind insofern überraschend, als der neutrale Grundkörper, das $\text{H}_4\text{Si}_2\text{S}_2$, im Gegensatz zum 1,3,5,2,4,6-Trithiatisilan [10] bisher nicht isoliert werden konnte.

SCHEMA 3



Experimentelles

Mess- und Trennmethode. Zur Aufnahme der Spektren dienen folgende Geräte: Varian CH-5-DF (Massenspektren; 70 eV Anregungsenergie), Perkin-Elmer 580 (IR-Spektren), Jeol C-60-HL. (^1H -NMR-Spektren bei 60 MHz in CCl_4 oder CDCl_3), Jeol JNM-PS-100 (^{13}C -NMR-Spektren bei 25.2 MHz). Die destillativen Trennungen erfolgen mit den Fischer Spaltrohrkolonnen MS 100 bzw. MS 500. Die Elementaranalysen führen die Analytischen Laboratorien Alfred Bernhardt, Engelskirchen, aus.

Ausgangsverbindungen. Nach Literaturangaben wurden dargestellt: 1,1-Di-*t*-butyl-1-silacyclobutan [11], Iodtriisopropylsilan [12], Tricyclohexyldisilan [13], Tri-*t*-butyliodsilan [14,20], Hexamethyldisilan [15], Hexaisopropyldisilan [12], 1,1,2,2-Tetramethyldisilan [16], 1,1,2,2-Tetra-*t*-butyldisilan [17], 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan [18]. Durch Verlängerung der Reaktionszeit von 2 [18] auf 18 Stunden konnte die Ausbeute von 22% auf 51% gesteigert werden.

Diphenyldiisopropylsilan

116.5 g (0.46 mol) Dichlordiphenylsilan und 0.92 mol Isopropyllithium

wurden in 400 ml Petrolether 40–60 drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Abfiltrieren des LiCl und Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierten 86 g (70%) farblose Kristalle, Fp. 50°C (aus Isopropanol). NMR: δ 1.225 (m, 7 H), 7.6 (m, 5 H) ppm. MS: m/e 268 (M^+ , 20% rel. Int.), 225 ($M^+ - C_3H_7$, 100), 197(87), 183(96), 121(88). Gef.: C, 80.44; H, 8.91. $C_{18}H_{24}Si$ (268.48) ber.: C, 80.53; H, 9.01%.

Diioddiisopropylsilan

Zu einer Schmelze aus 60 g (0.22 mol) Diphenyldiisopropylsilan und 1.5 g AlI_3 wurden portionsweise 101 g (0.40 mol) Iod und weitere 1.5 g AlI_3 gegeben und das Gemisch drei Tage unter Rückfluss erhitzt. AlI_3 und unumgesetztes Iod wurden durch Zugabe von 2 ml trockenem Aceton bzw. von Antimonpulver, suspendiert in Petrolether, entfernt. Durch fraktionierende Destillation wurden 34 g (42%) Diioddiisopropylsilan, Kp. 62–63°C/0.4 mbar, isoliert. Kp. [19] 252–254°C. NMR: δ 1.25(m) ppm. MS: $m/e = 368$ (M^+ , 40% rel. Int.), 325(14), 297(54), 251 ($M^+ - I$, 100), 213(33), 185(40), 171(26), 155(21).

Di-t-butylsilan

In eine siedende Suspension von 4.2 g (0.11 mol) $LiAlH_4$ in 250 ml Ether wurden langsam 74 g (0.42 mol) Di-t-butylchlorsilan [20] getropft und das Gemisch 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach der Abtrennung von den Feststoffen und dem Ether wurden durch fraktionierende Destillation 45 g (76%) Di-t-butylsilan, Kp. 127–129°C, erhalten. Das 1H -NMR-Spektrum (δ 1.07; 3.47 ppm) war mit dem in der Literatur [21] angegebenen identisch. MS: m/e 144 (M^+ , 34% rel. Int.), 87(90), 73(29), 59(100).

Di-t-butyl-diiodsilan

Zu 155 g (0.6 mol) Iod in 300 ml siedendem Hexan wurden 44 g (0.30 mol) Di-t-butylsilan getropft und das Reaktionsgemisch 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdekantieren von den Feststoffen lieferte das Abdestillieren des Hexans eine orange-farbene Festsubstanz, die nach der Sublimation bei 70–80°C/0.4 mbar 88 g (73%) farblose Kristalle ergab. Fp. 84–87°C. NMR: δ 1.3(s) ppm. MS: m/e 396 (M^+ , 92% rel. Int.), 339(46), 297 ($CH_3SiI_2^+$, 100), 282(22), 269(93), 227(37), 185(75), 155(45). Gef.: C, 24.70; H, 4.80. $C_8H_{18}I_2Si$ (396.13) ber.: C, 24.26; H, 4.58%.

1,1,2,2-Tetraisopropylsilan

Abweichend von der Literatur [12] wurden 11.8 g (0.30 mol) Kalium in 200 ml Cyclohexan geschmolzen, hierzu langsam 45 g (0.30 mol) Diisopropylchlorsilan getropft und das Gemisch 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Filtrieren und Abtrennen des Lösungsmittles wurden durch fraktionierende Destillation 18 g (52%) reines Produkt, Kp. 42°C/0.03 mbar, erhalten. Kp. [12] 49°C/0.07 mbar.

Chlordimesitylsilan und 1,1,2,2-Tetramesityldisilan [22]

Zu einer Suspension von ca. 0.3 mol Mesityllithium in 500 ml Toluol wurden bei –70°C 20.0 g (0.15 ml) Trichlorsilan getropft, das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht und 8 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach dem

Abfiltrieren der Lithiumsalze und dem Abdestillieren des Lösungsmittels resultierten bei der fraktionierenden Destillation 25 g (55%) in der Vorlage erstarrende Kristalle von Chlordimesitylsilan, Fp. 63–64°C (Hexan), Kp. 140°C/0.01 mbar. 15.1 g (50 mmol) dieser Verbindung, gelöst in 100 ml Toluol, wurden langsam zu einer flüssigen Legierung aus 0.35 g (15.2 mmol) Natrium und 1.3 g (33 mmol) Kalium in 50 ml Toluol getropft, 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und schliesslich noch 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach der Filtration und dem Abdestillieren des Toluols verblieb ein farbloser Feststoff, der nach dem Umkristallisieren aus Toluol 11.0 g (82%) 1,1,2,2-Tetramesityldisilan, Fp. 231–232°C, lieferte. NMR: δ 1.90 (s, 12 H), 1.98 (s, 6 H), 4.95 (s, 1 H), 6.05 (s, 4 H) ppm. MS: m/e 534 (M^+ , 28% rel. Int.), 414(38), 385(75), 267 (Mes_2SiH^+ , 100), 266(92), 251(63), 236(73), 221(23), 160(56), 147(80), 146(77), 133(20), 119(31), 105(16), 91(64). Gef. C, 80.60; H, 8.36. $C_{36}H_{46}Si_2$ (543.94) ber. C, 80.83; H, 8.67%.

2,2,4,4-Tetraorganyl-1,3,2,4-dithiadisiletane

(a) Aus 1,1,2,2-Tetraorganyldisilanen und Schwefel.

2,2,4,4-Tetraisopropyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (*Ib*). In einem evakuierten 100 ml Edelstahlautoklaven wurden 6.9 g (30 mmol) 1,1,2,2-Tetraisopropyldisilan und 0.96 g (30 mmol) Schwefel 8 Stunden auf 320°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter N_2 mit Pentan aus dem Autoklaven gespült und nach dem Abtrennen des Pentans der fraktionierenden Destillation unterworfen. Dabei resultierten IIIb, Kp. 98.5°C [23], wenig IVb, Kp. 65°C/27 mbar, Vb, Kp. 62–75°C/0.03 mbar, und schliesslich 6.3 g (69%), *Ib*, Kp. 86°C/0.05 mbar, als farblose Flüssigkeit. NMR: δ 1.25(m) ppm. MS: m/e 292 (M^+ , 6% rel. Int.), 249 ($M^+ - C_3H_7$, 100), 221(13), 207(80), 179(35), 123(11). IR (kap., cm^{-1}); 2975vs, 2985m, 2880vs, 1465s, 1385vw, 1270vw, 1100w, 990w, 920vw, 880m, 680m, 660s, 640vs, 590vs, 480vw, 450w. Gef. C, 48.92; H, 9.59. $C_{12}H_{28}S_2Si_2$ (292.66) ber. C, 49.25; H, 9.64%.

2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (*Ic*). Analog zur Bildung von *Ib* wurden 8.1 g (68 mmol) 1,1,2,2-Tetramethyldisilan und 2.2 g (68 mmol) Schwefel 8 Stunden auf 400°C erhitzt. Neben H_2S und CH_4 konnten 1.2 g unumgesetztes Disilan zurückgewonnen werden. Bei 70–85°C/10 mbar resultierten 2.8 g (52%) eines Gemisches aus *Ic* und aus 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-trithia-2,4,6-trisilan.

2,2,4,4-Tetracyclohexyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (*Id*). Aus 15.0 g (38 mmol) 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan und 1.23 g (38 mmol) Schwefel wurden nach 8 Stunden bei 320°C durch fraktionierende Destillation IIIId, Kp. 45°C/0.07 mbar, und IVd, Kp. 110°C/0.07 mbar, erhalten. Der Rückstand wurden mehrfach aus Pentan umkristallisiert und ergab 5.0 g (58%) *Id*, Fp. 161–162°C. NMR: δ 0.65–2.5 ppm. IR (fest in KBr, cm^{-1}): 2910 vw, 2850 vs, 1460 vw, 1445m, 1350vw, 1340vw, 1320vw, 1285vw, 1260w, 1190vw, 1180vw, 1165vw, 1095m, 1035w, 1020w, 995w, 910vw, 885w, 880w, 845w, 735w, 725w, 575s, 540vw, 520vs, 470m, 460m. Gef. C, 63.31; H, 9.48; S, 14.08. $C_{24}H_{44}S_2Si_2$ (452.92) ber.: C, 63.65; H, 9.79; S, 14.16%.

2,2,4,4-Tetrabutyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (*Ie*). Es wurden 8.6 g (30 mmol) 1,1,2,2-Tetra-*t*-butyldisilan und 0.96 g (30 mmol) Schwefel wie bei *Ib* angegeben 8 Stunden auf 320°C erhitzt. Durch fraktionierende Destillation wurden

neben IIIe, Kp. 22°C/0.1 mbar, und wenig IVe, Kp. 28°C/0.1 mbar, 2.6 g (50%) Ie, Kp. 105°C/0.04 mbar isoliert. ¹H-NMR: δ 0.87–1.20 ppm, 2.0(m) ppm. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigte 16 Linien zwischen 24.6 und 34.1 ppm, das ²⁹Si-NMR-Spektrum ergab 8 Linien zwischen 17.7 und 29.5 ppm. IR (kap., cm⁻¹): 2960vs, 2930vs, 2895s, 2860vs, 1460s, 1395w, 1385w, 1365m, 1330w, 1260vw, 1210vw, 1160w, 1090m, 1060vw, 1030w, 1005vw, 935vw, 830m, 815s, 765m, 740m, 710w, 675w, 625w, 600s, 570m, 480 vs, 410w. MS: *m/e* 348 (*M*⁺, 10% rel. Int.), 291(75), 235 (*M*⁺ – C₄H₉ – C₄H₈, 100), 193(63), 179(73), 137(66), 123(48). Gef. C, 55.25; H, 9.82; S, 18.30. C₁₆H₃₆S₂Si₂ (348.77) ber. C, 55.10; H, 10.40; S, 18.39%.

Versuchte Umsetzung von 1,1,2,2-Tetramesityldisilan mit Schwefel. Analog zu Ib wurden 9.5 g (18 mmol) 1,1,2,2-Tetramesityldisilan mit 0.58 g (18 mmol) Schwefel 8 Stunden bei 320°C umgesetzt und das Reaktionsgemisch mit Toluol aus dem Autoklaven gespült. Durch fraktionierende Destillation resultierten bei 120–130°C/0.01 mbar 2.4 g (50%) Dimesitysilan, Fp. 105°C. NMR: δ 2.2 (s, 6 H), 2.3 (s; 12 H), 4.95 (s, 2 H), 6.7 (s, 4 H) ppm. MS: *m/e* 268 (*M*⁺, 17% rel. Int.), 252(15), 238(86), 223(100), 208(26), 193(24), 148(37), 132(73), 119(40). Gef. C, 80.61; H, 9.01. C₁₈H₂₄Si (268.48) ber. C, 80.53; H, 9.01%. Aus dem nichtflüchtigen harzartigen Rückstand konnten weder durch Kristallisations- noch Chromatographieversuche einheitliche Produkte gewonnen werden.

Hydrolysen von Ie. Es wurden 0.5 g Ie in 20 ml H₂O 48 Stunden erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Ether abgetrennt und der nach dem Abdestillieren des Ethers verbleibende Feststoff aus CCl₄ umkristallisiert. Fp. 115–135°C. Nach ¹H-NMR-Spektrum, δ 0.375(d), 0.85(m), 1.72(m), 5.5(s) ppm und Massenspektrum, *m/e* 176 (*M*⁺, 40% rel. Int.), 119 (*M*⁺ – C₄H₉, 100), 77(84), 63(75), lag ein Gemisch von t-butyl- und Isobutylsubstituierten Silandiolen, (C₄H₉)₂Si(OH)₂, vor.

In 10 ml Ethanol wurden 0.5 g Ie mit 10 ml einer 2 molaren Kalilauge 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt, mit verdünnter HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Ethers und eines in geringer Menge bei 50–60°C/0.01 mbar sublimierenden Feststoffes destillierte bei 110–120°C/0.02 mbar Hexabutylcyclotrisiloxan als Isomergemisch. NMR: δ 0.63 (d, 2 H), 0.98 (d, 9.4 H), 1.83 (m, 1 H) ppm. MS: *m/e* 474 (*M*⁺, 3% rel. Int.), 417(67), 361(85), 305 (*M*⁺ – C₄H₉ – 2 x C₄H₈, 100), 249(67), 193(67), 137(65).

(b) Aus Hexaalkyldisilanen und Schwefel

2,2,4,4-Tetramethyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (Ic) und Hexamethyldisilathian (IIc). Nach der bei der Bildung von Ib beschriebenen Arbeitsweise wurden 8.76 g (60 mmol) Hexamethyldisilan und 1.92 g (60 mmol) Schwefel 8 Stunden auf 320°C erhitzt. Neben unumgesetztem Disilan wurden bei 40–50°C/10 mbar 3.2 g (30%) IIc, Kp. [24] 40–50°C/10 Torr, erhalten. Bei 400°C lieferten die gleichen Eduktmengen nebem unumgesetzten Disilan und Tetramethylsilan 4.0 g (37%) IIc, Kp. 158–162°C, und 1.5 g (28%) eines Gemisches aus Ic und 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-trithia-2,4,6-trisilan, Kp. 90–115°C/13 mbar.

2,2,4,4-Tetraisopropyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (Ib). Die Umsetzung von 8.4 g (27 mmol) Hexaisopropylidisilan mit 0.86 g (27 mmol) Schwefel ergab nach

8 Stunden bei 320°C neben Tetraisopropylsilan, Kp. 90–100°C/12 mbar, 2.1 g (53%) Ib, Kp. 78–82°C/0.03 mbar, und geringe Mengen eines Gemisches aus Ib und IIb, die im Bereich von 82 bis 110°C/0.03 mbar siedeten.

(c) Aus Diiodsilanen und Silbersulfid

2,4-Di-t-butyl-2,4-diphenyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (Ia). Unter Rühren wurden 17 g (40 mmol) t-Butylphenyldiiodsilan und 10 g (40 mmol) Ag₂S 48 Stunden auf 150°C erhitzt und anschliessend im Vakuum alle flüchtigen Substanzen von den Silbersalzen abdestilliert. Mehrfaches Umkristallisieren aus Hexan ergab 5.0 g (32%) Ia, Fp. 152°C. NMR: δ 1.05 (m, 9 H), 7.8 (m, 5 H) ppm. IR (fest in KBr, cm⁻¹): 3035w, 3025w, 3000w, 2980s, 2965s, 2945s, 2930s, 1475m, 1465m, 1455m, 1430s, 1390w, 1360m, 1105vs, 1010m, 1000m, 940w, 815s, 740s, 700vs, 615vs, 595vs, 530w, 500vs, 470s, 415s. MS: *m/e* 388 (*M*⁺, 29% rel. Int.) 331 (*M*⁺ – C₄H₉, 100), 289(99), 253(56), 179(72). Gef. C, 61.94; H, 7.33. C₂₀H₂₈S₂Si₂ (388.75) ber. C, 61.79; H, 7.26%.

2,2,4,4-Tetraisopropyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (Ib). Analog der Bildung von Ia wurden 29.4 g (80 mmol) Diisopropyldiiodsilan mit 19.8 g (80 mmol) Ag₂S erhitzt, die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen mit Pentan versetzt und die Pentanlösung von den Silbersalzen abdekantiert. Fraktionierende Destillation lieferte unumgesetztes Diiodsilan und 4.5 g (38%) Ib, Kp. 86°C/0.05 mbar.

Versuchte Umsetzung von Di-t-butyldiiodsilan. Es wurden 40 g (0.10 mol) Di-t-butyldiiodsilan und 26 g (0.10 mol) Ag₂S 48 Stunden auf 180°C erhitzt. Nach dem Abtrennen des Silbersalzes konnte destillativ nur unumgesetztes Diiodsilan zurückgewonnen werden. Ebenso ergebnislos verlief die Einwirkung von Na₂S auf Di-t-butyldiiodsilan in Gegenwart von [18]-Krone-6.

Reaktionen von Hexaisopropyldisilan mit SF₄ und SF₆

In einem evakuierten 180 ml Bombenrohr wurden 5.0 g (16 mmol) Hexaisopropyldisilan mit 2.0 g (18 mmol) SF₄ 18 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Das resultierende Produktgemisch konnte in folgende Fraktionen aufgetrennt werden, die vornehmlich massenspektrometrisch charakterisiert wurden. Als gasförmige Komponente wurde SiF₄ nachgewiesen. Bis 22°C/0.1 mbar resultierte ein Gemisch aus Triisopropylfluorsilan und Diisopropyldifluorsilan und bei 80°C/0.1 mbar sublimierte ein gelber Festkörper, der aus unumgesetztem Disilan und Schwefel bestand. Analog wurden 5.0 g (16 mmol) Hexaisopropyldisilan und 3.0 g (20 mmol) SF₆ 18 Stunden bei 400°C zur Reaktion gebracht. Neben den gasförmigen Produkten SiF₄ und SF₆ wurden durch fraktionierende Destillation bei 29–40°C/0.3 mbar die Isopropylfluorsilane (i-C₃H₇)_nSiF_{4-n}, *n* = 2, 3, 4, und bei 90°C/0.3 mbar ein Gemisch aus unumgesetzten Disilan, Ib und IIb isoliert.

Copyrolyse von 1,1-Di-t-butyl-1-silacyclobutan (VI) mit Schwefel

In einem 100 ml Edelstahlautoklaven wurden 10.0 g (54 mmol) VI und 2.2 g (69 mmol) Schwefel 14 Stunden auf 270°C erhitzt und die Produkte nach dem Abkühlen in Pentan gelöst. Die fraktionierende Destillation ergab 4.3 g (50%) 2,4-Di-t-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-dithiadisiletan (If), Kp. 98°C/0.01 mbar. NMR: $\delta \approx 1.1$ (m) ppm. IR: (kap., cm⁻¹) 2955vs, 2925s, 2860s, 2840vs,

1470s, 1460vs, 1385m, 1360s, 1330m, 1265vw, 1210m, 1195m, 1160m, 1120w, 1085w, 1060s, 1030m, 1005m, 1000m, 935m, 890w, 835w, 815s, 755m, 715s, 680s, 620m, 600m, 565s, 465vs, 410m. MS: $m/e = 320$ (M^+ , 28% rel. Int.), 277(77), 263 ($M^+ - C_4H_9$, 100), 249(52), 235(68), 221(92), 207(99), 193(72), 179(81), 165(77), 159(49), 151(67), 137(75), 123(72). Gef. C, 52.69; H, 10.14; S, 19.85. $C_{14}H_{32}S_2Si_2$ (320.71) ber. C, 52.43; H, 10.06; S, 20.00%.

Bei 161–166°C/0.1 mbar gingen 0.8 g einer gelben hochviskosen Flüssigkeit über, die nicht eindeutig identifiziert werden konnte. NMR: kompliziertes Multiplett, zentriert um δ 1.05 ppm. MS: m/e 412 (11% rel. Int.), 369(59), 355(98), 327(20), 313(40), 161(100). Gef. C, 46.37; H, 8.56; S, 29.79%.

Hydrolyse von If

Es wurden 3 g (9.3 mmol) If in 25 ml Wasser eine Woche unter Rückfluss erhitzt, die Produkte mit Ether extrahiert, der Ether abgedampft und der resultierende Feststoff aus CCl_4 umkristallisiert und sublimiert. Erhalten wurden 1.1 g (42%) t-Butylpropylsilandiol, Fp. 116°C. NMR: δ 0.88 (m, 7 H), 5.58 (s, 2 H) ppm. MS: m/e 162 (M^+ , 46% rel. Int.), 119(56), 105($M^+ - C_4H_9$, 100), 77(72), 63(82). Gef. C, 51.90; H, 11.10. $C_7H_{18}O_2Si$ (162.29) ber. C, 51.81; H, 11.18%. Die Hydrolyse des höher siedenden Produktes lieferte das gleiche Silandiol. Gef. C, 52.01; H, 11.26%.

Copyrolyse von Schwefel und Benzophenon mit VI

Im Autoklaven wurden 10.0 g (54 mmol) VI, 2.2 g (69 mmol) Schwefel und 12.3 g (68 mmol) Benzophenon 7 Stunden auf 270°C erhitzt. Als flüchtiges Produkt konnten nur 8.0 g (88%) Diphenylmethan, Kp. 52–53°C/0.1 mbar isoliert werden. In Abwesenheit des Schwefels konnte keine Reduktion des Benzophenons nachgewiesen werden.

1,1-Dichlor-1-sila-2-thiacyclopentan (VIII)

Unter N_2 wurden 13.7 g (53 mmol) 3-Brompropyltrichlorsilan mit 4.9 g (63 mmol) wasserfreiem Na_2S und 0.2 g [18]-Krone-6 einen Tag auf 100°C erhitzt. Im Vakuum wurden alle bis 100°C flüchtigen Produkte von den Natriumsalzen abgezogen und durch fraktionierende Destillation 5.0 g (55%) VIII, Kp. 63°C/12 mbar, erhalten. NMR: δ 1.43 (t, 2 H, Si- CH_2), 2.11 (m, 2 H, C- CH_2 -C), 3.04 (t, 2 H, S- CH_2) ppm. IR (kap., cm^{-1}): 2990vw, 2960m, 2920w, 2890w, 2860vw, 1455w, 1435m, 1395m, 1350w, 1310m, 1270m, 1240vw, 1230vw, 1210vw, 1180vw, 1165m, 1115m, 1040w, 995m, 965w, 945w, 910m, 890vw, 860w, 840vw, 780m, 750s, 705vs, 650m, 590vs, 565vs, 485m, 465m, 450m. MS (bezogen auf ^{35}Cl): m/e 172 (M^+ , 92% rel. Int.), 144 (78), 137(27), 131(100), 95(7), 63(24). Gef. C, 20.64; H, 3.39; Cl, 41.20; S, 18.26. $C_3H_6Cl_2SSi$ (173.14) ber. C, 20.81; H, 3.49; Cl 40.95; S, 18.52%.

1,1-Di-t-butyl-1-sila-2-thiacyclopentan (VII)

In einem 500 ml Schlenkkolben wurde zu 135 mmol t-Butyllithium in 90 ml Pentan eine Lösung von 11.1 g (64 mmol) VIII in 100 ml Heptan so schnell getropft, dass die Mischung unter Rückfluss siedete. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 12 Stunden erhitzt, anschliessend wurden im Vakuum alle flüchtigen Produkte von den Lithiumsalzen abgezogen. Fraktionierende Destil-

lation ergab 4.3 g (31%) VII, Kp. 53°C/0.01 mbar. NMR: δ 1.1 (m, 10 H), 1.96 (m, 1 H), 2.7 (t, 1 H) ppm. IR: (kap., cm^{-1}) 2960s, 2935vs, 2880s, 2850vs, 1470vs, 1440m, 1430s, 1400m, 1380s, 1360s, 1320w, 1270s, 1235m, 1210w, 1190w, 1110s, 1060m, 1005s, 945w, 930w, 900w, 890m, 840w, 815vs, 745s, 680vs, 655m, 615s, 585vs, 505s, 455m, 430m, 405m, 370w, MS: m/e 216 (M^+ , 20% rel. Int.), 159 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100), 131(61), 117(99), 91(45). Gef. C, 61.10; H, 11.01; S, 14.88. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{SSi}$ (216.46) ber. C, 61.04; H, 11.18; S, 14.81%.

Hexaisopropyldisilathian (IIb)

12.0 g (40 mmol) Triisopropyliodsilan wurden mit 10.0 g (120 mmol) Na_2S und 0.1 g [18]-Krone-6 18 Stunden in 50 ml Heptan unter Rückfluss erhitzt. Die Natriumsalze wurden abfiltriert, mit Heptan gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Die fraktionierende Destillation erbrachte 6.8 g (91%) IIb, Kp. 126°C/0.3 mbar, Fp. 36°C. NMR: δ 1.1(m) ppm. IR (fest in KBr, cm^{-1}): 2970vs, 2940vs, 2860vs, 1460s, 1380w, 1360w, 1280vw, 1230vw, 1155vw, 1070w, 1055w, 1020w, 1005w, 990s, 965vw, 915w, 875vs, 665vs, 650vs, 625s, 610s, 575vs, 495s. MS: m/e 346 (M^+ , 3% rel. Int.), 303 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 100), 261(97), 233(19), 219(77), 191(18), 177(16), 157(42), 115(67), 101(13), 73(60), 59(90). Gef. C, 62.41; H, 12.27. $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{SSi}_2$ (346.77) ber. C, 62.35; H, 12.21%.

Hexacyclohexyldisilathian (IIc)

Analog zur Bildung von IIb ergaben 10.0 g (25 mmol) Tricyclohexyliodsilan, 5.8 g (75 mmol) Na_2S und 0.1 g [18]-Krone-6 in 50 ml Cyclohexan nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen farblosen Feststoff, der nach dem Umkristallisieren aus Hexan, 6.0 g (82%) reines IIc, Fp. 182°C, lieferte. NMR: $\delta = 0.55-2.37$ ppm. IR (fest in KBr, cm^{-1}): 2920vs, 2850vs, 1455w, 1440s, 1380vw, 1350vw, 1340vw, 1330vw, 1320vw, 1290w, 1260w, 1200w, 1190w, 1165m, 1105m, 1065w, 1035m, 995m, 905m, 890s, 840m, 815m, 730m, 705m, 680w, 525vs, 490m. MS: m/e 586 (M^+ , 3% rel. Int.), 503(96), 421 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_{10}$, 100), 339(91), 257(98), 195(68), 175(96), 145(40), 113(93), 111(90). Gef. C, 73.60; H, 11.57. $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{SSi}_2$ (587.16) ber. C, 73.64; H, 11.33%.

Bei der unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Umsetzung von Tri-*t*-butyliodsilan mit Na_2S wurden dagegen nur die Ausgangsstoffe zurückgewonnen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Marsmann, Paderborn, danken wir für die Aufnahme der ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren von Ie.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, H. Pesel und V.H. Dang, Z. Naturforsch., B, 35 (1980) 31.
- 2 (a) A. Haas, Angew. Chem., 77 (1965) 1066; Angew. Chem. Int. Ed., 4 (1965) 1014; (b) S.N.

- Borisov, M.G. Voronkov und E.Ya. Lukevits, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus and Sulfur*, Plenum Press, New York 1971, S. 190—208; (c) D. Brandes, in D. Seyferth, A.G. Davies, E.O. Fischer, J.F. Normant und O.A. Reutov (Herausg.), *J. Organometal. Chem. Libr.*, 7 (1979) 257, Elsevier, Amsterdam.
- 3 M. Weidenbruch und G. Röttig, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 13 (1977) 85.
 - 4 N.S. Vyazankin, M.N. Bochkarev und L.P. Sanina, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1961.
 - 5 P.P. Gaspar, *Silylenes*, in M. Jones, R.A. Moss (Herausg.), *Reactive Intermediates*, Wiley, New York, 1978.
 - 6 H. Nöth und T. Taeger, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) 281.
 - 7 D. Seyferth, D.P. Duncan und C.K. Haas, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) 305.
 - 8 J. Dubac und P. Mazerolles, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 267 (1968) 411.
 - 9 C.M. Golino, R.D. Bush und L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7371.
 - 10 A. Haas und M. Vongehr, *Chemiker Ztg.*, 99 (1975) 432.
 - 11 P. Jutzi und P. Langer, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 15; R. Rankers, *Diplomarbeit*, TH Aachen 1977.
 - 12 M. Weidenbruch und W. Peter, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 151.
 - 13 W.H. Nebergall und O.H. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 4022.
 - 14 M. Weidenbruch und W. Peter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 670; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14 (1975) 642.
 - 15 G.R. Wilson und A.G. Smith, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 557.
 - 16 M. Kumada, M. Ishikawa und S. Maeda, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 478.
 - 17 K. Triplett und M.D. Curtis, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) 23.
 - 18 S.G. Baxter, D.A. Dougerthy, J.P. Hummel, J.F. Blount und K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7795.
 - 19 C. Eaborn, *J. Chem. Soc.*, (1949) 2755.
 - 20 M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Steichen, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 9.
 - 21 (a) C. Schumann und H. Dreeskamp, *J. Magn. Res.*, 3 (1970) 204; (b) M.P. Doyle und C.T. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3777.
 - 22 V. Kalhöfer, aus der geplanten Dissertation, TH Aachen.
 - 23 R. West und E.G. Rochow, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 303.
 - 24 D.R. Weyenberg und L.H. Toporcer, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 943.