

*Journal of Organometallic Chemistry*, 201 (1980) 197–211  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## LANGLEBIGE $\alpha$ -METALLIERTE METHYLRADIKALE UND DEREN DIMERE \*

HORST HILLGÄRTNER, WILHELM P. NEUMANN \*, \*\*, WINFRIED SCHULTEN \*\*\*  
und ANTONIOS K. ZARKADIS \*\*\*\*

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Strasse, D 4600  
Dortmund 50 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. Mai 1980)

### Summary

Persistent radicals  $R'_2C\dot{-}MR_3$  (I),  $R'C\dot{(}MR_3)_2$  (II) and  $RC\dot{(}MR_3)OMR_3$  (III),  $R'$  = mostly Ph but also t-Bu, H,  $R'_2$  = also 9-fluorenyl or 9-xanthenyl, M = Si, Ge, Sn, have been generated from the corresponding C–H or C–Hal compounds or by addition of  $R_3M'$  to ketones. Radicals I, II and III are investigated by ESR spectroscopy. A temperature-dependent equilibrium has been found between these radicals and their dimers (IV), of, as far as investigated, quinonoid structure. Dimers IV rearrange with acids giving diaryl methanes. Autoxidation of radicals I at 80°C gives the benzpinacol derivatives, whose radicals are oxidized again, undergoing different fragmentations. At room temperature, however, the dimers IV are attacked by  $O_2$  forming the metalated benzophenone derivatives via fragmentation, which are split by UV light into the radicals  $R_3M'$  (M = Si, Ge, Sn) and the oxyl radicals, which are highly stabilised by mesomerism.

### Zusammenfassung

Die langlebigen Radikale  $R'_2C\dot{-}MR_3$  (I),  $R'C\dot{(}MR_3)_2$  (II) und  $R'C\dot{(}MR_3)OMR_3$  (III),  $R'$  = meistens Ph, aber auch t-Bu, H,  $R'_2$  = auch 9-Fluorenyl oder 9-Xanthenyl, M = Si, Ge, Sn, werden aus entsprechenden C–H- bzw. C–Hal-Verbindungen bzw. durch  $MR_3$ -Addition an Ketone dargestellt und ESR-spektroskopisch vermessen. Sie stehen im temperaturabhängigen Gleichgewicht mit ihren (soweit untersucht) meist chinoiden Dimeren IV, bei denen eine säurekatalysierte Umlagerung zum Diarylmethan-Derivat VI beobachtet wurde.

\* Herrn Prof. Dr. G.A. Razuvaev, Gorki, zum 85. Geburtstag gewidmet.

\*\* Teilweise vorgetragen beim 2nd International Symposium on Organic Free Radicals, 17.–23.

Juli 1977, Aix-en-Provence, s. Lit. 10.

\*\*\* Teil der Dissertation, s; Lit. 1.

\*\*\*\* Teil der Dissertation, s. Lit. 2.

Autoxidation der Radikale I bei 80°C führt zum Benzpinakol-Derivat X, dessen Radikale XI bei unterschiedlicher Fragmentierung erneut oxidiert werden. Bei Raumtemperatur wirkt O<sub>2</sub> dagegen auf das Dimere IV ein, wobei Fragmentierung zum metallierten Benzophenon-Derivat XVI eintritt, das bei UV-Belichtung Radikale R<sub>3</sub>M' (M = Si, Ge, Sn) neben dem stark mesomeriestabilisierten Oxyradikal XVII bildet.

## Einleitung

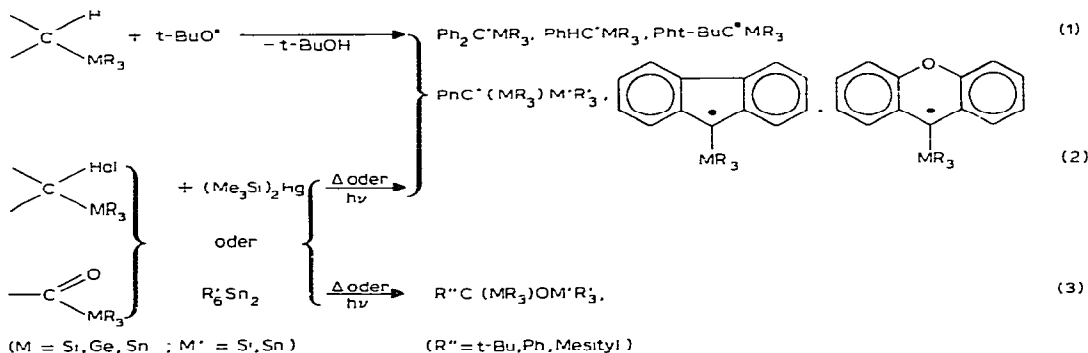
Die Kenntnis langlebiger Radikale, kinetisch oder thermodynamisch stabilisiert, beginnt bei Gomberg's Triphenylmethyl, dessen Dimeres lange falsch gedeutet und erst 1968 bezüglich seiner Struktur richtig erkannt wurde [3,4]. Ein weiterer wichtiger Schritt waren das Benzoyloxi-Radikal und andere Acyloxi-Radikale von Wieland und Razuvaev [5]. Razuvaev leistet auch weiterhin bedeutende Beiträge zur Chemie der freien Radikale [6,7]. Lange stand die Mesomerie als Ursache der Langlebigkeit von Radikalen im Vordergrund, bis zuerst durch Ziegler [8], dann durch Rüdhardt et al. [9] sowie eigene Arbeiten [10] klar wurde, dass substituierte Methylradikale allein durch sterische Effekte langlebig, ja sogar kinetisch völlig stabil (in Abwesenheit eines Reaktionspartners) werden können.

Wir untersuchten Ketyl- [11–13] und Aminomethyl-Radikale [14], bei denen der metallorganische Rest über ein Heteroatom mit dem radikalischen C verknüpft ist. Dennoch ist, bei überraschend geringem, ja verschwindendem elektronischen Einfluss, der sterische Einfluss unterschiedlicher Reste MR<sub>3</sub> (M = Si, Ge, Sn) deutlich.

So war es interessant, Kenntnisse über längerlebige, also stabilisierte direkt metallierte Methylradikale R'<sub>2</sub>C-MR<sub>3</sub> zu gewinnen. Kurzlebige Spezies dieser Art sind bekannt, R' = meistens H, und die Kontroverse über Spindelokalisierung in den metallorganischen Rest [15] dürfte heute zugunsten einer, falls überhaupt vorhandenen, sehr geringen Delokalisierung entschieden sein [16].

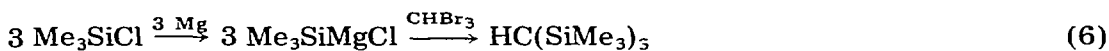
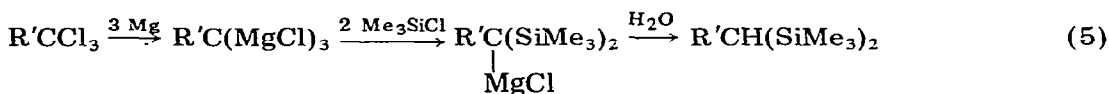
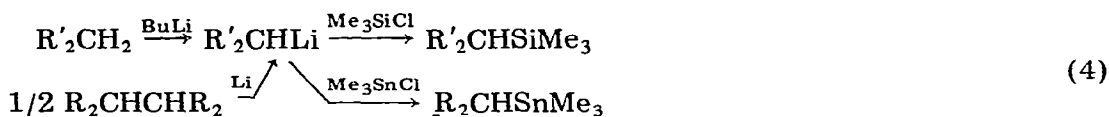
### A. Darstellung der Radikale R'<sub>2</sub>C-MR<sub>3</sub> (I), R'C'(MR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II) und R'C'(MR<sub>3</sub>)OMR<sub>3</sub> (III) sowie ihrer Dimeren

Zur Gewinnung der Radikale I–III überprüften wir verschiedene denkbare



Verfahren, zunächst die H-Abstraktion aus entsprechenden Methanen, Gl. 1, mittels Diacylperoxiden thermisch, häufiger mittels  $t\text{-BuO}_2$  photolytisch oder  $(t\text{-BuO})_2\text{N}_2$  thermisch. Diese versagte öfters bei grösserer sterischer Hinderung am zentralen C-Atom. Hier wirkte die Halogenabstraktion befriedigend, Gl. 2. Addition an die Carbonylgruppe führte zu den Ketylradikalen III, Gl. 3.

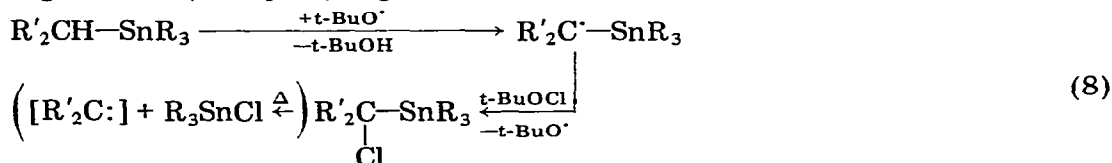
Die Vorstufen ( $\text{R}' =$  meistens Ph) stellten wir wie folgt dar, Gl. 4–6:



Die in Gl. 2 benötigten Halogenide gewannen wir aus den Methanen, Gl. 7:



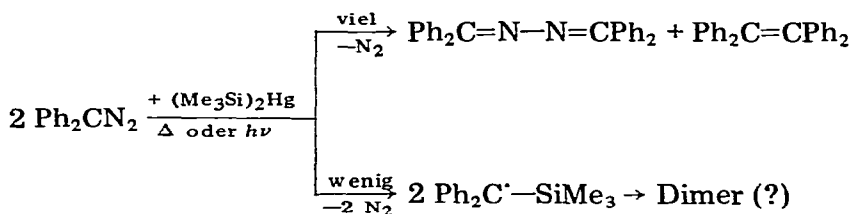
Dies gelang gut mit  $\text{M} = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ , jedoch nicht mit  $\text{M} = \text{Sn}$ , da Zinntetraalkyle von NBS in einer  $\text{S}_{\text{H}}2$ -Reaktion unter Spaltung von C–Sn-Bindungen abgebaut werden [17]. Hinreichenden Erfolg hatten wir jedoch mit  $t\text{-BuOCl}$ , das bevorzugt am  $\alpha\text{-H}$  (Benzyl-H) angreift:



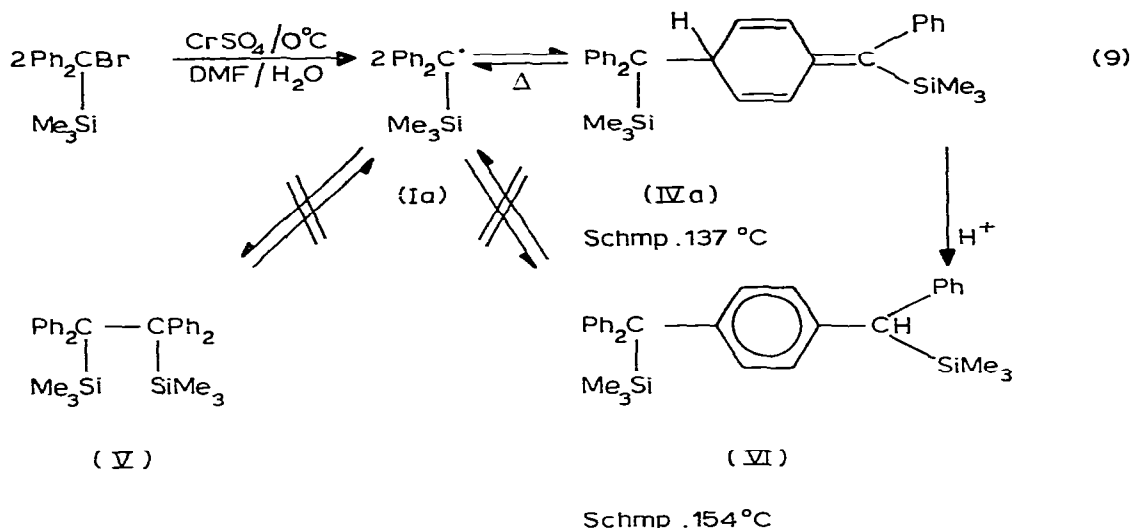
Allerdings ist beim Destillieren teilweise Zersetzung nicht zu vermeiden, da das Produkt leicht  $\alpha$ -Eliminierung zum Carben eingeht, siehe Gl. 8.

Mittels der Verfahren Gl. 1–3 konnten wir meistens intensive ESR-Signale der entsprechenden Radikale I–III nachweisen, siehe Abschnitt B [1]. Diese sind häufig bei Abwesenheit von Reaktionspartnern wie Luft stabil und dimerisieren beim Kühlen (reversibles Schwächerwerden oder Verschwinden des ESR-Signals), jedoch gelang uns in keinem Falle Nachweis oder gar Isolierung des Dimeren.

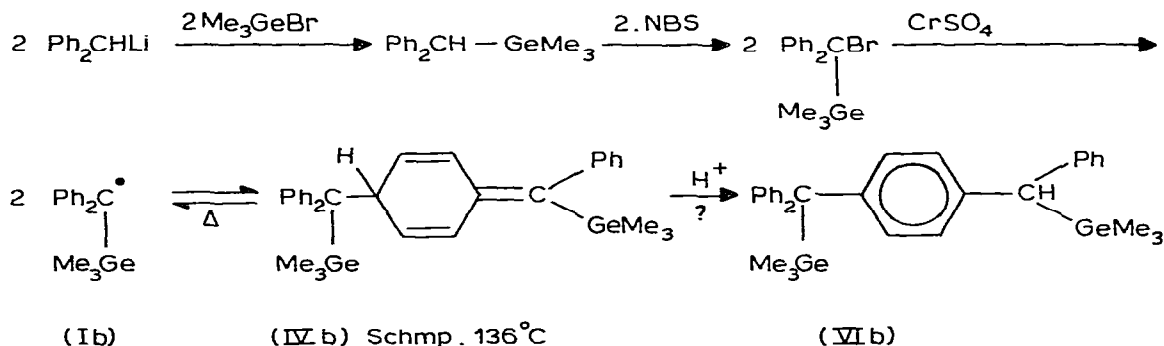
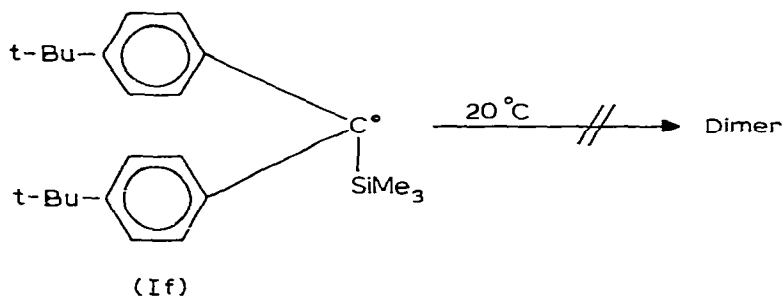
Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{CLi-SiMe}_3$  mit  $\text{Ph}_2\text{CBr-SiMe}_3$  lieferte ebenfalls kein reines Produkt. Auch Schütteln des Halogenids mit kolloidalem Silber oder Quecksilber brachte keinen Fortschritt. Komplizierte Gemische entstanden nach trägem Umsatz, das Metall wurde rasch deaktiviert. Mässig war auch das Ergebnis der thermischen oder photolytischen Zerlegung von Diphenyldiazomethan:



Befriedigend wirkten dagegen starke Reduktionsmittel, insbesondere  $\text{CrSO}_4$  [18,19], z.B. in Gl. 9. Dieses muss aus sehr reinem Elektrolytchrom mittels p.a.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hergestellt werden und völlig säurefrei sein [20].



Es entsteht das gut kristalline Dimere IVa, überraschenderweise in Analogie zum Dimeren des Triphenylmethyls einwandfrei mit chinoider Struktur (NMR). Der sterische Druck der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe reicht also völlig zur Verhinderung der zunächst zu erwartenden Ethanstruktur V aus. Blockierten wir den Zugang zur 4-Position in If, so wird selbst bei  $20^\circ\text{C}$  eine Dimerisierung völlig verhindert, die Barriere zum analogen Ethanderivat muss also hoch sein. Ebenso scheidet  $\alpha,\omega$ -Dimerisierung aus. If ist dann kinetisch völlig stabil:



IVa erleidet leicht eine säurekatalysierte Umlagerung zu VIa unter 1,5-Wanderung des Wasserstoffs, wie sie auch aus der Tritylreihe bekannt ist [4]. VIa dissoziiert, wie verständlich, selbst bei 110°C nicht mehr zu Ia. Die Umlagerung IVa → VIa geschieht spontan, wenn man statt CrSO<sub>4</sub> als Reduktionsmittel CuBr in DMF/Ethylendiamin verwendet. Analog konnten die Me<sub>3</sub>Ge-, Me<sub>3</sub>Sn- und Ph<sub>3</sub>Sn-Verbindungen IVb–IVd gewonnen werden.

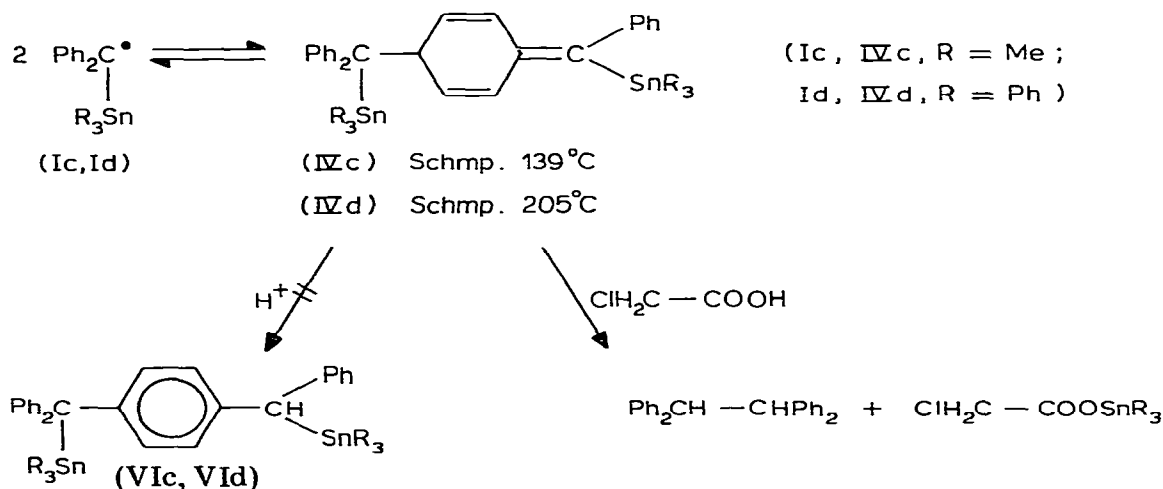
Eine säurekatalysierte Umlagerung von IVb zu VIb ist noch nicht sichergestellt, es entstehen mehrere, noch nicht definierte Produkte.

Die Reduktion von Ph(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CBr mit CrSO<sub>4</sub> führt zu einem Gemisch aus chinoidem und benzoidem Dimeren. Beim Versuch der Auftrennung tritt Um-



lagerung zur benzoiden Form (analog zu VIa) ein.

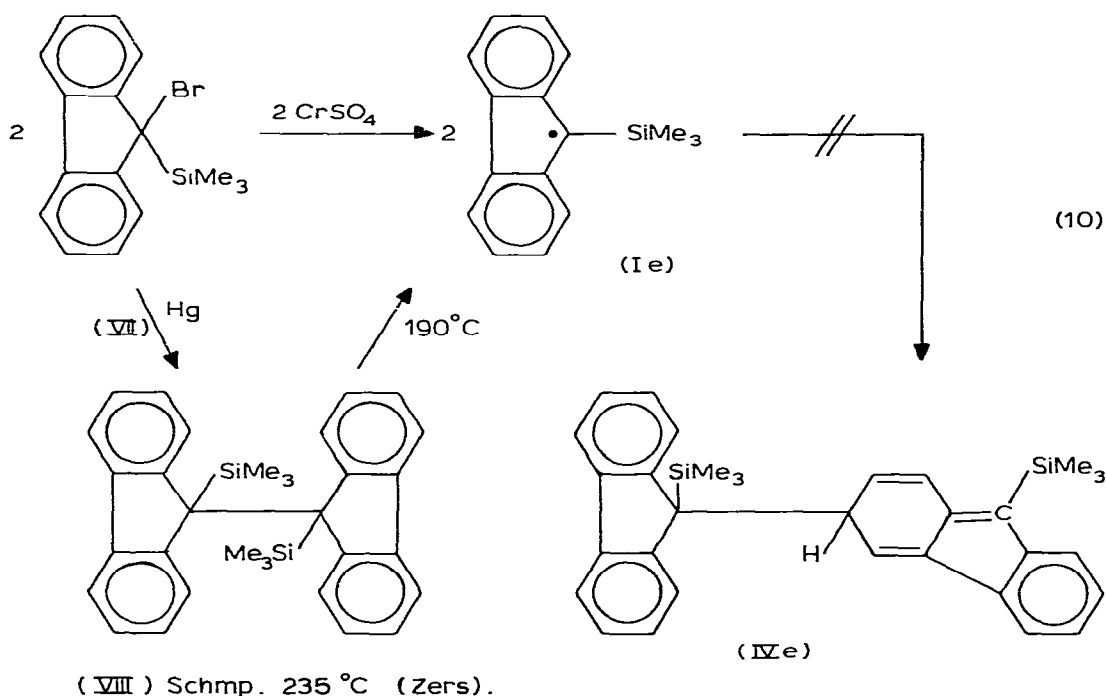
Bei der Reduktion von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CBr mit CrSO<sub>4</sub> konnte kein Dimeres nachgewiesen werden, es entsteht nur (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CH (H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel). Das Tris(trimethylsilyl)methylradikal ist bekannt [21].



Die gut zugänglichen Sn-Derivate IVc, IVd liefern mit Säure keine Umlagerung zu VIc, VIId, sondern eine unerwartete Spaltung zum 1,1,2,2-Tetraphenylethan und dem Stannylester der eingesetzten Säure.

Das Fluorenderivat VII liefert analog sehr viel Radikal Ie (siehe B), aber kein Dimeres IVe, wohl infolge von dessen zusätzlicher Spannung im Fünfring, verglichen mit IVa–IVd, Gl. 10. (Tatsächlich sind zu IVe analoge Fluorenderivate bisher anscheinend kaum bekannt, siehe jedoch Lit. [26]).

Schüttelten wir jedoch VII mit Hg, so wurde in geringer Ausbeute das Ethanderivat VIII isoliert. Dies zeigt, dass der Fluorenylrest in Ie, wie auch bei früheren Untersuchungen an Ketylen schon gezeigt [11–13], wegen seiner Planarität und des Fehlens der *ortho*-Wasserstoffe [4] sterisch weniger anspruchsvoll ist als der Diphenylmethylrest in Ia. VIII dissoziiert bis 100°C nicht wieder zu Ie (ESR), gibt jedoch bei ~190°C ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum. (Ähn-



liches beobachtete man bei einem "echten" Hexaarylethan [4]). Offenbar liegt der Übergangszustand VIII  $\rightarrow$  2 Ie so nahe bei VIII, dass die (sterische und mesomere) Stabilisierung in Ie noch nicht zur Dissoziation beitragen kann, so dass, wie bei anderen sterisch stark gehinderten Systemen (z.B. auch hochsubstituierten Hexaaryldistannanen [22]) eine erhebliche Aktivierungsenergie  $E_A$  aufzubringen ist.

## B. ESR-Spektroskopie der Radikale I–III

Hauptgesichtspunkt ist hier die sterische und elektronische Einwirkung der  $\alpha$ -metallorganischen Substituenten auf das Methylradikal. Die Versuche wurden in der cavity des ESR-Spektrometers ausgeführt. Die jeweils benutzte Reaktion zur Gewinnung der Radikale ist in Tabelle 1 und 2 angegeben.

Da induktive Effekte der  $MR_3$ -Gruppen untergeordnet sind [1] und Kopplungen der Metalle und erst recht der Methylprotonen sehr gering sind, spielen wohl ganz übergeordnet räumliche Einflüsse der Gruppen  $MR_3$  hier eine Rolle. Die  $^{13}C(1)$ -Kopplungen von  $Ph_2C^{\cdot}-CMe_3$  (29 G [23,24]) und von  $Ph_2C^{\cdot}-SiPh_3$  (I) (25.33 G) sprechen für die zu erwartende sehr flache Pyramide am zentralen C in I. Die Phenylkerne sollten verdrillt sein. Auffällig ist die leicht steigende Tendenz von  $a_o^H$  und  $a_p^H$  in der Reihe C–Si–Ge–Sn–H, die am einfachsten durch abnehmende Verdrillung in dieser Reihe zu erklären sein dürfte, infolge der steigenden kovalenten Radien  $C < Si < Ge < Sn$ . Auch bei den 9-Fluorenyl- und 9-Xanthenyl-Radikalen sind  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Wechselwirkungen mit  $d$ -Orbitalen der Metalle ohne nennenswerten Effekt, wie ebenso aus der Gleichheit einander entsprechender H-Kopplungen mit denen analoger nicht metallsubstituierter Radikale [26] folgt.

TABELLE 1

ESR-KOPPLUNGSKONSTANTEN  $a$  (in G) VON RADIKALEN  $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{-R(I)}$ 

R	$a_{\text{O}}^{\text{H}}$	$a_{\text{m}}^{\text{H}}$	$a_{\text{p}}^{\text{H}}$	$a^{\text{M}}$	$a_{\text{MMe}_3}^{\text{H}}$	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Gl.
$\text{CMe}_3^{\text{a}}$	2.7	1.1	2.8	—	0.24	—	—
$\text{SiMe}_3$	2.86	1.20	3.02	$a$ ( $^{29}\text{Si}$ ) 11.86	0.17	43	1, 2
$\text{GeMe}_3$	2.97	1.23	3.24	—	0.08	72	2
$\text{SnMe}_3$	3.12	1.30	3.43	$a$ ( $^{117,119}\text{Sn}$ ) 101.0	0.13	62	1
$\text{SiPh}_3$	2.89	1.21	3.13	$a$ ( $^{29}\text{Si}$ ) 11.56	—	23	2
$\text{SnPh}_3$	3.14	1.28	3.45	$a$ ( $^{117}\text{Sn}$ ) 101.5	—	62	2
$\text{H}^{\text{b}}$	3.7	1.35	4.2	—	—	-40	—

R <sup>c</sup>	$a_{1,8}^{\text{H}}$	$a_{2,7}^{\text{H}}$	$a_{3,6}^{\text{H}}$	$a_{4,5}^{\text{H}}$	$a$ ( $^{29}\text{Si}$ )	$a_{\text{SiMe}_3}^{\text{H}}$	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Gl
Ie, $\text{SiMe}_3$	3.84	0.91	3.69	0.61	—	0.15	160	2
$\text{SiPh}_3$	3.82	0.90	3.82	0.54	9.37	—	23	2
Ig, $\text{SiMe}_3$	3.79	0.86	3.05	0.86	9.26	—	23	2
$\text{SiPh}_3$	3.68	0.82	3.05	0.82	9.05	—	23	2

<sup>a</sup> siehe Lit. [23,24]. <sup>b</sup> siehe Lit. [25]. <sup>c</sup> 9-Fluorenyl- (Ie) und 9-Xanthenyl-Radikale (Ig).

Die neuen der in Tabelle 2 angegebenen Radikale II sind bei den angegebenen Temperaturen längere Zeit, oft über Stunden stabil. Es handelt sich um Benzylradikale, deren Verdrillungswinkel  $\theta$  sich aus  $a_{\text{p}}^{\text{H}}$  abschätzen lässt [27,29], siehe Tabelle 2. Interessant ist das Ansteigen von  $a_{\text{p}}^{\text{H}}$ , und damit offenbar die Verminderung der Verdrillung, beim Austausch eines  $\text{CMe}_3$ -Restes durch  $\text{SiMe}_3$ . Übergang zu  $\text{GeMe}_3$  ändert dann fast nichts. Zum Vergleich ist das literaturbekannte Benzylradikal ( $\theta = 0$ ) und sein Bis-*t*-Bu-Derivat ( $\theta = 90^{\circ}$ ) angegeben. Das relative Absinken von  $a_{\text{p}}^{\text{H}}$  bei den  $(\text{SiMe}_3)_2$ - und  $(\text{GeMe}_3)_2$ -Derivaten könnte durch Änderung der Geometrie bedingt sein: Spreizung des Winkels Si—C—Si bzw. Ge—C—Ge würde die Verdrillung verstärken.

Zahlreiche Ketylradikale  $\text{ArC}^{\cdot}(\text{MR}_3)\text{OM}'\text{R}_3$  (III) wurden nach Gl. 3 im ESR-Spektrometer erzeugt. Unterhalb Raumtemperatur ist bei den meisten aus der Abnahme des ESR-Signals auf Dimerisierung zu schliessen. Die Daten sind trotz vielfacher Variation von  $\text{MR}_3$  und  $\text{M}'\text{R}_3$  (z.B.  $\text{MR}_3 = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{CPh}_3, \text{SiPh}_3; \text{M}'\text{R}_3 = \text{SiMe}_3, \text{SiPh}_3$ , unsere genaueren Messdaten wurden inzwischen in einem Handbuch veröffentlicht [30]) überraschend konstant, was anzeigt,

TABELLE 2

ESR-KOPPLUNGSKONSTANTEN  $a$  (in G) VON RADIKALEN  $\text{PhC}^{\cdot}\text{RR}'$  (II)

R	R'	$a_{\text{O}}^{\text{H}}$	$a_{\text{m}}^{\text{H}}$	$a_{\text{p}}^{\text{H}}$	$a_{\text{MMe}_3}^{\text{H}}$	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\theta$ ( $^{\circ}$ )	Gl.
$\text{CMe}_3$	$\text{CMe}_3^{\text{d}}$	0.91	0.82	0.31	0.47	20	90	—
$\text{SiMe}_3$	$\text{CMe}_3$	4.5	1.57	4.5	—	62	30	2
$\text{SiMe}_3$	$\text{SiMe}_3$	3.05	1.08	3.20	0.28	44	45	2
$\text{GeMe}_3$	$\text{CMe}_3$	4.6	1.6	4.85	—	62	25	1
$\text{GeMe}_3$	$\text{GeMe}_3$	3.98	1.57	4.48	—	67	30	1, 2
$\text{SiPh}_3$	$\text{H}^{\text{b}}$	5.00	1.76	5.98	—	165	0	2
H	$\text{H}^{\text{c, d}}$	5.14	1.75	6.14	—	—	0	—

<sup>a</sup> Lit. [27]. <sup>b</sup>  $a^{\text{H}} = 15.42$ . <sup>c</sup>  $a^{\text{H}} = 16.35$ . <sup>d</sup> Lit. [28].

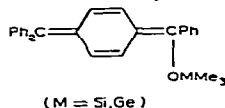
dass durch die Zwischenschaltung des O-Atoms (neben den äusserst geringen elektronischen) nun auch die sterischen Effekte dieser Gruppen auf die Torsion des Phenylringes und die Winkelung sehr klein werden, siehe hierzu Lit. [1]. Für M und M' fanden wir durchwegs sehr geringe Kopplungen,  $a_\alpha$   $^{13}\text{C}$  zeigt nur unwesentliche Änderungen des "out-of-plane-Winkels" an. Dem schliessen sich auch einige analoge Mesitylderivate an. Weitgehende Analogie zeigen auch die Ketyle  $\text{Me}_3\text{CC}(\text{MR}_3)\text{OM}'\text{R}_3$  (M = Si, Sn; M' = Ge, Si), nur dass statt der Kopplungen der aromatischen Protonen natürlich die der t-Bu-Gruppe zu finden sind:  $a_{\text{CMe}_3}^{\text{H}} = 0.35\text{--}0.46$ . Diese sind also Radikale mit sehr hoher Spindichte am  $\alpha$ -Substituenten: noch bei Raumtemperatur ist keine Abnahme des ESR-Signals, d.h. keine Neigung zur Dimerisierung festzustellen. Die ESR-Spektren sind fast stets gut aufgelöst und gut simulierbar, wegen Einzelheiten siehe Lit. [1,30].

### C. Zur Autoxidation der Radikale $\text{Ph}_2\text{C}^{\cdot}\text{MMe}_3$ (Ia–Ic) bzw. ihrer Dimeren (IVa–IVc) [2]

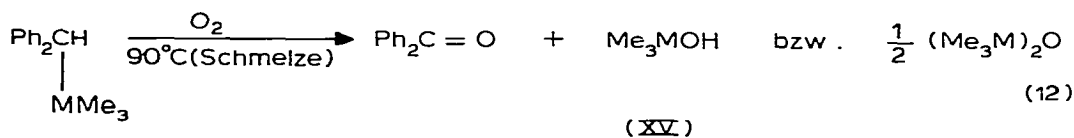
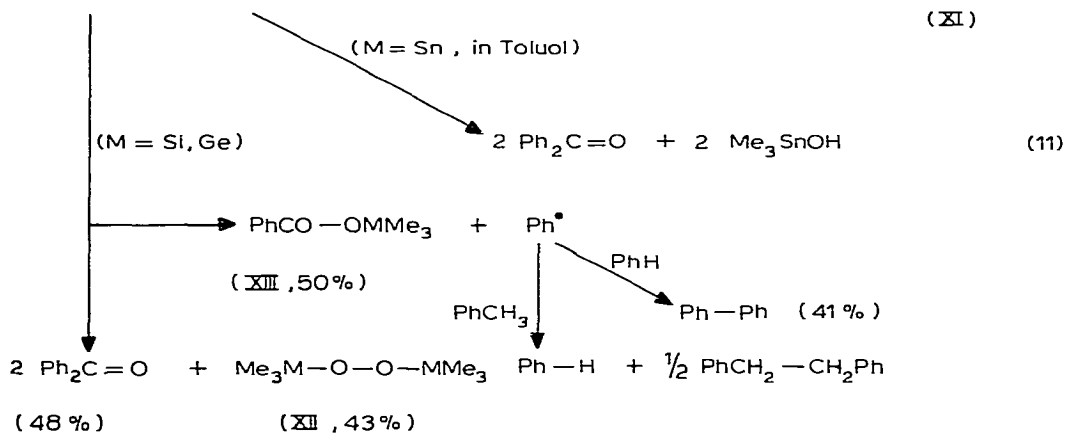
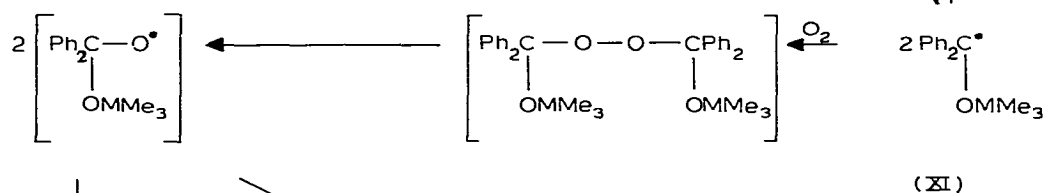
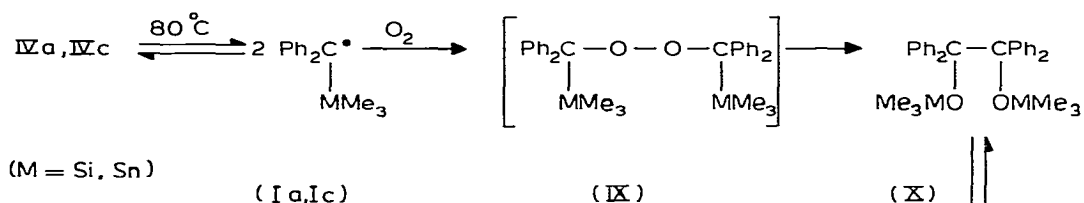
Bei der Luftoxidation des Tritylradikals bzw. seines chinoiden Dimeren entsteht Triphenylmethyl-peroxid. Jedoch ist die Diskussion, ob  $\text{O}_2$  nun am (im Gleichgewicht vorliegenden) Radikal oder am Dimeren angreift [31], anscheinend immer noch nicht entschieden.

Bliesen wir Luft durch die Lösung des analogen, uns nun vorliegenden Dimers (IVa, IVc) bei  $80^\circ\text{C}$ , so geben die hier reichlich entstehenden Radikale (Ia, Ic) Produkte, die wir nur über das intermediäre Peroxid (IX) erklären können. Dieses ist nicht fassbar, sondern lagert sich offenbar sofort in das Bissilyl (bzw. Bisgermyl oder Bisstannyl)benzpinakol (X) um, dessen Radikale (XI) erneut autoxydiert werden, siehe Gl. 11. Dass der Reaktionsweg ausschliesslich über XI führt, konnten wir dadurch beweisen, dass durch Einsatz von reinem Bissilyl- (bzw. Bisstannyl)benzpinakol (X) qualitativ und quantitativ dieselben, nachfolgend beschriebenen Produkte entstehen. Mit dem Stannyl-derivat isolierten wir ausschliesslich Benzophenon und  $\text{Me}_3\text{SnOH}$ , mit dem Silyl- und Germylderivat jedoch neben Benzophenon und dem Peroxid (XII) in gleichen Mengen den Benzoesäure-silylester (XIII) und Biphenyl als Folgeprodukt von Phenylradikalen im Lösungsmittel Benzol. Diese lassen sich direkt nachweisen, wenn man Toluol als Lösungsmittel verwendet: es entsteht Benzol neben Dibenzyl, siehe Gl. 11. Die Radikale I und XI sind erwartungsgemäss nicht in der Lage, mit Benzol zu reagieren. Das dabei zu erwartende Methan, Gl. 12, bzw. der Ether (XIV), Gl. 13, kann hier nicht am Geschehen beteiligt sein: XIV bei  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  oder  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{H})\text{SiMe}_3$  bei  $90^\circ\text{C}$  reagieren nur sehr träge mit  $\text{O}_2$  (zu 3–5%) und bilden dann auch nicht (neben Benzophenon) das Bissilyl-peroxid (XII), sondern Hydroxid (XV).

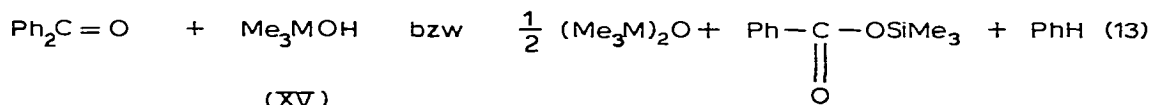
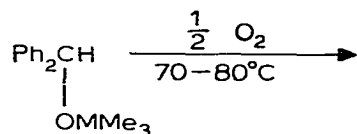
Ganz anders ist das Geschehen bei Raumtemperatur oder unterhalb. Hier reagiert  $\text{O}_2$  direkt mit dem Dimeren IV, offenbar unter Abstraktion des allylischen Wasserstoffs am Ring. Jedenfalls ist das isolierte und wohldefinierte Fragmentierungsprodukt XVI am besten in der durch Gl. 14 angegebenen Weise zu verstehen. Die folgende denkbare Struktur ist auszuschliessen, weil mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$  eine Entfärbung nicht beobachtet wurde.



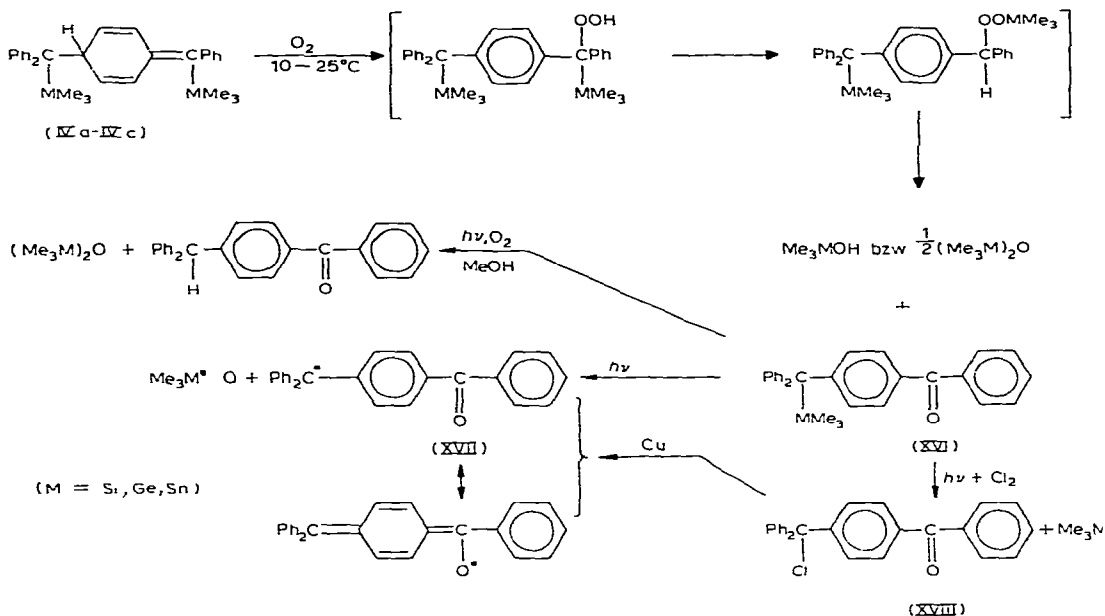




(M = Si, Sn)

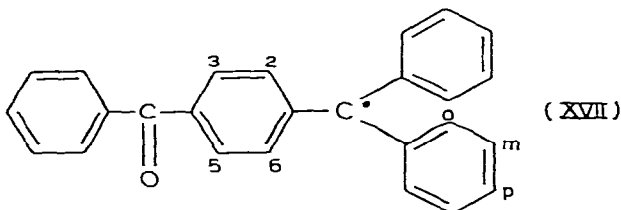


XVI wird mit 80% Ausbeute isoliert und ist als Radikalbildner interessant. Bei UV-Belichtung, entsprechend dem im Molekül vorhandenen Benzophenon-system, entsteht das stark mesomeriestabilisierte, früher auf anderem Wege aus XVIII erhaltene [32] Radikal XVII und das metallzentrierte Radikal



$\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ ,  $\text{Me}_3\text{Ge}^\cdot$  bzw.  $\text{Me}_3\text{Sn}^\cdot$ . Überraschenderweise wird dies nicht, wie zuerst vermutet, an die Oxy-Grenzform angelagert.

Mit Chlor entsteht aus XVI in einer Radikalkettenreaktion das bekannte Produkt XVIII. XVII ist offenbar bisher nicht ESR-spektroskopisch untersucht worden. Unsere Interpretation des ESR-Spektrums gab die folgenden Kopplungskonstanten (in G):  $a_o^H$ , 2.45;  $a_m^H$ , 1.10;  $a_p^H$ , 2.63;  $a_{2.6}^H$ , 2.90;  $a_{3.5}^H$ , 1.30.



Wie erwartet findet man, da keine entsprechende Mesomerieform zu formulieren ist, keine erkennbare Kopplung des *p*-Benzoylrestes. Das simulierte Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit dem aufgenommenen.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in trockenem Argon durchgeführt. Für photochemische Umsetzungen dienten die Tageslichtlampe HPL-N Philips und der Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 Hanau. Massenspektren: Varian CH 5;  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 360; Infrarotspektren: Perkin-Elmer 457, 577; ESR: Varian E6; Elementaranalysen: Heraeus Mikro CHN Monar.

Folgende Verbindungen wurden gemäss Literaturvorschriften dargestellt:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHPh}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCBrPh}_2$  [33];  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCHPh}_2$  [34];  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCHPh}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnCHPh}_2$  [35]; 9-Brom-9-trimethylsilyl-fluoren [36];  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHPh}$ ,

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{CH}$  [37];  $((\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{CBr}$  [38];  $[\text{Ph}_2\text{COSi}(\text{CH}_3)_3]_2$  [12];  $[\text{Ph}_2\text{COSn}(\text{CH}_3)_3]_2$  [11].

*Diphenyl(trimethylgermyl)brommethan*

5.7 g (20 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCHPh}_2$  und 3.92 g (22 mMol) NBS werden in 50 ml  $\text{CCl}_4$  18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Succinimid abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Destillation ergibt eine blassgelbe viskose Flüssigkeit; Sdp.  $127\text{--}128^\circ\text{C}/2.5 \times 10^{-3}$  Torr, Ausbeute 5.95 g (82%). Gef.: C, 53.62; H, 5.24.  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{BrGe}$  (363.8) ber.: C, 52.82; H, 5.26%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.35 (s,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.26 (m Ph).

*Diphenyl(trimethylstannyl)chlormethan*

13.24 g (40 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCHPh}_2$  und 5.43 g (50 mMol) t-BuOCl werden in 30 ml Benzol 1 h mit der Tageslichtlampe bestrahlt. Bei 18 Torr und  $40^\circ\text{C}$  werden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Zurück bleibt ein hellgelbes Öl, in dem mittels  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen werden:  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCClPh}_2$  (78%)  $\delta$  0.20 (s,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ );  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCHPh}_2$  (13%)  $\delta$  0.04 (s,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ) 3.90 (s, CH);  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  (9%)  $\delta$  0.38 (s,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ). Bei der Destillation des Rohproduktes Sdp.  $119\text{--}121^\circ\text{C}/8 \times 10^{-3}$  Torr zersetzt sich ein Teil des  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCClPh}_2$  das Destillat enthält dann ca. 25%  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ . Das verunreinigte Rohprodukt kann jedoch mit Erfolg bei der reduktiven Dimerisierung (Darstellung von IVc) eingesetzt werden.

*Diphenyl(triphenylstannyl)chlormethan*

5.17 g (10 mMol)  $\text{Ph}_3\text{SnCHPh}_2$  und 1.36 g (12.5 mMol) t-BuOCl werden in 50 ml Benzol wie vorstehend bestrahlt und aufgearbeitet. Man erhält einen farblosen Festkörper, Schmp.  $146\text{--}148^\circ\text{C}$  (Benzol), Ausbeute 3.81 g (69%). Gef.: C, 66.84; H, 4.57.  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClSn}$  (551.7) ber.: C, 67.49; H, 4.57%.

*1-Phenyltrimethylsilylmethylen-4-(diphenyltrimethylsilylmethyl)cyclohexadien-2,5 (IVa)*

Zu einer auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.4 g (7.5 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCBrPh}_2$  in 150 ml DMF tropft man 4.3 g (18 mMol)  $\text{CrSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 25 ml Wasser. Unter Grünfärbung der Lösung fällt ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Schmp.  $136\text{--}137^\circ\text{C}$  (Hexan/Methanol), Ausbeute 1.65 g (92%). Gef.: C, 81.47; H, 8.16.  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Si}_2$  (478.8) ber.: C, 80.27; H, 8.00%. MS (70 eV): 239 (24%,  $M/2^+$ ), 224 (64%,  $(M/2 - \text{CH}_3)^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0.05 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.1 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.05 (m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 5.9–6.55 (m,  $\text{H}_{\text{olef}}$ ), 6.7–7.2 (m,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

*1-Diphenyltrimethylsilylmethyl-4-(phenyltrimethylsilylmethyl)benzol (VIa)*

0.5 g (1 mMol) IVa werden in 5 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst, mit 2–3 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und ca. 2 min geschüttelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloser Feststoff Schmp.  $153\text{--}154^\circ\text{C}$  (Methanol); Ausbeute 0.4 g (80%). Gef.: C, 80.23; H, 8.30.  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Si}_2$  (478.8) ber.: C, 80.27; H, 8.00%. MS (70 eV): 478 (59%,  $(M - \text{H})^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0.02 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.12 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.45 (s,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 6.8–7.3 (m,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

Die Darstellung der Verbindungen IVb; IVc, IVd erfolgt analog IVa, die Ausbeuten bewegen sich zwischen 60 und 70%.

*1-Phenyltrimethylgermylmethylen-4-(diphenyltrimethylgermylmethyl)cyclohexadien-2,5 (IVb)*

Schmp. 135–136°C (n-Hexan/Methanol). Gef.: C, 66.81; H, 6.61. C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>Ge<sub>2</sub> (567.8) ber.: C, 67.69; H, 6.75%. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) δ 0.27 (s, Ge(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.1 (m, H<sub>aliph</sub>), 5.6–7.8 (m, H<sub>olef</sub>), 7.0–7.3 (m, H<sub>ar</sub>). In CCl<sub>4</sub> sind keine unterschiedlichen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ge-Signale zu erkennen, jedoch in Benzol: δ 0.17 und 0.27.

*1-Phenyltrimethylstannylmethylen-4-(diphenyltrimethylstannylmethyl)cyclohexadien-2,5 (IVc)*

Schmp. 138–139°C (n-Hexan). Gef.: C, 59.10; H, 5.50. C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>Sn<sub>2</sub> (660.0) ber.: C, 58.23; H, 5.80%. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 0.07 (s, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.1 (s, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.17 (m, H<sub>aliph</sub>), 5.8–6.2 (m, H<sub>olef</sub>), 6.8–7.2 (m, H<sub>ar</sub>).

*1-Phenyltriphenylstannylmethylen-4-(diphenyltriphenylstannylmethyl)cyclohexadien-2,5 (IVd)*

Schmp. 204–205°C (n-Hexan). Gef.: C, 73.45; H, 4.89. C<sub>62</sub>H<sub>50</sub>Sn<sub>2</sub> (1032.5) ber.: C, 72.13; H, 4.88%. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ 4.7 (m, H<sub>aliph</sub>), 5.9–6.7 (m, H<sub>olef</sub>), 6.7–7.7 (H<sub>ar</sub>).

*1-Phenylbis(trimethylsilyl)methyl-4-(bistrimethylsilylmethyl)benzol*

2.4 g (7.6 mMol) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CBrPh werden wie bei IVa beschrieben mit 4.3 g (18 mMol) CrSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O umgesetzt. Man erhält einen farblosen Feststoff Schmp. 109–110°C (Methanol). Ausbeute 1.2 g (67%). Gef.: C, 66.27; H, 9.62. C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>Si<sub>4</sub> (471.0) ber.: C, 66.30; H, 9.84%. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 0.03 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.05 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.4 (s, H<sub>aliph</sub>), 6.6–7.1 (m, H<sub>ar</sub>). MS (70 eV): 470 (17% (M – H)<sup>+</sup>). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes (vor dem Umkristallisieren) zeigt ausser den angegebenen Signalen noch Absorptionen bei: δ 0.1 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.2 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.3 (m, H<sub>aliph</sub>), 5.9–6.8 (m, H<sub>olef</sub>). Hieraus kann auf die Anwesenheit des entsprechenden chinoiden Isomeren geschlossen werden. Jegliche Aufarbeitungsversuche bedingen eine sofortige Umlagerung zur benzoiden Form.

*9,9'-Bis(trimethylsilyl)-9,9'-bifluoren (VIII)*

3.2 g (10 mMol) VII gelöst in 30 ml Benzol werden mit 2.6 g (13 mMol) Hg 4 Tage lang geschüttelt bzw. kräftig gerührt. Die Reaktionszeit lässt sich verkürzen, indem man in angemessenen Zeitabständen 3–4 mal vom Ungelösten abdekantiert und das Hg erneuert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit. Schmp. 234–235°C (n-Hexan/Benzol). Ausbeute 0.28 g (12%). Gef.: C, 80.38; H, 6.92; C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>Si<sub>2</sub> (474.8) ber.: C, 80.95; H, 7.22%. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 0.57 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.0–7.8 (m, H<sub>ar</sub>). MS (70 eV): 474 (11% M<sup>+</sup>), 237 (5% M/2<sup>+</sup>).

*Umsetzung von X mit Sauerstoff*

(a) M = Si. In eine Lösung von 1.93 g (3.78 mMol) X (M = Si) in 30 ml Benzol wird bei 80°C Sauerstoff eingeleitet. Nach 12 h ist keine Ausgangsverbindung

mehr nachzuweisen. Folgende Produkte werden gaschromatographisch bestimmt: 3.7 mMol (49.33%)  $\text{PhCOOSi}(\text{CH}_3)_3$ , 3.1 mMol (41.33%) Biphenyl und 3.6 mMol (48%)  $\text{Ph}_2\text{CO}$ .  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{O}_2$  wird jodometrisch bestimmt (1.6 mMol, 21.33%).

(b)  $M = \text{Sn}$ . Die Umsetzung wird wie vorstehend, jedoch in Toluol bei  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt. Im Reaktionsgemisch ist gaschromatographisch nachweisbar:  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$ , Dibenzyl.

#### 4-(Diphenyltrimethylsilyl methyl)benzophenon XVI ( $M = \text{Si}$ )

In eine Lösung von 6 g (12.5 mMol) IIa in 100 ml Benzol wird bei  $10\text{--}15^\circ\text{C}$  unter Rühren ca. 20 h  $\text{O}_2$  eingeleitet. Die Reaktion lässt sich NMR-spektroskopisch verfolgen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man eine farblose Substanz vom Schmp.  $152\text{--}153^\circ\text{C}$  (Ethanol). Ausbeute 4.2 g. Gef.: C, 82.06; H, 6.85.  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{OSi}$  (420.6) ber.: C, 82.85; H, 6.7%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0.17 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.1–7.8 (m,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ); IR (KBr):  $1650\text{ cm}^{-1}$  (CO); MS (70 eV): 420 (100%,  $M^+$ ), 347 (27%,  $(M - \text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$ ), 239 (28%,  $(M - \text{Ph}_2\text{CSi}(\text{CH}_3)_3)^+$ ), 105 (100%,  $\text{PhCO}^+$ ), 77 (79%,  $\text{Ph}^+$ ), 73 (100%,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ). Im Reaktionsgemisch werden folgende Nebenprodukte durch Zumischen von Vergleichssubstanzen nachgewiesen:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,  $\text{PhCOOSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{CO}$ , Biphenyl.

Führt man die Umsetzung bei  $80^\circ\text{C}$  durch, sinkt die Ausbeute an XVI ( $M = \text{Si}$ ) auf ca. 12%, die der Nebenprodukte steigt deutlich an.

Die Darstellung der Verbindungen XVI ( $M = \text{Ge}$  and  $M = \text{Sn}$ ) erfolgt analog XVI ( $M = \text{Si}$ ); die Ausbeuten bewegen sich zwischen 75 und 80%.

#### 4-(Diphenyltrimethylgermylmethyl)benzophenon XVI ( $M = \text{Ge}$ )

Versuchsdurchführung analog  $M = \text{Si}$ ; Schmp.  $158\text{--}159^\circ\text{C}$  (Ethanol). Gef.: C, 75.75; H, 6.09.  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{OGe}$  (465.1) ber.: C, 74.90; H, 6.02%. IR (KBr):  $1645\text{ cm}^{-1}$  (CO);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0.28 (s,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.3–7.76 (m,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ); MS (70 eV): 465 (10%,  $M^+$ ), 348 (30%,  $(M - \text{Ge}(\text{CH}_3)_3)^+$ ), 117 (35%,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3^+$ ), 105 (100%,  $\text{PhCO}^+$ ), 77 (45%,  $\text{Ph}^+$ ).

#### 4-(Diphenyltrimethylstannymethyl)benzophenon (XVI, $M = \text{Sn}$ )

Schmp.  $172\text{--}173^\circ\text{C}$  (Benzol/Petrolether  $30\text{--}70^\circ\text{C}$ , 1/1); Gef.: C, 67.17; H, 4.99.  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{OSn}$  (511.2) ber.: C, 68.13; H, 5.52%. IR (KBr):  $1640\text{ cm}^{-1}$  (CO);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0.22 (s,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.25–7.79 (m,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ); MS (70 eV): 511 (1%,  $M^+$ ), 347 (15%,  $(M - \text{Sn}(\text{CH}_3)_3)^+$ ), 329 (3%,  $\text{Ph}_2\text{CSn}(\text{CH}_3)_3^+$ ), 181 (7%,  $(M - \text{Ph}_2\text{CSn}(\text{CH}_3)_3)^+$ ), 164 (12.5%,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^+$ ), 105 (100%,  $\text{PhCO}^+$ ), 77 (70%,  $\text{Ph}^+$ ).

#### Umsetzung von XVI ( $M = \text{Si}$ ) mit Chlor

Eine Lösung von 1.68 g (4 mMol) XVI ( $M = \text{Si}$ ) in 20 ml Benzol wird in einem Quarzschlenkrohr ca. 5 min mit dem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt, dabei färbt sich die Reaktionslösung blutrot. Bei Einleitung von trockenem Chlor ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) tritt sofortige Entfärbung ein. Bei erneuter Bestrahlung erscheint die Rotfärbung wieder. Dies wird so oft wiederholt, bis keine erkennbare Reaktion mehr eintritt. Nach Entfernen des Lösungsmittels isoliert man die bekannte Verbindung XVII [32].

*Umsetzung von XVI (M = Si) mit Sauerstoff*

In eine Lösung von 1.68 g (4 mMol) XVI (M = Si) in 20 ml Benzol wird wie vorstehend beschrieben unter Bestrahlung Sauerstoff eingeleitet. Nach Aufarbeitung isoliert man 4-Diphenylmethylbenzophenon [32], Schmp. 164°C (Methanol).

*Umsetzung von XIV (M = Si) mit Sauerstoff*

In 18.9 g XIV (M = Si) wird bei 70–80°C 48 h lang Sauerstoff eingeleitet. Nur 5% des Ausgangsmaterials reagieren. Gaschromatographisch ist PhCOOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH, Ph<sub>2</sub>CO sowie Benzol nachweisbar.

*Umsetzung von Ph<sub>2</sub>CHM(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Si, Sn) mit Sauerstoff*

In eine Schmelze von Ph<sub>2</sub>CHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bzw. Ph<sub>2</sub>CHSn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> leitet man bei 90°C ca. 25 h lang Sauerstoff ein. Nur 2–3% des jeweiligen Ausgangsmaterials reagieren. Es werden qualitativ nachgewiesen: Ph<sub>2</sub>CO und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnOH.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Förderung des Forschungsvorhabens und Fräulein Ch. Hauschild für experimentelle Mitarbeit.

**Literatur**

- 1 W. Schulten, Dissertation, Universität Dortmund, 1977.
- 2 A.K. Zarkadis, Dissertation, Universität Dortmund, in Vorbereitung.
- 3 H. Lankamp, W.T. Nauta und C. McLean, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 249.
- 4 H.A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1101.
- 5 H. Wieland and G.A. Razuvaev, *Liebigs Ann. Chem.*, 480 (1930) 157.
- 6 z.B. G.A. Razuvaev, *Zh. Vses. Khim. Obshestva im D.I. Mendeleeva*, 7 (1962) 325.
- 7 z.B. G.A. Razuvaev, N.S. Vasileiskaya, D.V. Muslin und N.N. Vavilina, *Zh. Org. Khim.*, 6 (1970) 980.
- 8 Übersicht: K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 61 (1949) 168.
- 9 z.B. H.D. Beckhaus und Ch. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 878; *Angew. Chem.*, 92 (1980) 417.
- 10 Übersicht: W.P. Neumann: Persistent Metalated Methyl, Oxymethyl und Aminomethyl Radicals; in: *Radicaux Libres Organiques, Coll. Internat. du CNRS*, 278 (1978) 321.
- 11 H. Hillgärtner, B. Schroeder und W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C83.
- 12 W.P. Neumann, B. Schroeder und M. Ziebarth, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 2279.
- 13 M. Ziebarth und W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, (1978) 1765; siehe auch [10].
- 14 W.P. Neumann und F. Werner, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3904.
- 15 z.B. P.J. Krusic und J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6161; T. Kawamura und J.K. Kochi, *ibid.*, 94 (1972) 648; A. Hudson und H.A. Hussein, *J. Chem. Soc. B*, (1969) 793.
- 16 M.C.R. Symons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8589.
- 17 A.G. Davies, B.P. Roberts und M.J. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1972) 2221.
- 18 C.E. Castro und W.C. Kray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2768.
- 19 J.R. Hanson, *Synthesis*, (1974) 1.
- 20 H. Lux und G. Illmann, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2143.
- 21 A.R. Bassindale, A.J. Bowles, M.A. Cook, C. Eaborn, A. Hudson, R.A. Jackson und A.E. Jukes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1970) 559.
- 22 H.U. Buschhaus, Dissertation, Universität Dortmund 1979.
- 23 F. Bär, A. Berndt und K. Dimroth, *Chem. Zeit.*, 9 (1975) 43.
- 24 J.P. Lorand und R.W. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1402.
- 25 A.R. Bassindale, A.J. Bowles, A. Hudson, R.A. Jackson, K. Schreiner und A. Berndt, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3185.
- 26 F.A. Neugebauer und W.R. Groh, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1005; F.A. Neugebauer und W.R. Groh, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1903.

- 27 K. Schreiner und A. Berndt, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 131.
- 28 A. Carrington und J.C.P. Smith, *Mol. Phys.*, **9** (1965) 137.
- 29 K. Schreiner und A. Berndt, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 285.
- 30 A. Berndt, in: *Landoldt-Börnstein, Neue Serie, Band 9, Teil b*, Herausgeber: H. Fischer und K.H. Hellwege, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NY 1977.
- 31 K.J. Skinner, H.S. Hochster und J.M. McBride, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4301.
- 32 G. Wittig, W. Kairies und W. Hopf, *Chem. Ber.*, **65** (1932) 767.
- 33 A.G. Brook, C.M. Warner und M.E. McGriskin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 981.
- 34 R.W. Bott, C. Eaborn und T.W. Swaddle, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2342.
- 35 C. Tamborski, G.J. Moore und E.J. Soloski, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 696.
- 36 C. Eaborn und R.A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1420.
- 37 R.L. Merker und M.J. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2243.
- 38 M.A. Cook, C. Eaborn und D.R.M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, **29** (1971) 389.