

THERMOLYSE UND PHOTOLYSE EINIGER SILA- UND DISILACYCLOBUTANE

PETER JUTZI * und PETER LANGER,

*Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (B.R.D.)
und Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, am Hubland,
D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 8. Juli 1980)

Summary

The thermolysis of some 1,1-di- or 1,1,2-tri-substituted 1-silacyclobutanes leads to 1,3-disilacyclobutanes or to polymeric products. A possible intermediate silaalkene could not be stabilized, even in the presence of bulky substituents at the silicon atom. Photolysis of some di- or tri-substituted silacyclobutanes in methanol results in ring opening or in elimination of an alkene with further reaction of the intermediates with the solvent. Photolysis of the 1,1-diphenyl-2-methyl-1-silacyclobutane in cyclohexane leads to the 1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-disilacyclobutane. The influence of the substituents at the silicon or the carbon atom on the reaction pathways is discussed. Photolysis of the 1,1,3,3-tetramethyl-2,4-diphenyl-1,3-disilacyclobutane occurs with ring opening and addition of methanol, whereas the 1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-disilacyclobutane does not show any reaction.

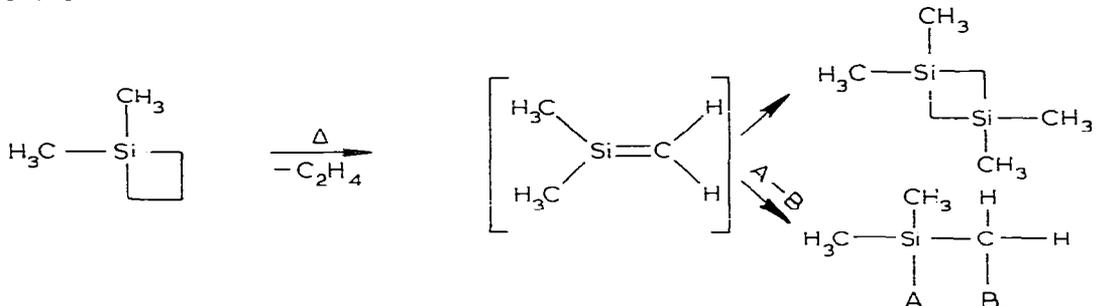
Zusammenfassung

Die Thermolyse von einigen 1,1-di- oder 1,1,2-trisubstituierten 1-Silacyclobutanen führt zu 1,3-Disilacyclobutanen oder zu polymeren Produkten. Ein mögliches intermediäres Silaalken konnte auch bei Anwesenheit sperriger Substituenten am Siliciumatom nicht stabilisiert werden. Die Photolyse einiger di- oder trisubstituierter Silacyclobutane in Methanol verläuft unter Ringöffnung oder unter Eliminierung eines Alkens und unter weiterer Reaktion der Intermediate mit dem Lösungsmittel. Die Photolyse des 1,1-Diphenyl-2-methyl-1-silacyclobutans in Cyclohexan führt zum 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-disilacyclobutan. Der Einfluss der Substituenten am Silicium- oder am Kohlenstoffatom auf die Reaktionswege wird diskutiert. Die Photolyse des 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-diphenyl-1,3-disilacyclobutans erfolgt unter Ringöffnung und Addition von Methanol, wohingegen das 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-disilacyclobutan keinerlei Reaktion zeigt.

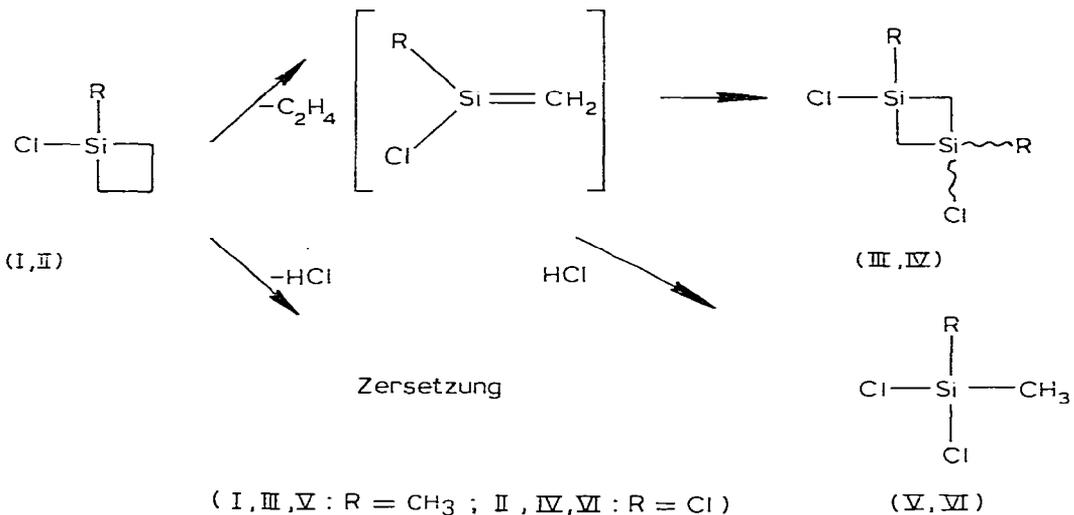
Vor kurzem haben wir über die Synthese einiger Silacyclobutane mit relativ sperrigen Liganden berichtet [1,2]. In dieser Arbeit beschreiben wir die Ergebnisse, die wir bei der Thermolyse und bei der Photolyse dieser und einiger bereits bekannter Verbindungen erhalten haben.

Thermolyse von 1,1-disubstituierten 1-Silacyclobutanen

Besonders intensiv ist bisher das thermische Verhalten des 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutans untersucht worden. Bei der Thermolyse wird ein intermediäres Silaalken formuliert, welches zum 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan dimerisiert oder mit verschiedenen Reagentien abgefangen werden kann [3,4]:

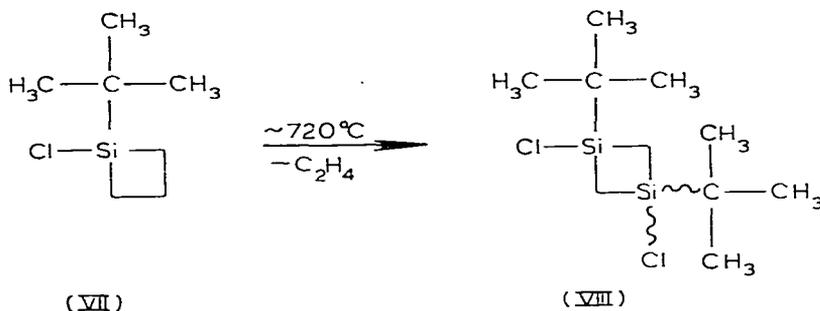


Ersetzt man im 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan die Methylgruppen schrittweise gegen Chlorliganden, so beobachtet man bei der Thermolyse eine starke Abnahme an Cyclodimerisierungsprodukten [5]. Wir konnten nun zeigen, dass bei der thermischen Behandlung von 1-Chlor-1-methyl-1-silacyclobutan neben Polymeren und dem 1,3-Dichlor-1,3-dimethyl-1,3-disilacyclobutan noch Dimethyldichlorsilan entsteht; bei der Thermolyse des 1,1-Dichlor-1-silacyclobutans wird neben wenig Cyclodimerisierungsprodukt hauptsächlich Methyltrichlorsilan gebildet. Demnach konkurriert bei diesen Systemen mit der Ethylen-die Chlorwasserstoffabspaltung. Die Bildung der Chlorsilane ist durch Reaktion von Chlorwasserstoff mit dem jeweiligen intermediären Silaalken zu erklären:

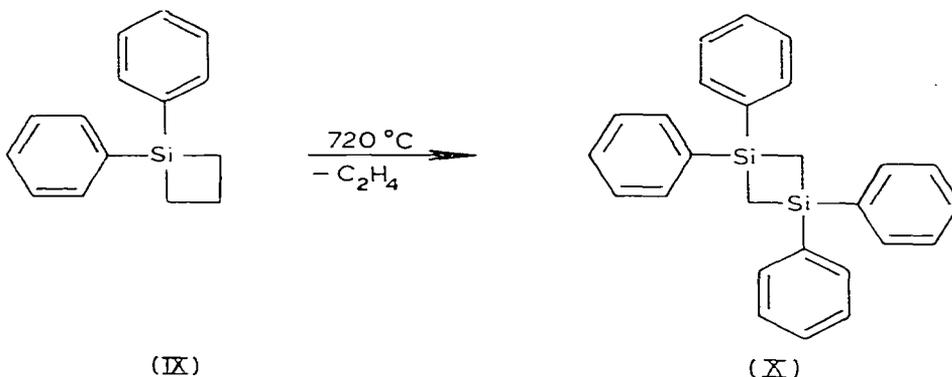


Eine Chlorwasserstoff-Eliminierung haben wir bei der Thermolyse von allen untersuchten chlosubstituierten Silacyclobutanen beobachtet.

Während es im Falle des 1-Chlor-1-phenyl-1-silacyclobutans nicht gelungen ist, ein Cyclodimerisierungsprodukt zu erhalten, konnten wir bei der Thermolyse von 1-t-Butyl-1-chlor-1-silacyclobutan (VII) im Bereich um 720°C geringe Mengen des kristallinen 1,3-Di-t-butyl-1,3-dichlor-1,3-disilacyclobutans (VIII) isolieren, welches als Gemisch der *cis/trans*-Isomeren anfällt. Verbindung VIII ist kaum noch hydrolyseempfindlich.



Die Thermolyse des 1,1-Diphenyl-1-silacyclobutans (IX) verläuft sehr einheitlich. Bei der optimalen Reaktionstemperatur von 720°C erhält man neben wenig Zersetzungsprodukten das 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-disilacyclobutan (X) in Form farbloser Kristalle. Verbindung X wurde bereits 1965 von Nametkin [6,7] aus Chlor(chlormethyl)diphenylsilan mit Magnesium hergestellt.



Die hohe Bildungstendenz von X deutet darauf hin, dass die siliciumständigen Phenylgruppen des gespannten Ringsystems sich im Sinne einer transannularen Wechselwirkung nur wenig behindern. Eine Röntgenstrukturanalyse [8] bestätigt dies und zeigt, dass in X ein nahezu planarer Vierring (Diederwinkel $\sim 6^\circ$) vorliegt.

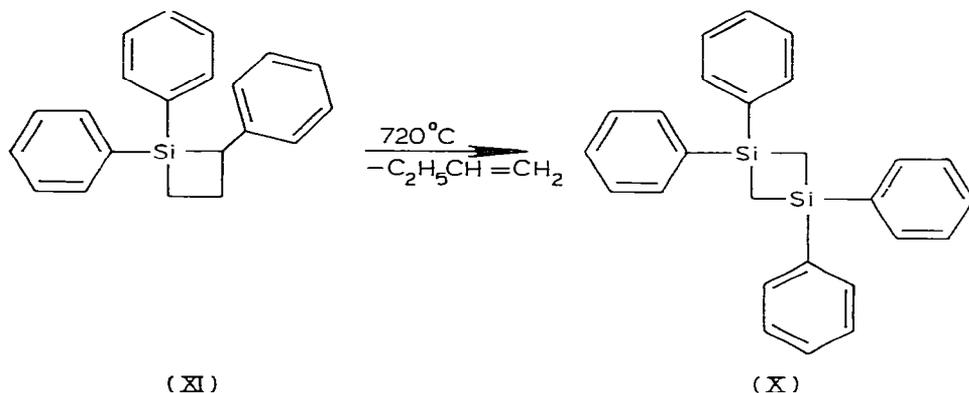
Keine Cyclodimerisierungsprodukte haben wir bei der Thermolyse des 1,1-Di-t-butyl-, des 1,1-Dimesityl- und des 1-t-Butyl-1-mesityl-1-silacyclobutans erhalten. Diese Silacyclobutane erwiesen sich zunächst als thermisch recht stabil. Erst oberhalb etwa 650°C treten Zersetzungsreaktionen auf, die jeweils

zu einer Zerstörung des Ringsystems führen. Spektroskopische Daten deuten auf Polymerisationsprodukte hin, wie sie bei vergleichbaren Reaktionen oftmals entstehen [9,6,10–13]. Für die Stabilisierung eines intermediären Silaalkens erhielten wir keinerlei Hinweise.

Thermolyse von 1,1,2-trisubstituierten 1-Silacyclobutanen

Auf die verschiedenartigen Möglichkeiten des thermischen Zerfalls von 1,1,2-trisubstituierten 1-Silacyclobutanen ist bereits von Barton [14], Weber [15] und Sommer [16,17] hingewiesen worden. Auch hier werden intermediäre Silaalkene postuliert, das Vorliegen eines Substituenten am α -C-Atom ermöglicht allerdings zwei verschiedenartige Spaltungsprozesse: So wurde für das 1,1,2-Tri-methyl-1-silacyclobutan sowohl die Abspaltung von Äthylen als auch von Propylen beobachtet [14], im Falle des 1,1-Dimethyl-2-phenyl-1-silacyclobutans wurde dagegen eine nahezu quantitative Abspaltung von Äthylen beschrieben [15].

Bei der Thermolyse des 1,1,3-Triphenyl-1-silacyclobutans (XI), die wir bei 720°C in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt haben, konnten wir neben grossen Anteilen an polymeren Zersetzungsprodukten in geringen Mengen das 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-disilacyclobutan (X) isolieren, was für die Abspaltung von Styrol aus diesem Silacyclobutan spricht:



Ein Äthylenabspaltung ist damit nicht generell auszuschliessen. Es wäre denkbar, dass sich ein intermediäres 1,1,2-Triphenyl-1-silaäthylen aus sterischen Gründen eher durch ungezielte Zersetzung als durch Bildung eines Vierrings stabilisiert. Der hohe Anteil an undefinierten Polymeren bei obiger Reaktion macht eine vollständige Aufklärung des Reaktionsablaufs unmöglich.

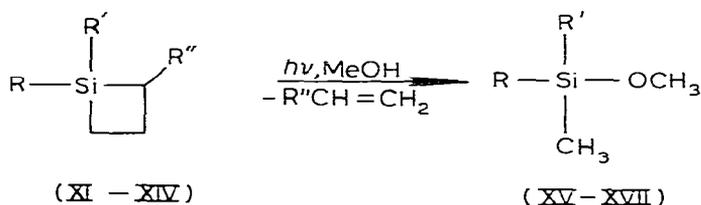
Die Thermolysen aller anderen von uns synthetisierten 1,1,2-trisubstituierten 1-Silacyclobutane [2] verliefen ähnlich unübersichtlich. In keinem Fall konnte ein Cyclodimerisierungsprodukt nachgewiesen werden.

Photolyse von Silacyclobutanen

Bei der Photolyse der von uns synthetisierten Silacyclobutane in Methanol als Lösungsmittel haben wir beobachtet, dass je nach Art des Substituenten am

Ring entweder Eliminierung eines Olefins oder aber Spaltung einer Si—C-Bindung und jeweils nachfolgend Addition von Methanol eintritt. In der Literatur ist bei der Bestrahlung des 1,1-Diphenyl-1-silacyclobutans Addition von Methanol an ein intermediäres Silaalken beschrieben worden [18], das 1,1-Dimethyl-2-phenyl-1-silacyclobutan reagiert bei Bestrahlung unter Addition von Methanol an die Si—C(Ph)-Bindung [15].

Die von uns untersuchten Silacyclobutane XI, XII, XIII und XIV reagieren bei Bestrahlung in Methanol unter Abspaltung eines Olefins und unter Bildung der Methoxisilane XV, XVI und XVII. Es sei bemerkt, dass das Silan XIV quantitativ unter Propen-, das Silan XI vollständig unter Styrolentwicklung abreagiert.



(XI, XV : R = R' = R'' = Ph ;

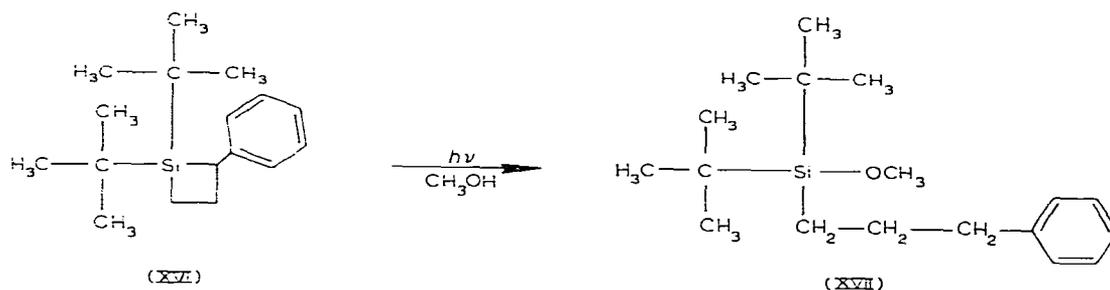
XII, XVI : R = R' = Mes, R'' = H ;

XIII, XVII : R = t-Bu, R' = Mes, R'' = H ;

XIV, XV : R = R' = Ph, R'' = Me)

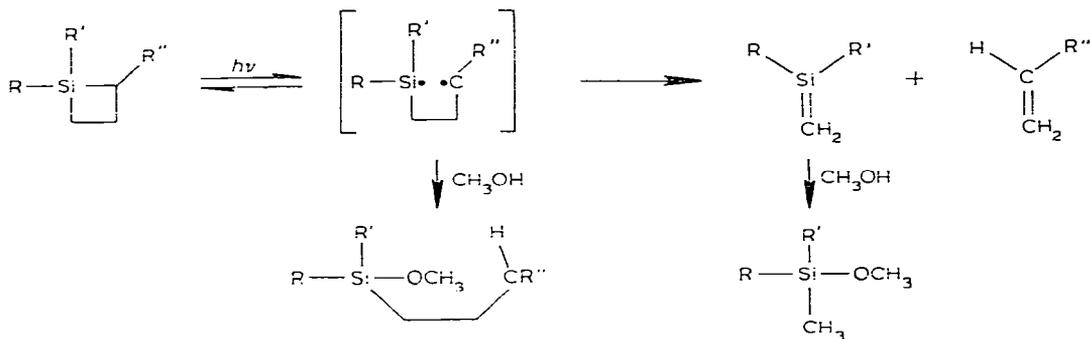
Führt man die Bestrahlung von XIV statt in Methanol in Cyclohexan als Lösungsmittel durch, so beobachtet man ebenfalls die Entwicklung von Propen; das intermediär denkbare Silaalken stabilisiert sich ohne Abfangsreagens zum Disilacyclobutan X.

Bei der Bestrahlung des 1,1-Di-t-butyl-2-phenyl-1-silacyclobutans (XVI) in Methanol entsteht nach Ringöffnung und Addition von Methanol das Di-t-butyl-methoxy(3-phenylpropyl)silan (XVII), allerdings nur in sehr geringer Ausbeute neben polymeren Reaktionsprodukten.



Wie die Experimente zeigen, kommt es bei der Bestrahlung von Silacyclobutanen primär zur Öffnung der Bindung zwischen dem Siliciumatom und dem zusätzlich substituierten Kohlenstoffatom. Die Folgereaktionen werden von der Art des Substituenten bestimmt: Siliciumständige aliphatische Gruppen diri-

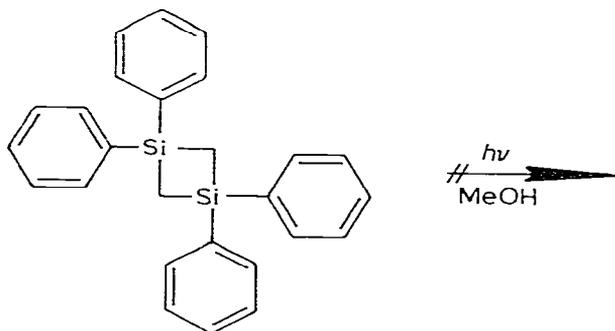
gieren in Richtung einer Addition von Methanol, siliciumständige aromatische Liganden ermöglichen die Eliminierung eines Olefins; ein dabei intermediär denkbare Silaalken stabilisiert sich durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (Schema 1).



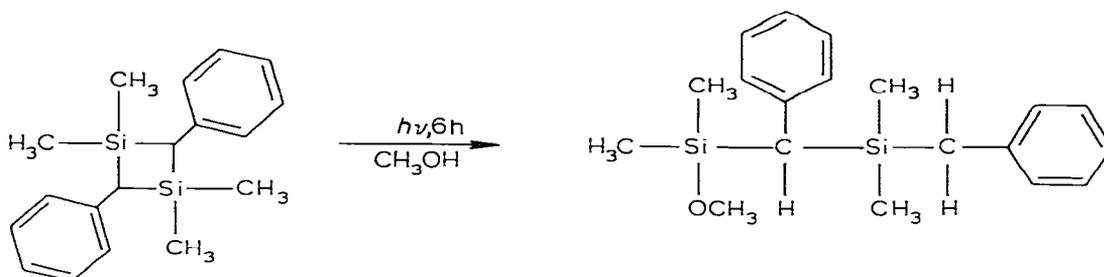
Mit diesen Beobachtungen werden die in der Literatur [15,18] beschriebenen Ligandeneffekte bei der Photolyse von Silacyclobutanen bestätigt.

Photolyse von 1,3-Disilacyclobutanen

Die bei der Thermolyse von Silacyclobutanen entstehenden Disilacyclobutane stellen äusserst stabile Verbindungen dar. Über ihr Verhalten bei Bestrahlung gibt es bisher keine Untersuchungen. Um weitere Aufschlüsse über den Einfluss chromophorer Gruppen in Abhängigkeit von ihrer Stellung zu erhalten, haben wir das 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-disilacyclobutan (X) sowie das erstmals von Weber [15] dargestellte 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-diphenyl-1,3-disilacyclobutan (XVIII) der Photolyse in Methanol als Lösungsmittel unterzogen. Die Versuche zeigen ein unterschiedliches Verhalten der beiden Disilacyclobutane. Während die Verbindung X selbst nach zehnstündiger Bestrahlung unverändert erhalten bleibt, erfährt die Verbindung XVIII eine Ringöffnung unter Addition von Methanol zum 2-Methoxy-2,4,4-trimethyl-3,5-diphenyl-2,4-disilapentan (XIX):



(X)

*cis / trans*

(XVIII)

(XIX)

Verbindung XIX fällt als farblose Flüssigkeit an. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die prochiralen Zentren an den Siliciumatomen.

Die hier beschriebenen Bestrahlungsexperimente zeigen, dass das photochemische Verhalten von Disilacyclobutanen von der jeweiligen Position der chromophoren Gruppe am Ring abhängig ist.

Experimentelles

Thermolyseexperimente wurden in einem mit Quarzwolle gefüllten, schwach geneigten Quarzrohr (33×1.5 cm) durchgeführt. Die angegebenen Temperaturen (Kleinrohrfen Typ "Heraeus Hanau B/A1.7/25) bedeuten die in Ofenmitte mit einem Thermoelement gemessenen Höchsttemperaturen. Der Substanztransport wurde durch einen schwachen N_2 -Strom (ca. 30 ml/min) unterstützt. Photolyseexperimente wurden mit einer Hg-Hochdrucklampe Typ "Heraeus TQ 718" (700 Watt) durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60. chem. Versch. in ppm; Massenspektren: Varian MAT, SM1-BH. C, H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts (Universität Würzburg) angefertigt.

Thermolyse von den Verbindungen I und II. 12.00 g (0.10 Mol) I bzw. 28.20 g (0.20 Mol) II werden bei 730°C bzw. 750°C pyrolysiert. Nach Abziehen der flüchtigen Thermolyseprodukte erhält man *cis/trans*-1,3-Dichlor-1,3-dimethyl-1,3-disilacyclobutan (III) bzw. 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan (IV) durch Vakuumdestillation bzw. durch Feststoffdestillation. Die Chlorsilane V bzw. VI werden in den flüchtigen Thermolyseprodukten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskop. nachgewiesen.

Verb. III: Kp: $71-72^\circ\text{C}/20$ Torr; Ausb. 2.7 g (29%). Analyse: Gef.: C, 25.86; H, 5.31; Mol-Masse 185.2. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Si}_2$ ber.: C, 25.94; H, 5.44%. $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ (SiCH_2): 0.52(s) [2.4], 0.65(s) [1.6]; δ (SiCH_3): 0.72(s) [3.6], 1.02(s) [2.4].

Verb. IV: Fp. 60°C , Kp. $73-74^\circ\text{C}/20$ Torr; Ausb. 2.5 g (11%). Analyse: Gef.: C, 10.39; H, 1.61; Mol-Masse 226.0. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_4\text{Si}_2$ ber.: C, 10.39; H, 1.61%. $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ (SiCH_2): 1.52(s).

Thermolyse von VII. 16.30 g (0.10 Mol) VII wurden bei 720°C pyrolysiert. Aus dem erhaltenen Produktgemisch kristallisiert *cis/trans*-VIII in Form farbloser Nadeln. Verb. VIII. Fp. $116-117^\circ\text{C}$; Ausb. 1.9 g (14%). Analyse: Gef.:

C, 44.11; H, 8.14; Mol-Masse 269.37, gef. 268 (MS). $C_{10}H_{22}Cl_2Si_2$ ber.: C, 44.59; H, 8.23%. 1H -NMR (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ ($SiCH_2$): 0.92(s) [4]; δ (CH_3): 1.05(s) [1.58], 1.08(s) [16.42].

Thermolyse von IX. 22.4 g (0.10 Mol) IX werden bei $720^\circ C$ pyrolysiert. Dabei fällt X in kristalliner Form an, wird von flüssigen Thermolyseprodukten abgetrennt und aus Petrolether ($40^\circ C$) umkristallisiert.

Verb. X: Fp. $119-120^\circ C$; Asub. 12.0 g (61%). Analyse: Gef.: C, 79.38; H, 6.21; Mol-Masse 392.6, gef. 392 (MS). $C_{26}H_{24}Si_2$ ber.: C, 79.53; H, 6.16%. 1H -NMR (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ ($SiCH_2$): 1.22(s) [4]; δ (C_6H_5): 7.22–7.68(M) [20].

Thermolyse von XI. 15.00 g (0.05 Mol) XI, gelöst in 30 ml Benzol, werden im N_2 -Strom (120 Blasen/min) bei $720^\circ C$ pyrolysiert. Das Zutropfen in die Thermolyseapparatur nimmt ca. 30 Minuten in Anspruch. Nach Abziehen des Lösungsmittels und flüchtiger Substanzen im Vakuum (10^{-2} Torr) verbleibt ein zäher, öliges Rückstand, der mit heissem Ethanol extrahiert wird. Nach Abziehen des Ethanols erhält man Verb. X als kristallinen Feststoff. Umkristallisation aus Ethanol liefert farblose Kristalle von Verb. X. Fp. $119-120^\circ C$; Ausb. 2.15 g (11%). Analyse: Gef.: C, 79.41; H, 6.20; Mol-Masse 392.6, gef. 392 (MS). $C_{26}H_{24}Si_2$ ber.: C, 79.53; H, 6.16%. 1H -NMR (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ ($SiCH_2$): 1.22(s) [4], δ (C_6H_5): 7.22–7.68(M) [20].

Photolyse von XI. 5.00 g (16.6 mMol) XI werden in 380 ml Methanol 5 h bestrahlt. Nach Abziehen des Methanols erhält man das Methoxy(methyl)diphenylsilan XV durch Vakuumdestillation.

Verb. XV: Kp. $124-125^\circ C/0.3$ Torr; Ausb. 2.53 g (67%). Analyse: Gef.: C, 73.44; H, 7.11; Mol-Masse 228.3, gef. 228 (MS). $C_{14}H_6OSi$ ber.: C, 73.63; H, 7.06%. 1H NMR (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ ($SiCH_3$): 0.68(s) [3], δ ($SiOCH_3$): 3.62(s) [3], δ (C_6H_5): 7.35–7.82(M) [10].

Photolyse von XII. 5.00 g (16.2 mMol) XII werden in 380 ml Methanol 5 h bestrahlt. Nach Abziehen des Methanols erhält man das Methoxy(methyl)dimesitylsilan XVI durch Vakuumdestillation.

Verb. XVI: Kp. $116-119^\circ C/0.1$ Torr; Ausb. 3.4 g (67%). Analyse: Gef.: C, 76.23; H, 9.11; Mol-Masse 312.5, gef. 312 (MS). $C_{20}H_{28}OSi$ ber.: C, 76.86, H, 9.03%. 1H -NMR (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ ($SiCH_3$) 1.00(s) [3]; δ ($C-CH_3$ -para): 2.35(s) [6]; δ ($C-CH_3$ -ortho): 2.42(s) [12]; δ ($SiOCH_3$); 3.48(s) [3]; δ ($C-H$ -meta): 6.85(s) [4].

Photolyse von XIII. 5.00 g (20.2 mMol) XIII werden in 380 ml Methanol 12 h bestrahlt. Nach Abziehen des Methanols erhält man das t-Butyl(mesityl)methoxy(methyl)silan (XVII) durch Vakuumdestillation.

Verb. XVII: Kp. $80-83^\circ C/0.01$ Torr; Ausb. 2.1 g (42%). Analyse: Gef.: C, 72.42; H, 10.63; Mol-Masse 250.5, gef. 250 (MS). $C_{15}H_{26}OSi$ Gef.: C, 72.42; H, 10.63; Mol-Masse 250.5, gef. 250 (MS). $C_{15}H_{26}OSi$ ber.: C, 71.93; H, 10.46%. 1H -NMR (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ ($SiCH_3$): 0.52(s) [3]; δ ($C(CH_3)_3$): 1.02(s) [9]; δ ($C-CH_3$ -para): 2.32(s) [3]; δ ($C-CH_3$ -ortho): 2.52(s) [6]; δ ($SiOH_3$): 3.48(s) [3]; δ ($C-H$ -meta): 6.82(s) [2].

Photolyse von XVI. 5.00 g (21.0 mMol) XIV werden in 380 ml Methanol 5 h bestrahlt. Nach Abziehen des Methanols erhält man XV durch Vakuumdestillation. Ausb. 3.3 g (69%) (siehe Photolyse von XI).

Photolyse von XIV in Cyclohexan. Eine Lösung aus 5.00 g (21.0 mMol) XIV

und 380 ml Cyclohexan wird 5 h bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt das Disilacyclobutan X, das aus Petrolether (40°C) umkristallisiert wird. Ausb. 3.15 g (76%) (siehe Thermolyse von XI).

Photolyse von XVI. 5.00 g (19.2 mMol) XVI werden in 380 ml Methanol 5 h bestrahlt. Nach Abziehen des Methanols verbleibt ein viskoser Rückstand, aus dem durch Anlegen von Hochvakuum nur ganz geringe Mengen an XVII für den spektroskopischen und analytischen Nachweis erhalten werden können. Analyse: Gef. C, 73.51; H, 10.81; Mol-Masse 292.5, gef. 292 (MS). $C_{18}H_{32}OSi$ ber.: C, 73.90; H, 11.03%. 1H -NMR (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ (C- CH_3): 1.08 (s) [18]; δ (Si CH_2): 0.85–1.18(M) [2]; δ (Si(CH $_2$)CH $_2$): 1.72–2.22(M) [2]; δ (C $_6$ H $_5$ -CH $_2$): 2.52–2.88(M) [2]; δ (SiOCH $_3$): 3.56(s) [3]; δ (C $_6$ H $_5$): 7.12–7.28(M) [5].

Photolyse von cis/trans XVIII. 5.00 g (16.9 mMol) cis/trans XVIII und 380 ml Methanol werden 6 h bestrahlt. Nach Abziehen des Methanols erhält man XIX durch Vakuumdestillation.

Verb. XIX: Kp. 112°C/0.01 Torr; Ausb. 4.5 g (81%). Analyse: Gef.: C, 69.36; H, 8.64; Mol-Masse 328.6, gef. 328 (MS). $C_{19}H_{28}OSi_2$ ber.: C, 69.45; H, 8.59%. 1H -NMR (in CCl_4 , CH_2Cl_2 int.): δ (SiCH $_3$): 0.08(s) [3], 0.17(s) [3], 0.22(s) [6]; δ (SiC(Ph)H): 1.85(s) [1]; δ (SiCH $_2$ (Ph)): 2.25(s) [2]; δ (SiOCH $_3$): 3.55(s) [3]; δ (C $_6$ H $_5$): 6.75–7.48(M) [10].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzi und P. Langer, *J. Organometal. Chem.*, **132** (1977) 45.
- 2 P. Jutzi und P. Langer, *J. Organometal. Chem.*, **139** (1977) 11.
- 3 P. Jutzi, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 269.
- 4 L.E. Gusel'nikov, N.S. Nametkin und V.M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 18.
- 5 N.S. Nametkin, L.E. Gusel'nikov, V.M. Vdovin, P.L. Grinberg, V.J. Zav'yalov und V.D. Oppengeim, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **171** (1966) 630; *Chem. Abstr.*, **66** (1967) 46452q.
- 6 R. Damrauer, *Organometal. Chem. Rev. A*, **8** (1972) 67.
- 7 A.D. Petrov, E.A. Chernychev, M.E. Dolgaya, Yu. Egorov und L.A. Leites, *Zh. Obsch. Khim.*, **30** (1960) 376; *Chem. Abstr.*, **54** (1960) 22435a.
- 8 C. Brusckka, P. Langer und P. Jutzi, in Vorbereitung.
- 9 N.S. Nametkin, L.E. Gusel'nikov, R.L. Ushakova und V.M. Vdovin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **201** (1971) 1365.
- 10 N.S. Nametkin, V.M. Vdovin und V.J. Zav'ylov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1448** (1965); *Chem. Abstr.*, **60** (1964) 12117q.
- 11 V.M. Vdovin, K.S. Pushchebaya und A.D. Petrov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **141** (1961) 843; *Chem. Abstr.*, **55** (1961) 19763h.
- 12 N.S. Nametkin und V.M. Vdovin, *J. Polym. Sci. C*, **4** (1964) 1043; *Chem. Abstr.*, **60** (1964) 8143f.
- 13 Y.P. Egorov, K.S. Pushchevaya, E.D. Lubuzh, V.M. Vdovin und A.D. Petrov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **822** (1963); *Chem. Abstr.*, **59** (1963) 10102e.
- 14 T.J. Barton, G. Marquardt und J.A. Kilgour, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) 317.
- 15 P.B. Valkovich, T.I. Ito und W.P. Weber, *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 3543.
- 16 C.M. Golino, R.D. Bush, P. On und L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1957.
- 17 P.B. Valkovich und W.P. Weber, *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 229.
- 18 P. Boudjouk und L.H. Sommer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 54.