

DIE CHEMIE DER SCHWEREN CARBEN-ANALOGEN R_2M , $M = Si, Ge, Sn$

IX *. EIGENSCHAFTEN UND THERMOLYSE VON NEUEN 7-SILABICYCLO[2.2.1]HEPTADIENEN **

HUBERTUS APPLER ***, LUTZ W. GROSS ****, BERND MAYER ***** und
 WILHELM P. NEUMANN*

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str., D-4600 Dortmund 50
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Februar 1985)

Summary

Factors governing the ease and mechanism of 7-silabicyclo[2.2.1]heptadienes thermolysis in order to generate free silylenes and the corresponding benzene derivatives are investigated. For this purpose, 29 new compounds of the types VII–X have been prepared. No indications for a polar mechanism or an intermediate biradical could be found. The degradation is exactly of first order in all cases investigated so far, and is enhanced by phenyl groups at the bridgehead C atoms, if a conformation coplanar with the basic ring is allowed by the neighbouring substituents, but is not enhanced by phenyl groups at the Si. The X-ray structure of two typical derivatives is discussed with this respect. A special mechanism is operating in the easy thermolysis of carbomethoxy-substituted compounds leading to cyclic sila enoether intermediates.

Zusammenfassung

Faktoren, von denen Leichtigkeit und Mechanismus der Thermolyse von 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadienen zu freien Silylenen und den entsprechenden Benzenderivaten abhängen, werden untersucht. Hierfür wurden 29 neue Verbindungen der Typen VII–X dargestellt. Für einen polaren Mechanismus oder ein intermediäres Biradikal konnten keine Anzeichen gefunden werden. Der Abbau gehorcht exakt der

* Für VIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Dedicated to Professor Henry Gilman in honour of his pioneering work in organometallic chemistry, and in grateful acknowledgment of personal encouragement during many years.

*** Teil der Diplomarbeit, siehe Lit. 2.

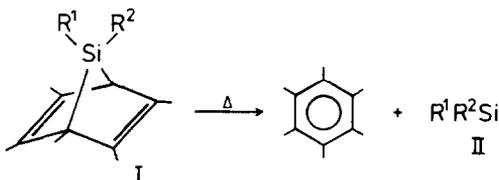
**** Teil der Diplomarbeit, siehe Lit. 3.

***** Teil der Diplomarbeit und der Dissertation, siehe Lit. 4.

ersten Ordnung in allen bisher geprüften Fällen und wird beschleunigt durch Phenylgruppen an den Brückenkopf-C-Atomen, wenn benachbarte Gruppen deren koplanare Konformation bezüglich des Basisringes zulassen, wird aber nicht beschleunigt durch Phenylgruppen am Si. Die Röntgen-Kristallstruktur von zwei typischen Verbindungen wird in dieser Hinsicht ausgewertet. Ein besonderer Mechanismus bewirkt die leichte Thermolyse der carbomethoxy-substituierten Verbindungen, wobei ein cyclischer Sila-enol-ether Zwischenprodukt ist.

(A) Einleitung

7-Sila-norbornadiene (7-Silabicyclo[2.2.1]heptadiene) I wurden ab 1964 durch Gilman et al. [5] als thermische und 1975 durch Balasubramanian et al. [6] als photochemische Quellen für Silylene II erkannt. (Die bisherigen Kenntnisse über Silylenquellen, Eigenschaften und Reaktionen von Silylenen R_2Si wurden von Gaspar kritisch zusammengefasst [7]). Sie gliedern sich bezüglich ihrer Thermolyse in Lösung überraschend in zwei Gruppen: Solche, die bei oder unterhalb Raumtemperatur rasch zerfallen, in der Regel verbunden mit Umlagerungen und anderen Reaktionen [7–9], und solche, die erst meistens oberhalb $200^\circ C$, z.B. bei 225 oder $300^\circ C$ mit präparativ brauchbarer Geschwindigkeit zerfallen. Diese letzteren erscheinen als Quellen für freie Silylene zwar prinzipiell zuverlässiger [7], jedoch verhindern die nötigen hohen Temperaturen bisher ihre Verwendung bei einer Vielzahl von Reaktionspartnern, die dort nicht mehr (stereo)stabil sind, was z.B. auch die Aufklärung möglicher stereospezifischer Reaktionen erschwert oder verhindert.



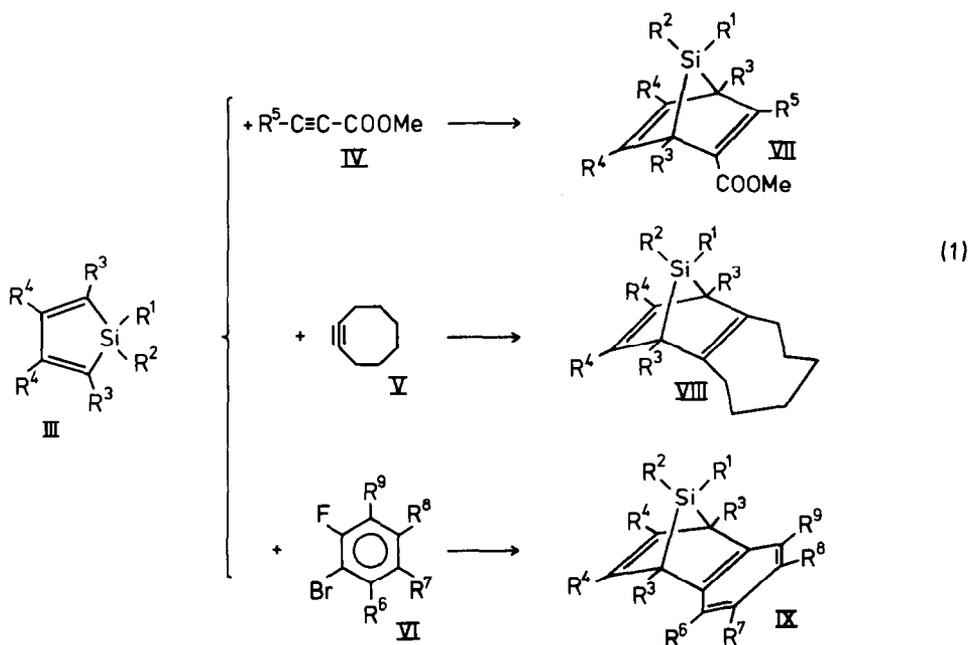
Bei unseren Untersuchungen über Reaktionen der schweren Carbenanalogen R_2M ($M = Ge, Sn$) bewährten sich als thermische, unproblematische Quellen für diese kurzlebigen Teilchen die entsprechenden 7-Hetero-norborn(adi)ene, Hetero = R_2Ge, R_2Sn [1,10–12]. Durch entsprechende Substitution am Basisring konnten dabei die Thermolysetemperaturen bzw. -zeiten in den für präparative Anwendungen in Lösung erwünschten Bereich gebracht werden [13]. Damit war die Frage aufgeworfen, ob mit Hilfe der so gewonnenen Erfahrungen auch Verbesserungen des Einsatzes von analogen 7-Sila-norbornadienen zur thermischen Gewinnung von freien Silylenen R_2Si erreicht werden können. Die thermische Gewinnung stand für uns im Vordergrund wegen der geringeren Zahl von Faktoren bei der Aufklärung von Reaktionen und Reaktionsmechanismen der schweren Carbenanalogen gegenüber der photochemischen, wo zusätzlich z.B. angeregte Zustände des Edukts, die Absorption des Reaktionspartners mit möglichen Sensibilisierungs- bzw. Quench-Effekten, ferner der photolytische Abbau des gesuchten Produkts zu berücksichtigen sind.

So war es unser Ziel, durch geeignete Substitution am Basisring und am Silicium die Zerfallstemperatur der 7-Sila-norbornadiens unter Beibehaltung des gewünschten Mechanismus zu erniedrigen, nämlich der spontanen Cycloelimierung eines Silylens ohne intra- oder intermolekulare Induzierung.

(B) Synthese von neuen 7-Sila-norbornadienen

Um die Einflüsse der Substituenten am Gerüst des 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadiens auf dessen Thermolyse systematischer und unter Ausnutzung unserer Erfahrungen mit 7-Germabicyclo[2.2.1]heptadienen [13] und 7-Stannabicyclo[2.2.1]hept(adi)enen [12] studieren zu können, stellten wir 40 neue Derivate her, z.T. in Lit. [17]. Dabei wurde sowohl die Substitution am Basisring wie auch am Brücken-Si variiert.

Allgemeinen Zugang zu dieser Stoffklasse gewährte die bekannte [5] Diels-Alder-Reaktion eines 1-Silacyclopentadiens III, dessen Herstellung gegebenenfalls zu verbessern war, mit einem Dienophil aus der Gruppe der Alkine IV, Cycloalkine V und Dehydroaromaten VI zum 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadien-Derivat VII-IX gemäss Gl. 1:



Für die Gewinnung der Cyclodiene III mit $R^1 = R^2 = Cl$ und $R^1 = Cl$, $R^2 = Me$ und hieraus der entsprechenden di- bzw. monoarylierten III fanden wir folgenden Syntheseweg, Gl. 2, ergiebiger [14] als die z.T. bekannten [15,16]:

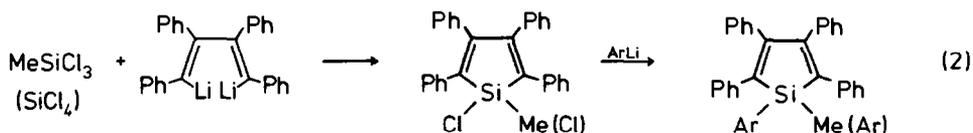
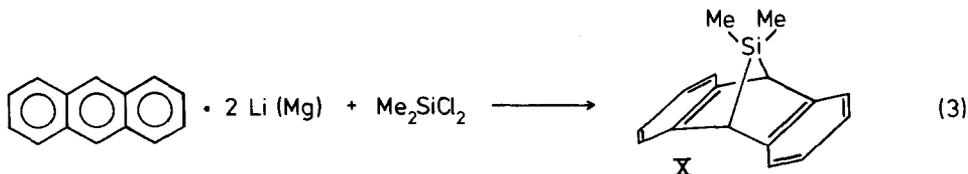


TABELLE 1. 7-SILABICYCLO[2.2.1]HEPTADIENE VII-IX

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	Reaktionsbedingungen		Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	t _{1/2} (min) / T (°C)
									Solvens	T (°C)			
VIIa ^d	Me	Ph	Ph	CO ₂ Me	-	-	-	-	70	2	82	200	115/115 ^{h,i}
VIIb ^b	Me	Ph	H	CO ₂ Me	-	-	-	-	25	1	20	80-90	35-135/28 ^{h,j,k}
VIIc	Me	Ph	H	H	-	-	-	-	70	1	~60 ^f	-	-
VIIId	Me	Me	Ph	CO ₂ Me	-	-	-	-	25	0.3	~80 ^f	-	1800/22 ^f
VIIe ^c	Me	Me	Ph	H	-	-	-	-	25	1	~60 ^f	-	-
VIIIf ^c	Me	Ph	Ph	CO ₂ Me	-	-	-	-	70	2	90	209	-
VIIg	Cl	Me	Ph	CO ₂ Me	-	-	-	-	70	2	37	178	-
VIIHa	Me	Me	Ph	-	-	-	-	-	70	3	83	195	146/215
VIIHb	Me	Me	Ph	-	-	-	-	-	25	3	81	123	<20/215; 540/160
VIIHc	Me	Me	Me	-	-	-	-	-	70	6	80	137	110/200
VIIId	Cl	Me	Ph	-	-	-	-	-	70	3	70	197	~50/150
VIIHe ^g	Cl	Cl	Ph	-	-	-	-	-	25	50	85	225	-
VIIIf	Me	4-Tol	Ph	-	-	-	-	-	70	3	43	250	-
VIIHg	4-Tol	4-Tol	Ph	-	-	-	-	-	110	24	40	127	-
IXa ^a	Me	Me	Ph	-	H	H	H	H	0	24	80	234	>300/250
IXb	Me	Me	Ph	-	Me	H	H	H	25	6	86	212	-
IXc	Me	Me	Ph	-	H	Me	H	H	25	6	83	119	-
IXd	Me	Me	Ph	-	H	Me	Me	H	25	6	75	189	-
IXe	Me	Me	Ph	-	Me	Me	H	Me	25	6	85	178	-
IXf	Me	Me	Ph	-	Me	Me	Me	Me	25	6	92	223	-
IXg ^d	Me	Me	Ph	-	H	benzo	H	H	25	72	43	250	-
IXh ^e	Me	Me	Ph	-	H	H	H	H	0	24	64	114	24/215
IXi	Me	Me	Ph	-	Me	H	H	H	25	6	76	151	-
IXj	Me	Me	Ph	-	Me	Me	H	Me	25	6	80	128	-
IXk	Me	Me	Ph	-	Me	Me	Me	Me	25	6	76	199	135/215
IXl	Me	Me	Me	-	H	H	H	H	25	24	~65 ^f	-	-
IXm	Me	Me	Ph	-	Me	Me	Me	Me	25	24	75	156	65/215
IXn	Me	4-Tol	Ph	-	H	H	H	H	25	24	9	>270	-
X	Me	Me	H	-	H	H	H	H	-78	12	9	106	205/215

^a Vgl. Lit. 5, ^b Vgl. Lit. 9, ^c Vgl. Lit. 18, ^d Vgl. Lit. 19, ^e Vgl. Lit. 20, ^f Wurde nicht isoliert, Berechnung nach ¹H-NMR-Spektrum. ^g Der Bicyclus zerfällt mit seiner Bildung zu 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6-cycloocteno-benzen. ^h Geschätzte Werte anhand des Reaktionsgemisches. ⁱ Benzo. ^j Anderer, intramolekularer Zerfallsmechanismus. ^k Keine reproduzierbaren Werte.

So konnten die Verbindungen mit einem oder zwei 2-Tolyl- bzw. 4-Tolylresten gewonnen werden, während sich der 1-Mesitylrest, wohl wegen seiner Sperrigkeit, nicht einführen liess. Das Dibenzoderivat $R^4-R^4 = \text{benzo}$, $R^{3,6-9} = \text{H}$, das 9,10-Dihydro-11,11-dimethyl-9,10-silano-anthracen X, liess sich aus Dilithio- bzw. Magnesiumanthracen gewinnen, Gl. 3:



Bei der Synthese von am Si-Atom unterschiedlich substituierten Derivaten VII f, g, VIII d, f, IX n wird jeweils nur eines der beiden möglichen Stereoisomeren gefunden. Offenbar greift das Dienophil unter milden Bedingungen bevorzugt an der sterisch weniger gehinderten Seite, bei $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$, 4-Tolyl auf der Methylseite, bei $R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{Me}$ auf der Chlorseite, das Dien an. Im letzteren Falle gilt dies bei 70°C , ab 80°C entsteht in steigendem Masse auch das andere Isomer. Stärkere sterische Hinderung am Si unterbindet die Cycloaddition völlig. So wird zwar $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = 4\text{-Tolyl}$ noch toleriert (jedoch sinkt die Ausbeute auf 9%), während $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = 2\text{-Tolyl}$, sowie auch zwei 4-Tolyl- oder 2-Tolylreste am Si in III den Angriff des Dienophils, hier Dehydrobenzen ($R^{6-9} = \text{H}$), verhindern.

Auffallend ist die leichte Bildung carbomethoxy-substituierter Derivate VII, nachgewiesen durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Das elektronenärmere Alkin (Gl. 1) setzt sich dabei rascher um: So reagiert z.B. das Silol III ($R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$) bei $70^\circ\text{C}/5\text{ d}$ mit 2-Butinsäure-methylester nicht, langsam mit Propiolsäuremethylester, rasch dagegen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester. Analog reagieren sowohl III ($R^3 = R^4 = \text{Ph}$) wie III ($R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$) mit Tetracyanethylen schneller als mit Fumarsäuredinitril, mit diesem schneller als mit Acrylnitril. Auch Bis-trifluormethylacetylen reagiert schon bei 25°C gut [8,9]. Umgekehrt verlangsamen oder verhindern elektronenliefernde Gruppen am Dienophil die Cycloaddition analog zu Gl. 1: Unsubstituierte Alkene und offenkettige Alkine wie 2-Butin reagierten nicht. Deutlich ergibt sich die Reihe der Substitution am Dienophil: $\text{CN} \gg \text{COOMe} \sim \text{COOEt} \gg \text{Ph} > \text{H} > \text{Me}$.

Somit liegt eine Diels-Alder-Reaktion mit "normalem Elektronenbedarf" vor [17b], bei der im Übergangszustand eine Wechselwirkung $\text{HOMO}_{\text{Dien}}/\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ einsetzt.

Die bisher neu dargestellten Derivate von VII–X sind mit Ausbeuten in Tabelle 1 enthalten [17a]. Zur Aufklärung bzw. Sicherung der Struktur wurden die ^1H -, teilweise auch ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen, siehe Tabelle 2.

(C) Zur Struktur der substituierten 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadiene

Röntgenstrukturanalysen aus dieser Stoffgruppe sind unseres Wissens bisher nicht bekannt, wenn auch über Versuche hierzu berichtet wird [9]. Die Kenntnis der Geometrie des gespannten Ringsystems ist aber zum Verständnis seiner Reaktionen,

TABELLE 2A

¹H-NMR-DATEN DER 7-SILABICYCLO[2.2.1]HEPTADIENE VIIa–VIIg (δ (ppm), CDCl₃)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	CO ₂ Me
VIIa	0.44 (s, 3H)	0.54 (s, 3H)	6.8 (m, 20H)	6.8 (m, 20H)	3.63 (s, 6H)	
VIIb	0.08 (s, 3H)	0.55 (s, 3H)	7.1 (m, 10H)	6.90 (s, 2H)	3.35 (s, 6H)	
VIIc	0.00 (s, 3H)	0.20 (s, 3H)	7.1 (m, 12H)	7.1 (m, 12H)	7.56 (s, 1H)	3.40 (s, 3H)
VIIId	0.23 (s, 3H)	0.37 (s, 3H)	1.17 (s, 3H)	7.0 (m, 10H)	3.75 (s, 6H)	
VIIe	0.20 (s, 3H)	0.40 (s, 3H)	1.30 (s, 3H)	7.0 (m, 10H)	7.20 (s, 1H)	3.70 (s, 3H)
			1.40 (s, 3H)			
VIIIf	0.71 (s, 3H)	7.0 (m, 25H)	7.0 (m, 25H)	7.0 (m, 25H)	3.60 (s, 6H)	
VIIg	–	0.73 (s, 3H)	7.0 (m, 20H)	7.0 (m, 20H)	3.63 (s, 6H)	

TABELLE 2B

¹H-NMR-DATEN DER 7-SILABICYCLO[2.2.1]HEPTADIENE VIIIa–VIIIg (δ (ppm), CDCl₃)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Cycloocteno	²⁹ Si-NMR (δ (ppm), CDCl ₃)
VIIIa	0.48 (s, 3H)	1.04 (s, 3H)	7.0 (m, 20H)	7.0 (m, 20H)	1.6 (m, 8H)	2.3 (m, 4H) 68.3
VIIIb	0.05 (s, 3H)	0.46 (s, 3H)	7.2 (m, 10H)	6.92 (s, 2H)	1.2 (m, 8H)	2.2 (m, 4H) 73.7
VIIIc	0.00 (s, 3H)	0.28 (s, 3H)	1.10 (s, 3H)	6.9 (m, 10H)	1.5 (m, 8H)	2.4 (m, 4H) 68.3
VIIId	–	0.27 (s, 3H)	7.0 (m, 20H)	7.0 (m, 20H)	1.3 (m, 8H)	2.3 (m, 4H) –
VIIIe ^a	–	–	6.8 (s, 10H)	7.1 (s, 10H)	1.5 (m, 8H)	2.8 (m, 4H) –
VIIIIf	–0.23 (s, 3H)	1.6 (m, 12H); 2.5 (s, 3H); 7.3 (m, 24H)	1.6 (m, 12H); 2.5 (s, 3H); 7.3 (m, 24H)	1.6 (m, 12H); 2.5 (s, 3H); 7.3 (m, 24H)	1.6 (m, 12H); 2.5 (s, 3H); 7.3 (m, 24H)	–
VIIIg	1.4 (m, 8H); 2.2 (m, 10H); 6.9 (m, 28H)	1.4 (m, 8H); 2.2 (m, 10H); 6.9 (m, 28H)	1.4 (m, 8H); 2.2 (m, 10H); 6.9 (m, 28H)	1.4 (m, 8H); 2.2 (m, 10H); 6.9 (m, 28H)	1.4 (m, 8H); 2.2 (m, 10H); 6.9 (m, 28H)	43.0

^a Der Bicyclus zerfällt mit seiner Bildung zu 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6-cycloocteno-benzen.

z.B. der Thermolyse (siehe unter D) wichtig. So wurde von Preut die Molekülstruktur zweier typischer Vertreter im Kristall, nämlich vom Cycloocteno-Derivat VIIIb und vom Benzenderivat IXh, ermittelt. Hier seien die zum Verständnis des Folgenden nötigen Ergebnisse erörtert, bezüglich der Einzelheiten sei auf Lit. [21] verwiesen.

(a) Cycloocteno-Verbindung VIIIb

Die enormen Spannungen werden im wesentlichen durch Winkeldeformation aufgefangen. So ist an der Brücke α(C–Si–C) mit 81.7° sehr niedrig, die beiden C–Si-Bindungen sind mit 1.907 Å gleichlang und nur um 0.045 Å länger als die nicht beanspruchten der Si–CH₃-Bindungen. Die beiden Phenylringe R³ an C¹ und C⁴ sind um nur 29.0° gegenüber dem Basisring verdrillt, so dass keine stärkere sterische Hinderung durch die benachbarten CH₂-Gruppen des Cyclooctenoringes (trotz der Aufweitung der beiden α(C–C=C) auf 124.7°) vorliegt, auch nicht durch die Vinylprotonen an C² und C³. Damit sind elektronische Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Phenylringen und dem Basisring, wie sie unter D für den Übergangszustand XIb der Thermolyse zu diskutieren sein werden, gut möglich.

(b) Benzo-Verbindung IXh

Wiederum ist im Kristall der Winkel am Brücken-Si mit 82.6° sehr niedrig.

TABELLE 2C
¹H-NMR-DATEN DER 7-SILABICYCLO[2.2.1]HEPTADIENE IXa–IXn (δ (ppm), CDCl₃)

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	²⁹ Si-NMR (δ (ppm), CDCl ₃)
IXa	0.07(s,3H)	0.58(s,3H)	—	—	7.0 (m, 24H)	—	—	67.5
IVb	0.00(s,3H)	0.62(s,3H)	7.0(m, 23H)	2.33(s,3H)	—	a	a	—
IXc	0.00(s,3H)	0.61(s,3H)	7.0 (m, 23H)	—	2.37(s,3H)	—	a	—
IXd	0.00(s,3H)	0.58(s,3H)	6.9 (m, 22H)	—	2.26	(s, 6H)	a	—
IXe	-0.06(s,3H)	0.28(s,3H)	6.8(m, 21H)	2.00(s,3H)	2.20(s,3H)	—	1.65(s,3H)	—
IXf	-0.06(s,3H)	0.16(s,3H)	6.9(m, 20H)	1.94(s,6H)	—	2.24 (s, 6H)	b	66.5
IXg	-0.02(s,3H)	0.65(s,3H)	—	6.9 (m, 26H)	—	—	—	—
IXh	0.08(s,3H)	0.22(s,3H)	7.4(m,10H)	—	6.92 (s, 6H)	—	—	76.8
IXi	0.10(s,3H)	0.18(s,3H)	7.0(m, 15H)	1.70(s,3H)	—	a	a	—
IXj	-0.10(s,3H)	0.16(s,3H)	7.03(s,2H)	1.60(s,6H)	2.13(s,3H)	6.50(s,1H)	b	—
IXk	-0.18(s,3H)	0.05(s,3H)	7.00(s,2H)	1.60(s,6H)	—	2.05 (s, 6H)	b	—
IXl	-0.30(s,3H)	0.50(s,3H)	—	7.0 (m, 14H)	—	—	—	—
IXm	-0.30(s,3H)	0.30(s,3H)	7.0(m,10H)	2.09(s,6H)	—	2.29 (s, 6H)	b	—
IXn	0.18(s,3H)	—	—	2.38 (s, 3H); 7.1 (m, 28H)	—	—	—	52.3

^a Im Aromatenmultiplett. ^b Identisch mit R⁶.

Überraschend zeigen seine Bindungen an C¹ und C⁴ aber unterschiedliche Längen, 1.916 und 1.950 Å. Entsprechend sind die Winkel am Basisring von 111.9–112.1° bei VIIIb aufgeweitet auf 112.2–113.6°. Offenbar hängt dies mit der unerwarteten Konformation der beiden Phenylringe an C¹ und C⁴, zumindest im Kristall, zusammen. Derjenige an C¹ steht fast vertikal zum Basisring (72.3°), der am C⁴ nahezu koplanar (20.8°), und sein *ortho*-Proton kommt dem entsprechenden des am Basisring annelierten Benzoringes sowie dem Vinylproton am C³ sehr nahe. Es zeigt sich, dass die Substitution des H an C² bzw. C³ eine annähernd koplanare Einstellung einer oder gar beider Phenylgruppen an C¹ und C⁴ zum Basisring noch schwieriger macht.

(c) *Dibenzo-Verbindung X*

Im ¹H-NMR-Spektrum weisen sowohl die beiden Methylgruppen am Si wie die beiden Brückenkopf-H, im ¹³C-NMR-Spektrum die beiden Methylgruppen jeweils nur ein scharfes Singulett auf. Das Molekül ist symmetrisch gebaut mit zwei Spiegelebenen, die sich im Si-Atom kreuzen. Das entspricht der Erwartung, denn durch das Fehlen von Phenylgruppen an den Brückenkopf-C-Atomen sind sterische Effekte, wie sie unter (b) zu erörtern waren, nicht gegeben.

Die unter (a) und (b) erörterten Röntgenstrukturanalysen erlaubten auch wichtige Folgerungen für carbomethoxy- und trifluormethylsubstituierte Verbindungen des Typs VII, siehe unter D.

(D) Zur Thermolyse von 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadienen

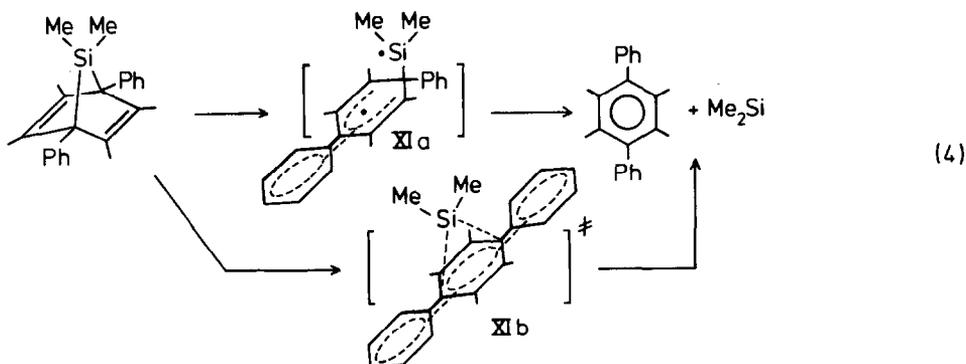
In allen bisher geprüften Fällen ist die Thermolyse in inerten Lösungsmitteln wie Methyl-naphthalin oder Diphenylether stets von der ersten Ordnung. Doch ergeben sich aus Tabelle 1 und Literaturwerten [22] Geschwindigkeitsdifferenzen der Größenordnung von mindestens 7 Zehnerpotenzen, bezogen auf eine Temperatur. Zum anderen fällt erneut die eingangs erwähnte Untergliederung der Verbindungen in 2 Gruppen auf (a) solche, die erst oberhalb 150°C mit präparativ brauchbarer Geschwindigkeit zerfallen und (b) solche, die dies um oder unterhalb 25°C tun.

Dem entsprechen die Aktivierungsenthalpien E_A , die bei der ersten Gruppe um 30, bei der zweiten um 10 Kcal/Mol liegen. So ist z.B. für das Derivat VIIIb die Konstante des Zerfalls der ersten Ordnung k $18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (E_A 27.0 Kcal/Mol) bei 200°C, für IXh bei derselben Temperatur 14×10^{-3} (33.6), für X 3×10^{-3} (29.3) bei 210°C, jedoch für die mit VIIIb, IXh, X sonst ähnliche, jedoch carbomethoxy-substituierte Verbindung VIIa schon bei 115°C mit 6×10^{-3} etwa gleichgross (10.0) und für VIIb sogar schon bei 28°C.

Zu (a). Hier findet man am 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadien-Gerüst Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste, letztere auch in anellierter Form. Verbindungen mit (in 5,6-Position) anelliertem Benzoring sind – bei sonst gleichbleibender Substitution am Basisring und am Si – beachtlich stabil, z.B. IXh, und werden noch stabiler bei Methylierung in diesem Benzoring, siehe IXk. Auch Phenylgruppen in 2,3-Position des Basisrings erhöhen die Thermostabilität, siehe VIIIa,c, IXa,m. Erniedrigend und damit das Interesse an diesem Derivat als thermische Silylenquelle verstärkend wirken Phenylgruppen in 1,4-Position, also am Brückenkopf der zu lösenden C–Si-Bindungen, und Substituenten in der Nachbarschaft, die eine Konformation dieser Phenylgruppen (etwa) koplanar zum Basisring gestatten, siehe VIIIb gegenüber IXh.

Dann, und nur dann, erniedrigen diese Phenylgruppen die Thermostabilität. So lassen sich die bisherigen Beobachtungen einheitlich verstehen und sind im Einklang mit denen, die wir anhand zahlreicher analoger Germaverbindungen berichteten [13].

Diese Phenylgruppen begünstigen, so nehmen wir an, den Weg der Silylenabspaltung, siehe Gl. 4. Zwischenprodukt oder Übergangszustand dürften nicht polar oder gar ionisch sein, denn die am leichtesten thermolysierende Cyclooctenoverbindung VIIIb zerfällt innerhalb der Messgenauigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik in Diphenylether (DK 3.6), siehe Tabelle 1, gleichschnell wie in Benzonitril (DK 25.6) und Acetonitril (DK 37). Auf einen polaren Mechanismus könnte hierbei nur geschlossen werden, wenn $k_{\text{Benzonitril}}/k_{\text{Diphenylether}} \approx 100/1$ wäre (vgl. hierzu [23]). Jedoch muss von diesen Phenylresten, siehe Gl. 4, Elektronendichte aufgenommen werden, wie das auch beim Zerfall analoger Kohlenstoffbicyclen angenommen wird [24]. Für ein biradikalisches Zwischenprodukt XIa haben wir bisher keinerlei Anhaltspunkte: Weder finden wir beim Zerfall eines der hier besprochenen Stoffe ein ESR-Signal, noch einen bei der Rückreaktion oder anderweitiger Radikal-Rekombination möglichen CIDNP-Effekt [25], noch gelang eine intermolekulare Abfangreaktion zu definierten Produkten, z.B. mit CCl_3Br oder anderen Alkylbromiden, durch welche Silylradikale normalerweise äusserst wirksam abgefangen werden. So können wir XIa augenblicklich zwar nicht exakt ausschliessen, neigen aber aufgrund der bisherigen Fakten zur Annahme eines Übergangszustandes XIb. Natürlich sind zur endgültigen Klärung weitere Untersuchungen nötig.



Aus z.B. VIII entsteht dabei ein Benzenderivat, dessen Aromatisierungsenthalpie die Reaktion begünstigt. Beim Naphthalenderivat aus IX und Anthracen aus X liegt dieser Faktor der Energiebilanz entsprechend niedriger. Arylreste am Ge in analogen Verbindungen beschleunigten den Zerfall [26,27]. Ähnliche Wirkungen am Si sind nicht zu verzeichnen, vergleiche IXh mit IXn (die 4-ständigen Me-Gruppen sollen die Verfolgung der Reaktion mittels $^1\text{H-NMR}$ erleichtern), vielleicht wegen stärkerer sterischer Hinderung und deshalb mangelnder Überlappung der Orbitale in XIb bzw. XIa. Jedoch begünstigt ein Cl-Atom am Si den Zerfall, siehe VIIIId, bei 2 Cl-Atomen am Si zerfällt der Bicyclus gleichschnell mit seiner Bildung. All dies steht nicht im Widerspruch zu Gl. 4.

Es folgt, dass bisher die Cyclooctenoverbindung VIIIb die günstigsten Voraussetzungen für den Einsatz als thermische Silylenquelle bietet.

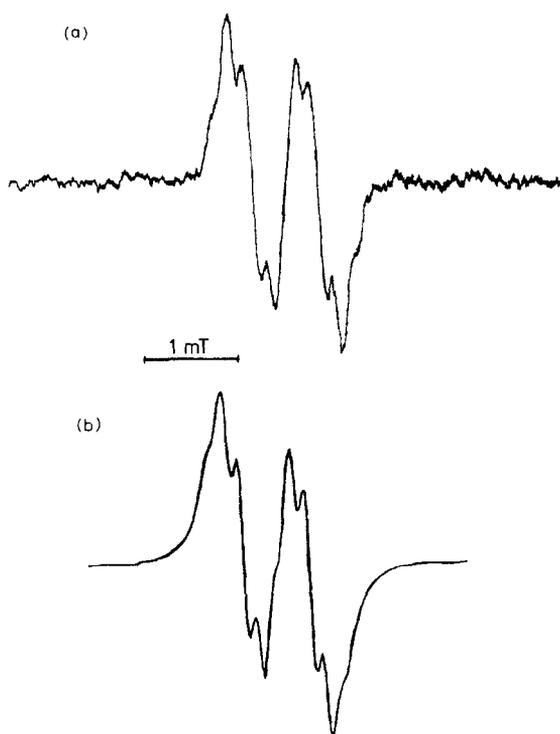
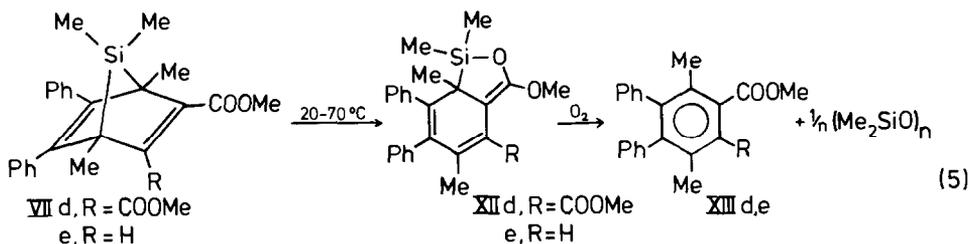


Fig. 1. (a) ESR-Spektrum bei 28°C während der Reaktion von 1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopent-2,4-dien mit Acetylendicarbon säuredimethylester. (b) Simuliertes ESR-Spektrum (Lorentz-Kurve): Dublettaufspaltung 0.71, Quintetaufspaltung 0.165, Linienbreite 0.7 mT, $g = 2.0028$.

Zu (b). Hier findet man 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadiene mit mindestens einer COOMe-Gruppe, VIIa, b [5,9], siehe Tabelle 1.

Der rasche Zerfall von ester-substituierten Verbindungen VII veranlasste uns im ersten Stadium unserer Studien, Schlüsse auf Einzelheiten des Zerfallsmechanismus zu versuchen [17a]. Wir beobachteten sowohl während der Bildung wie beim raschen Zerfall von VIIa reproduzierbar ein ESR-Signal, siehe Fig. 1a, das einem Cyclohexadienylradikal zugeordnet werden kann [28]. Es liess sich mit den angegebenen Kopplungen befriedigend simulieren, siehe Fig. 1b. Zusatz von $t\text{-BuN}(\text{O})=\text{CHPh}$ als Spintrap lieferte ein noch intensiveres Signal ($g = 2.0062$, $a_{\text{N}} 1.46$, $a_{\text{H}(\text{CH})} 0.19$ mT). Wir erblickten damals [17a] hierin ein Anzeichen für einen mehrstufigen Zerfall von VIIa, wobei sich zuerst nur eine der beiden Ring-Si-Bindungen spalten würde. Allerdings konnten wir, wie betont [17a], nicht das entsprechende Signal eines Si-zentrierten Radikals, das hierbei gleichzeitig entstehen sollte, auffinden. Trotz zwischenzeitlicher intensiver Studien haben wir aber bisher kein Produkt aufgefunden, das als Abfangprodukt des in Fig. 1 beschriebenen Radikals aufzufassen wäre. Nach unserer heutigen Kenntnis dürfte also das Signal, Fig. 1, aus einer Nebenreaktion bei Bildung bzw. Zerfall von VIIa stammen oder einer (bisher sonst nicht erkennbaren) Verunreinigung. Es stammt nicht aus der beschriebenen Isomerisierung, Gl. 5, da auch bei Zusatz einer gleich- oder doppeltmolaren Menge an Spintrap ausschliesslich das Isomerisierungsprodukt XIId bzw. e entsteht, und zwar in unveränderter Ausbeute.

Damit verlor auch unsere damalige Hypothese eines zweistufigen, biradikalischen Zerfalls von gewissen 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadienen eine wichtige Stütze. Das erforderte sorgfältige Überprüfung der zweiten Stütze: Aufgrund von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen hatten wir eine Umlagerung reiner Isomeren mit PhMeSi- oder MeClSi- Brücken in der 7-Position vermutet [17a]. Tatsächlich nehmen beim Tempern die Signale der Edukte ab, und eine Retro-Diels-Alder-Reaktion kann ausgeschlossen werden. Überprüfung ergab jedoch, dass die neu auftretenden Me-Si -Signale nicht dem vermuteten Isomer, sondern bereits einem Polysilan zuzuordnen sind, die formale Silylen-Abspaltung also beendet ist [4b]. Diesen Befund hatten unabhängig von uns auch Barton et al. [9].



Genaue Untersuchung ergab zumindest beim Zerfall von VIIId, e ein Zwischenprodukt XIIId, e, Gl. 5, das jeweils eine starke IR-Bande bei 1620 cm^{-1} zeigte, die auf eine Silaenoletherstruktur [5,8,9,29] hinwies. Verblüffend und zunächst gegen Struktur XII sprechend war das einzige $^1\text{H-NMR}$ -Singulett für die beiden CH_3 -Gruppen am Basisring bei $\delta 1.60$ (s, 6 H) in XIIe. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von VIIe und XIIe (Dublett für C^2 (sp^2 -) und Singulett für C^6 (sp^3 -hybridisiert)) sicherte jedoch, zusammen mit allen anderen Daten, Struktur XIIe, womit auch XIIId gesichert sein dürfte.

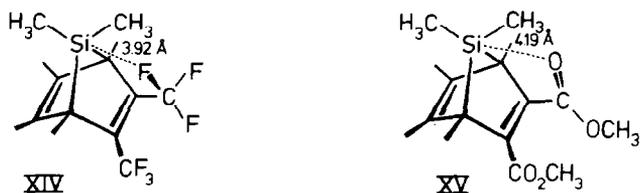
An der Luft entsteht Polysiloxan und das entsprechende Benzenderivat XIIIId, e. Ob hierbei ein Silylen Me_2Si entsteht und ob auch die in CCl_4 entstehenden geringen Mengen Me_2SiCl_2 darauf hindeuten, ist später zu klären.

Nach Abschluss dieser Versuche [4b,18], berichteten Barton et al. [9] über die analoge Umlagerung von zu VIIId, e verwandten Verbindungen ($\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Ph}$; $\text{R}^3 = \text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{H}$ statt bei uns $\text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^4 = \text{Ph}$ am Basisring) und diskutierten ausführlich bis dahin bekannte Umlagerungen [30] in diesem Ringsystem.

Die Estergruppe am Basisring in VIIId, e führt also zu einem spezifischen Abbaumechanismus, der keineswegs für 7-Silabicyclo[2.2.1]heptadiene zu verallgemeinern ist.

Die Induzierung des Abbaus in Lösung ist intramolekular und nicht intermolekular, denn die Estergruppe von Benzoesäureethylester als Lösungsmittel lässt VIIId nicht messbar rascher zerfallen (bei 160°C) als dies in Diphenylether oder einem anderen inerten Lösungsmittel geschieht. Ausserdem ist der Zerfall von VIIId, e von der 1. Ordnung, siehe Tabelle 1.

Aus der Literatur [9,30] fällt auf, dass auch an gleicher Stelle befindliche CF_3 -Gruppen zu einem spezifischen Abbau unter Ausbildung von Si-F -Bindungen führen. Die Röntgenstrukturanalysen von VIIId und IXh, siehe unter (C), liefern nun unter Benutzung sonst normaler Werte ($d(\text{C-F}) 1.39$, $d(\text{C=O}) 1.23 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{C-C-F})$



109, $\alpha(\text{C}-\text{C}=\text{O}) 120^\circ$) die Abschätzung, dass in XIV der minimale Abstand $\text{Si} \cdots \text{F}$ nur 3.92 Å, der minimale Abstand $\text{Si} \cdots \text{O}$ in XV nur 4.19 Å beträgt. Dies kann durch Deformation der Moleküle, insbesondere in Lösung, noch verringert werden. Die Abstände unterschreiten somit überraschend die Summen der Van der Waals-Radien von Si (2.71) und F (1.35) bzw. O (1.40 Å), das Si-Atom kann somit sehr wohl unter intramolekularer Ausbildung von Si-F- [9,30] bzw. Si-O-Bindungen den Zerfall des gespannten Bicyclus einleiten. Hier liegen also Sonderfälle vor, die nicht auf die gesamte Stoffgruppe übertragen werden können.

Aber auch in dieser Gruppe (b) ist festzustellen, dass freie Rotation und damit die Möglichkeit der zum Basisring koplanaren Einstellung der Phenylgruppen an C^1 und C^4 die Thermolyse erleichtert: Während VIIa erst bei 115°C mit $k 6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ zerfällt, geschieht gleiches bei VIIb bereits bei 28°C .

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und analytischen Untersuchungen wurden unter trockenem Schweissargon durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel und Ausgangskemikalien geschah nach üblichen Labormethoden.

Bei den Reaktionen im NMR-Röhrchen wurden die Lösungen auf ca. -50°C gekühlt, dann bei 10 Torr entgast und mit Argon überschichtet. Nach dem Erwärmen auf 25°C wurden derartige Gefrier-Tau-Zyklen mehrfach wiederholt.

Zur instrumentellen Analytik standen folgende Geräte zur Verfügung: $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 360 A; $^{13}\text{C-NMR}$ und $^{29}\text{Si-NMR}$: Bruker AM 300 (300 MHz) (chemische Verschiebungen in δ gegen TMS intern); IR: Perkin-Elmer 577; Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1106. Die Silole III wurden z.T. nach Literaturvorschriften [31] gewonnen. Aus der Einwirkung von Aryllithium in Ether auf die chlorhaltigen Silole resultierten die arylierten Silole [2]. Cyclooctin wurde aus Cycloocten erhalten [32].

Beispielhaft sind im folgenden die Darstellungsweisen von VIIIb, IXh und X sowie von VIIe und dessen Isomerisierung zu XIIe beschrieben.

Darstellung von 13,13-Dimethyl-1,10-diphenyl-13-silatricyclo[8.2.1.0^{Δ2,9}]trideca-11-en (VIIIb)

1.05 g (4 mmol) 1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopenta-2,4-dien werden in 4 ml abs. Benzen gelöst und mit 0.43 g (4 mmol) Cyclooctin innerhalb von 3 h bei 25°C zur Reaktion gebracht. Nach dem Abziehen des Solvens bei $25^\circ\text{C}/15$ Torr wird der Feststoff aus Methylenchlorid mittels Methanol umgefällt. Beim Umkristallisieren aus Acetonitril kann VIIIb als farblose Nadeln gewonnen werden. Ausbeute 1.20 g (81%); Schmp. 123°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) s. Tab. 2; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ

–4.1 (SiCH₃), –1.1 (SiCH₃), 26.1, 26.7, 29.0 (C_{cycloocteno}), 59.4 (CPh), 125.1, 128.3, 128.4, 133.4, 140.4, 141.2 (*sp*²-C); ²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ 73.7; Elementaranalyse: Gef.: C, 84.22; H, 8.15. C₂₆H₃₀Si ber.: C, 84.26; H 8.16%.

Darstellung von 1,4-Dihydro-9,9-dimethyl-1,4-diphenyl-1,4-silanonaphthalin (IXh)

0.23 g (9.5 mg-Atom) mit Jod aktiviertes Magnesium und 1.5 g (5.7 mmol) 1,1-Dimethyl-2,5-diphenyl-1-silacyclopenta-2,4-dien werden in 25 ml abs. THF bei –15°C vorgelegt. 1.66 g (9.5 mmol) *o*-Brom-fluorbenzen in 5 ml abs. THF werden langsam zugetropft, während die Temperatur innerhalb von 24 h auf 0°C erhöht wird. Das Reaktionsgemisch wird bei 25°C/15 Torr zur Trockne gebracht und der verbliebene Feststoff mit abs. n-Pentan über Nacht im Soxhlet extrahiert. Nach dem Einengen der Lösung fällt das Produkt als farbloser Feststoff aus (Bei den anderen Verbindungen des Typs IX wird anstelle der Extraktion wie bei der Darstellung von VIIIb beschrieben verfahren.). Ausbeute 1.23 g (64%); Schmp. 114°C; ¹H-NMR (CDCl₃) s. Tab. 2; ¹³C-NMR (CDCl₃) δ –4.8 (SiCH₃), 2.2 (SiCH₃), 56.8 (CPh), 122.0, 124.5, 126.0, 128.2, 129.0, 129.4, 135.5, 139.6, 147.5 (*sp*²-C); ²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ 76.8; Elementaranalyse Gef.: C, 85.10; H, 6.56. C₂₄H₂₂Si ber.: C, 85.15; H, 6.55%.

Darstellung von 9,10-Dihydro-11,11-dimethyl-9,10-silano-anthracen (X)

20 g (0.125 mol) frisch umkristallisiertes Anthracen werden in 200 ml abs. Ether mit 1.5 g (0.25 g-Atom) frisch gehämmertem Lithium bei 25°C gerührt. Die rotviolette Suspension wird innerhalb eines Tages zu 16.1 g (0.125 mol) Me₂SiCl₂ in 60 ml abs. THF bei –78°C getropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere 12 h bei –78°C gerührt und das Solvens zuerst bei 0°C/15 Torr, dann bei 0°C/0.01 Torr evaporiert. Durch dreimaliges Umfällen aus Methylenchlorid mittels Methanol können 2.4 g (9%) X isoliert werden (Analoge Ergebnisse werden beim Einsatz von Magnesium-anthracen [33] erhalten.). Schmp. 106°C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ –0.16 (s, 6H), 3.57 (s, 2H), 7.0 (m, 8 H); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ –3.8 (SiCH₃), 45.2 (CH), 124.5, 125.1, 144.2 (*sp*²-C); Elementaranalyse Gef.: C, 81.25; H, 6.84. C₁₆H₁₆Si ber.: C, 81.30; H, 6.82%.

Darstellung von 1,4,7,7-Tetramethyl-5,6-diphenyl-7-silabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester(VIIe) und Isomerisierung zu 4,5-Diphenyl-3,6,7,7-tetramethyl-9-methoxy-7-silabicyclo[4.3.0]nona-2,4,9-trien(XIIe)

58.0 mg (0.2 mmol) 3,4-Diphenyl-1,1,2,5-tetramethyl-1-silacyclopenta-2,4-dien werden in einem NMR-Röhrchen in 3 ml CDCl₃ oder CCl₄ gelöst und mehreren Gefrier-Tau-Zyklen unterworfen. Anschliessend werden 16.8 mg (0.2 mmol) Propiolsäuremethylester zugefügt und die Gefrier-Tau-Zyklen wiederholt. Die Reaktion wird bei 25°C ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt.

VIIe: ¹H-NMR (CCl₄) s. Tab. 2.

XIIe: ¹H-NMR (CCl₄) δ –0.45 (s, 3 H), 0.25 (s, 3 H), 1.50 (s, 3 H), 1.60 (s, 3 H), 3.60 (s, 3 H), 6.9 (m, 11 H); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ –4.2 (q, SiCH₃), –3.8 (q, SiCH₃), 21.5 (q, C⁶CH₃), 24.3 (q, C³CH₃), 34.9 (s, C⁶), 55.2 (q, OCH₃), 92.9 (s, C¹), 117.0 (d, C²), 126 (d), 127.2 (d), 127.8 (s), 128.9 (d), 130.3 (d), 130.9 (d), 131.3 (d), 135.9 (s), 138.2 (s), 141.1 (s), 143.8 (s), 153.6 (s); IR (CCl₄) 1620s cm^{–1}. vgl. XIIId: ¹H-NMR (CCl₄) δ –0.45 (s, 3 H), 0.45 (s, 3 H), 1.60 (s, 6 H), 3.60 (s, 3 H), 3.66 (s, 3 H), 6.9 (m, 10 H). IR (CCl₄) 1620s cm^{–1}.

Kinetische Messungen

Eine 10^{-5} M-Lösung der zu untersuchenden Substanz in Diphenylether und 9-Methyl-anthracen als internem Standard wurde bei der entsprechenden Temperatur ($\pm 0.4^\circ\text{C}$) im verschlossenen NMR-Röhrchen thermolysiert bis das Norbornadien zu 75% zerfallen war. Das Verhältnis der Höhen ausgewählter Signale (Substanz/Standard) wurde als Funktion der Zeit zur Berechnung von Reaktionsordnung, k und $t_{1/2}$ mit Hilfe (a) der Methode nach Powell, (b) der Integralmethode und (c) der Auftragung nach Van't Hoff mit identischem Ergebnis genutzt. In der Regel ist $R^2 > 0.997$. Die Werte für E_A gelten in einem Bereich von 20–60°C bei der in Tab. 1 angegebenen Temperatur.

Dank

Für Diskussion und experimentelle Hilfe bei den CIDNP-, ESR- und kinetischen Messungen danken wir Herrn Privatdozent Dr. M. Lehnig, für Förderung des Vorhabens dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, für wertvolle Chemikalien dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 M. Schriewer und W.P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 897.
- 2 H. Appler, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1983.
- 3 L.W. Gross, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1980.
- 4 (a) B. Mayer, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1979; (b) Dissertation, Universität Dortmund 1982.
- 5 H. Gilman, S.G. Cottis und W.H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1596.
- 6 R. Balasubramanian und H.V. George, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) 123.
- 7 P.P. Gaspar, in Jones und Moss (Hrsg.), *Reactive Intermediates*, Wiley Verlag, New York, 1 (1978) 229; 2 (1981) 335; 3 (1985) 333.
- 8 T.J. Barton, J.L. Witiak und C.L. McIntosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6229.
- 9 T.J. Barton, W.F. Goure, J.L. Witiak und W.D. Wulff, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1982) 87.
- 10 J. Köcher und W.P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3861.
- 11 J. Köcher und W.P. Neumann, *Organometallics*, 4 (1985) 400.
- 12 Ch. Grugel, W.P. Neumann und M. Schriewer, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 543.
- 13 W.P. Neumann und M. Schriewer, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 3273.
- 14 Versuche unter Mitwirkung von D. Dünnebacke in diesem Laboratorium.
- 15 B. Resibois, C. Hode, B. Picard und J.C. Brunet, *Ann. Chim.*, 4 (1969) 203.
- 16 H. Gilman und G.N.R. Smart, *J. Org. Chem.*, 15 (1950) 720.
- 17 (a) Ein erster Teil der Ergebnisse wurde in kurzer Form publiziert und vorläufig diskutiert: B. Mayer und W.P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 4887; (b) R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1971) 2721.
- 18 H. Appler, Wahlpflichtpraktikum OC, Universität Dortmund 1982.
- 19 B. Watta, Wahlpflichtpraktikum OC, Universität Dortmund 1980.
- 20 H. Sakurai, H. Sakaba und Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6156.
- 21 H. Preut, B. Mayer und W.P. Neumann, *Acta Cryst.*, C39 (1983) 1118.
- 22 R. Maruca, R. Fischer, L. Roseman und A. Gehring, *J. Organomet. Chem.*, 49 (1973) 139.
- 23 R.W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 529.
- 24 R.W. Hoffmann, Persönliche Mitteilung.
- 25 Allerdings laufen die Thermolysen langsam, siehe Tabelle 1.
- 26 U. Wietelmann, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1983.
- 27 H. Römich, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1984.
- 28 K. Schreiner, W. Ahrens und A. Berndt, *Angew. Chem.*, 87 (1974) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 366.

- 29 I.F. Lutsenko, Yu.I. Baukov, G.S. Burlachenko und B.N. Khasapov, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 20.
- 30 N.K. Hota und C.J. Willis, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 89.
- 31 (a) H. Gilman, S.G. Cotts und W.H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6229; (b) D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer und A.E. Bey, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4096; (c) D.R. Weyenberg und W.H. Atwell, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 885; (d) H. Okinoshima, K. Yamamoto und M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 9263.
- 32 L.F. Tietze und Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im Organisch-chemischen Praktikum*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S. 35 (1981).
- 33 H. Bönemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, Da-wei He und B. Spliethoff, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 749; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, 22 (1983) 728.