

## Siliciumhaltige Carben-Komplexe

### XII \*. Synthese kleiner organischer Ringsysteme aus alkoxy- oder alkylthio-substituierten Silylcarben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XEt})\text{SiR}_3$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ; $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) und davon abgeleiteten Ketenen $\text{R}_3\text{Si}(\text{EtX})\text{C}=\text{C}=\text{O}$

Johanna Kron und Ulrich Schubert \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D)*  
 (Eingegangen den 10. April 1989)

#### Abstract

Ketenes  $\text{R}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (**1**), prepared in situ from the carbene complexes  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) by reaction with CO, react with ethyl vinyl ether or cyclopentadiene by [2 + 2]-cycloaddition. Two stereoisomeric cyclobutanone derivatives, in which the positions of the  $\text{R}_3\text{Si}$  and the EtO group are interchanged, are obtained in each case. The reactions proceed with high stereoselectivity. Ethyl vinyl ether also reacts directly with the carbene complexes to yield a single stereoisomer of 1,2-diethoxy-1-silyl-cyclopropane (**6**). Reaction of the ethylthio-substituted ketene  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtS})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (**2**) with 2,3-dihydrofuran gives the corresponding cyclobutanone only as a by-product. 3-Oxa-8-silyl-1-thia-bicyclo[3.3.0]octan-7-one (**8**) is formed as the main product by loss of an ethylene unit. Ketene **1** reacts with *N*-methyl- or *N*-phenylbenzidine, but not with cyclic imines, to give  $\beta$ -lactams. Each of these reactions also yields two stereoisomers.

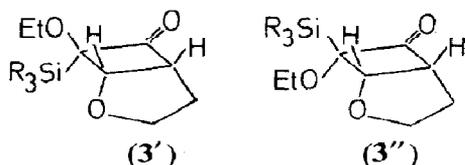
#### Zusammenfassung

Die Ketene  $\text{R}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (**1**) aus den Carben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) durch Umsetzung mit CO in situ dargestellt, reagieren unter [2 + 2]-Cycloaddition mit Ethylvinylether oder Cyclopentadien. Es werden jeweils zwei stereoisomere Cyclobutanone gebildet, in denen die Positionen von  $\text{R}_3\text{Si}$ - und EtO-Rest vertauscht sind. Die Reaktionen erfolgen mit hoher Stereoselektivität. Ethylvinylether reagiert auch direkt mit den Carben-Komplexen unter Bildung nur

\* XI. Mitteilung siehe Ref. 1.

eines Stereoisomeren von 1,2-Diethoxy-1-silylcyclopropanen (**6**). Umsetzung des ethylthio-substituierten Ketens  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtS})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (**2**) mit 2,3-Dihydrofuran ergibt das entsprechende Cyclobutadien nur als Nebenprodukt, als Hauptprodukt entsteht unter Verlust einer Ethylen-Einheit aus der Ethylthio-Gruppierung 3-Oxa-8-silyl-1-thia-bicyclo[3.3.0]octan-7-on (**8**). Keten **1** reagiert mit *N*-Methyl- oder *N*-Phenylbenzimin, nicht aber mit cyclischen Iminen, zu  $\beta$ -Lactamen, von denen ebenfalls zwei Stereoisomere gebildet werden.

Wir haben kürzlich die Synthese der Ketene  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtX})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (**1a**: X = O; **2**: X = S) aus den Carben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{XEt})\text{SiPh}_3$  beschrieben, die eine für silylsubstituierte Ketene ungewöhnlich hohe Reaktivität aufweisen [2]. So geht **1a** im Unterschied zu allen bisher untersuchten Silylketenen mit 2,3-Dihydrofuran [2 + 2]-Cycloaddition unter Bildung des Cyclobutanon-Derivats **3** ein. Wegen der Sperrigkeit des  $\text{Ph}_3\text{Si}$ -Restes verläuft die Reaktionen mit hoher Stereoselektivität: das Isomere mit *endo*-ständiger Silylgruppe (**3'**) wird im 16-fachen Überschuß gebildet [2]. Ihre Reaktivität, ihre Selektivität und die Kombination zweier prinzipiell leicht modifizierbarer Substituenten unterschiedlichen sterischen und elektronischen Charakters, machen die Ketene **1** und **2** zu interessanten Ausgangsverbindungen für organische Synthesen. Wir berichten in dieser Arbeit über weitere Umsetzungen von **1** und **2** mit organischen Doppelbindungssystemen.

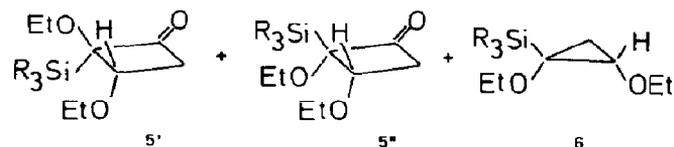
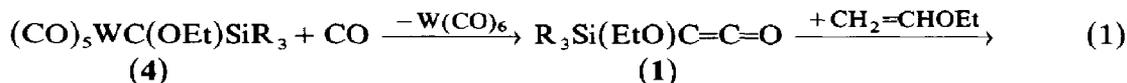


### Cyclobutanone und Cyclopropane

Während Keten **2** bei der thermischen Zersetzung von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{SEt})\text{SiPh}_3$  bei Raumtemperatur gebildet wird [2], liefert die Thermolyse entsprechender ethoxy-substituierter Carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  (M = Cr, Mo, W) eine Reihe siliciumorganischer Produkte, aber kein **1a** [3]. Die quantitative Bildung von **1a** aus  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  (**4a**) (und entsprechend von  $\text{Ph}_2\text{MeSi}(\text{EtO})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (**1b**) aus  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiMePh}_2$  (**4b**)) kann jedoch erreicht werden, wenn die Carben-Komplexe **4** bei Raumtemperatur mit 50 atm. Kohlenmonoxid umgesetzt werden [2]. Da die alkoxy-substituierten Ketene **1** extrem feuchtigkeitsempfindlich sind, werden sie zweckmäßigerweise nur *in situ* erzeugt. Dazu gibt man das zur Umsetzung verwendete Olefin zur Lösung des Carben-Komplexes in einen Laborautoklaven und behandelt dieses Gemisch mit Kohlenmonoxid.

Um mit Ethylvinylether [2 + 2]-Cycloaddition zu erreichen, muß das Reaktionsgemisch nach Generierung der Ketene kurz auf 80–100°C erhitzt werden. Bei der Reaktion mit den Carben-Komplexen **4a,b** werden je drei organische Produkte gebildet (Gl. 1): die beiden isomeren Cyclobutanon-Derivate **5'** und **5''**

sowie das Cyclopropan-Derivat **6**.



(**1a**, **4a**, **5a'**, **5a''**, **6a**:  $\text{R}_3\text{Si} = \text{Ph}_3\text{Si}$ ;  
**1b**, **4b**, **5b'**, **5b''**, **6b**:  $\text{R}_3\text{Si} = \text{Ph}_2\text{MeSi}$ )

Bei beiden Cyclobutanon-Derivaten ist das OEt-substituierte Kohlenstoffatom des ehemaligen Vinylothers mit dem  $sp^2$ -hybridisierten Keten-Kohlenstoffatom verknüpft. Die Isomeren unterscheiden sich durch *cis*/*trans*-Stellung der benachbarten Ethoxygruppen am Cyclobutan-Ring. Als Hauptprodukt wird wie bei der Umsetzung von **1a** mit 2,3-Dihydrofuran [2] das Isomere mit *trans*-ständigen OR-Resten (**5'**) gebildet, wie dies aufgrund stereochemischer Überlegungen zum Ablauf von [2 + 2]-Cycloadditionen von Ketenen mit zwei unterschiedlichen Substituenten zu erwarten ist [4]. Das hauptsächlich gebildete Isomere **5a'** bzw. **5b'** konnte durch Säulenchromatographie an Kieselgel aus dem Produktgemisch isoliert werden, das zweite Isomere (**5a''** bzw. **5b''**) und das Cyclopropan-Derivat **6a** bzw. **6b** waren aber auch durch Dünnschicht- oder Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie nicht voneinander zu trennen. Da **6** auf anderem Weg rein darstellbar ist (Gl. 2), konnte es eindeutig identifiziert werden; die NMR-Spektren von **5a''** und **5b''** (s. Exp. Teil) ergaben sich durch Subtraktion der Signale von **6a** und **6b** und waren eindeutig zuzuordnen. In den Substanz-Gemischen liegen **5a''** und **6a** im Verhältnis 1/3 bzw. **5b''** und **6b** im Verhältnis 1/14 vor (Integration der NMR-Spektren). Das Verhältnis **5'/5''** konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches alle Signalgruppen stark überlagert sind. Aufgrund der nach Aufarbeitung erhaltenen Ausbeuten dürfte es jedoch in der gleichen Größenordnung wie bei **3'/3''** (16/1) liegen. Die Gesamt-Ausbeuten an **5** und **6** sind sehr stark von der Reinheit der eingesetzten Carben-Komplexe abhängig.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Cyclobutanon-Derivate **5** finden sich wegen der diastereotopen Methylenprotonen für die beiden Ethoxygruppen jeweils die typischen Signalgruppen von  $\text{ABX}_3$ -Spinsystemen. Die Zuordnung der Ethoxygruppen zum C-H- bzw. C-SiR<sub>3</sub>-substituierten Ringkohlenstoffatom erfolgte durch Vergleich mit dem Signal der Ethoxygruppe in **7**. Die Signale der Ringprotonen erscheinen erwartungsgemäß als ABX-System. Die Unterscheidung zwischen vicinaler *cis*- und *trans*-Kopplungskonstante ist aufgrund der Karplus-Beziehung [5] möglich, nach der bei Cyclobutanonen in Abhängigkeit vom Torsionswinkel zwischen den koppelnden Kernen, die *cis*-Kopplung größer ist als die *trans*-Kopplung [6]. Der Unterschied zwischen den Beträgen der vicinalen Kopplungskonstanten der Isomeren **5'** und **5''** weist darauf hin, daß der Vierring gefaltet vorliegt. Besonders die *trans*-Kopplung (**5a'/5b'**:  $^3J_{\text{trans}} = 6.8/6.6$  Hz und **5a''/5b''**:  $^3J_{\text{trans}} = 2.5/2.6$  Hz) erlaubt eine Aussage über die Strukturen dieser Verbindungen in Lösung. Demnach dürfte in **5a'** bzw. **5b'** eine  $^3J_{\text{aa'}}$ - und in **5a''** bzw. **5b''** eine  $^3J_{\text{ee}}$ -Kopplung vorliegen, d.h. die entsprechenden Protonen sind in **5a'** und **5b'** axial und in **5a''**

Tabelle 1

Atomparameter von **5a'**

| Atom  | <i>x/a</i> | <i>y/b</i>  | <i>z/c</i> |
|-------|------------|-------------|------------|
| Si    | 0.75290(6) | 0.06169(11) | 0.76761(6) |
| C(1)  | 0.7104(3)  | -0.0177(5)  | 0.9066(3)  |
| O(1)  | 0.7147(2)  | 0.0748(3)   | 0.9590(2)  |
| C(2)  | 0.7729(3)  | -0.0613(4)  | 0.8674(2)  |
| O(2)  | 0.8672(2)  | -0.0631(3)  | 0.9214(2)  |
| C(3)  | 0.7192(3)  | -0.2065(4)  | 0.8396(2)  |
| O(3)  | 0.6932(2)  | -0.2430(3)  | 0.7500(2)  |
| C(4)  | 0.6446(3)  | -0.1383(5)  | 0.8585(3)  |
| C(5)  | 0.9028(4)  | -0.1369(5)  | 1.0054(3)  |
| C(6)  | 0.9319(4)  | -0.0482(7)  | 1.0811(3)  |
| C(7)  | 0.6575(3)  | -0.3802(5)  | 0.7240(3)  |
| C(8)  | 0.6378(4)  | -0.4090(5)  | 0.6317(3)  |
| C(10) | 0.7927(2)  | -0.0246(4)  | 0.6926(2)  |
| C(11) | 0.7585(2)  | 0.0207(4)   | 0.6046(3)  |
| C(12) | 0.7878(3)  | -0.0356(6)  | 0.5478(3)  |
| C(13) | 0.8533(4)  | -0.1390(6)  | 0.5771(4)  |
| C(14) | 0.8886(3)  | -0.1876(5)  | 0.6627(4)  |
| C(15) | 0.8595(3)  | -0.1308(5)  | 0.7204(3)  |
| C(20) | 0.6305(2)  | 0.1112(4)   | 0.7032(2)  |
| C(21) | 0.5979(3)  | 0.2393(4)   | 0.7203(3)  |
| C(22) | 0.5085(3)  | 0.2808(5)   | 0.6726(3)  |
| C(23) | 0.4487(3)  | 0.1924(6)   | 0.6066(3)  |
| C(24) | 0.4780(3)  | 0.0633(5)   | 0.5893(2)  |
| C(25) | 0.5674(3)  | 0.0238(4)   | 0.6363(2)  |
| C(30) | 0.8190(2)  | 0.2336(4)   | 0.8128(2)  |
| C(31) | 0.8555(3)  | 0.3040(5)   | 0.7650(3)  |
| C(32) | 0.9014(3)  | 0.4338(5)   | 0.7933(3)  |
| C(33) | 0.9127(3)  | 0.4978(5)   | 0.8694(3)  |
| C(34) | 0.8781(3)  | 0.4318(5)   | 0.9189(3)  |
| C(35) | 0.8327(3)  | 0.3006(4)   | 0.8916(2)  |

und **5b''** equatorial angeordnet. Die Positionen der übrigen Substituenten ergeben sich daraus zwangsläufig; die Silylgruppe besetzt eine axiale Position.

Das Ergebnis der NMR-spektroskopischen Strukturzuordnung besonders die axiale Position des SiPh<sub>3</sub>-Restes und die equatoriale Stellung der beiden zueinander

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **5a'**

|                |          |                |          |
|----------------|----------|----------------|----------|
| C(1)–C(2)      | 153.0(7) | C(1)–O(1)      | 120.6(5) |
| C(2)–C(3)      | 155.2(5) | C(2)–O(2)      | 140.9(5) |
| C(3)–C(4)      | 155.8(7) | C(3)–O(3)      | 141.1(4) |
| C(1)–C(4)      | 150.5(6) | C(2)–Si        | 192.8(4) |
| C(2)–C(1)–C(4) | 92.8(3)  | C(3)–C(2)–Si   | 113.3(3) |
| C(2)–C(1)–O(1) | 133.2(3) | O(2)–C(2)–Si   | 105.1(2) |
| C(4)–C(1)–O(1) | 133.9(4) | C(2)–C(3)–C(4) | 90.0(3)  |
| C(1)–C(2)–C(3) | 86.6(3)  | C(2)–C(3)–O(3) | 112.1(3) |
| C(1)–C(2)–O(2) | 120.4(3) | C(4)–C(3)–O(3) | 116.2(3) |
| C(1)–C(2)–Si   | 110.7(3) | C(2)–O(2)–C(5) | 118.3(3) |
| C(3)–C(2)–O(2) | 120.2(3) | C(3)–O(3)–C(7) | 115.6(3) |

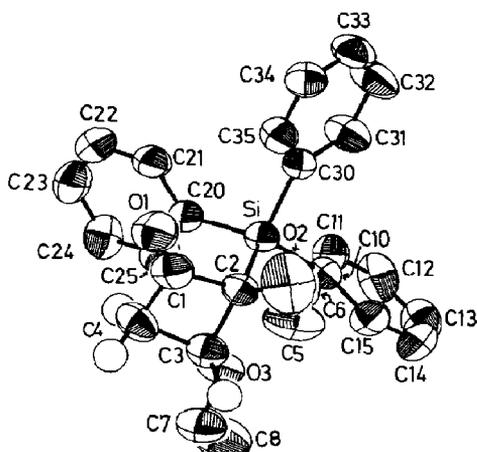
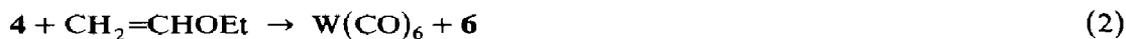


Fig. 1. Ansicht des Cyclobutanon-Derivats **5a'**, dem Hauptprodukt der Umsetzung von **1a** mit Ethylvinylether. Die meisten Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

*trans*-ständigen Ethoxygruppen wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **5a'** für den kristallinen Zustand bestätigt (Tab. 1 und 2, Fig. 1). Um den Zustand minimaler Gesamtspannung zu erreichen, sind Cyclobutanone in der Regel gefaltet (Diederwinkel  $\alpha$ ) und das Carbonyl-Sauerstoffatom ist zur *endo*-Seite verbogen (Winkel  $\beta$ ). Die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  sind voneinander abhängig [7]. Bei **5a'** beträgt der Winkel  $\alpha$  (Diederwinkel zwischen den Ebenen C(1), C(2), C(4) und C(2), C(3), C(4))  $20.3^\circ$ , und O(1) liegt  $4.0(3)$  pm außerhalb der Ebene C(1), C(2), C(4) (auf der *endo*-Seite des Vierrings, entsprechend einem Winkel  $\beta = 1.9^\circ$ ).

Die unerwartete, bei der Umsetzung von **4a** mit 2,3-Dihydrofuran nicht beobachtete Bildung eines Cyclopropan-Derivats zusätzlich zu den Cyclobutanon-Isomeren, ist so zu erklären, daß bei der Umsetzung von **4a** und **4b** mit CO in Gegenwart von Ethylvinylether in Konkurrenz zur CO/Carben-Kupplung zu den Ketenen **1a** und **1b** auch direkte Umsetzung der Carben-Komplexe mit dem Olefin erfolgt. Cyclopropan-Bildung mit Alkylvinylethern ist von Fischer-Carben-Komplexen  $(CO)_5MC(OMe)Ph$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) bekannt; die Cyclopropan-Derivate werden dabei allerdings nur unter CO-Druck erhalten, anderenfalls entsteht hauptsächlich das Metatheseprodukt  $\alpha$ -Methoxystyrol [8].

Die silylsubstituierten Carben-Komplexe **4** unterscheiden sich von ihren phenylsubstituierten Analoga durch die bevorzugte Bildung der Ketene **1** unter CO-Druck (Gl. 1). Es war daher zu überprüfen, wie sie sich in Abwesenheit von CO, also unter Bedingungen, bei denen keine Ketene entstehen können, verhalten würden. Setzt man Komplexe  $(CO)_5WC(OEt)SiR_3$  (**4**) bei Raumtemperatur mit einem großen Überschuß an Ethylvinylether um, erhält man neben  $W(CO)_6$  und wenig  $R_3SiH$  die Cyclopropan-Derivate **6** in guten Ausbeuten (Gl. 2). Bildung von Metatheseprodukten wird nicht beobachtet. Die Verwendung von  $(CO)_5MC(OEt)SiPh_3$  ( $M = Cr, Mo$ ) führt zum gleichen Ergebnis.



**4a, 6a:**  $SiR_3 = SiPh_3$

**4b, 6b:**  $SiR_3 = SiMePh_2$

**4c, 6c:**  $SiR_3 = SiMe_2Ph$

Tabelle 3

Atomkoordinaten von **6a**

| Atom  | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> |
|-------|------------|------------|------------|
| Si(1) | 0.27932(9) | 0.02416(9) | 0.7177(1)  |
| O(1)  | 0.0617(2)  | -0.0585(2) | 0.6519(3)  |
| O(2)  | 0.1460(2)  | -0.0614(2) | 0.5600(3)  |
| C(1)  | 0.3432(3)  | -0.0637(3) | 0.7765(4)  |
| C(2)  | 0.3176(3)  | -0.1384(3) | 0.7330(5)  |
| C(3)  | 0.3693(4)  | -0.2017(3) | 0.7760(5)  |
| C(4)  | 0.4473(4)  | -0.1920(4) | 0.8617(5)  |
| C(5)  | 0.4735(3)  | -0.1191(4) | 0.9060(5)  |
| C(6)  | 0.4222(3)  | -0.0565(3) | 0.8653(5)  |
| C(7)  | 0.3073(3)  | 0.0738(3)  | 0.6336(5)  |
| C(8)  | 0.3846(3)  | 0.0717(3)  | 0.6558(5)  |
| C(9)  | 0.4063(3)  | 0.1115(4)  | 0.5963(5)  |
| C(10) | 0.3509(4)  | 0.1564(3)  | 0.5115(5)  |
| C(11) | 0.2740(4)  | 0.1615(3)  | 0.4869(5)  |
| C(12) | 0.2526(3)  | 0.1227(3)  | 0.5469(5)  |
| C(13) | 0.2999(3)  | 0.0893(3)  | 0.8289(4)  |
| C(14) | 0.3154(3)  | 0.1687(3)  | 0.8307(5)  |
| C(15) | 0.3314(3)  | 0.2154(3)  | 0.9154(5)  |
| C(16) | 0.3308(3)  | 0.1844(3)  | 0.9981(5)  |
| C(17) | 0.3160(3)  | 0.1059(3)  | 0.9994(5)  |
| C(18) | 0.3019(3)  | 0.0596(3)  | 0.9165(5)  |
| C(19) | 0.1705(3)  | -0.0020(3) | 0.6359(4)  |
| C(20) | 0.1075(3)  | 0.0600(3)  | 0.6135(5)  |
| C(21) | 0.1231(3)  | -0.0029(3) | 0.6884(5)  |
| C(22) | 0.0908(3)  | -0.1312(4) | 0.7066(5)  |
| C(23) | 0.0252(4)  | -0.1899(4) | 0.6483(5)  |
| C(24) | 0.1244(3)  | -0.0377(3) | 0.4568(5)  |
| C(25) | 0.0968(4)  | -0.1090(4) | 0.3885(5)  |

Von zwei möglichen Stereoisomeren von **6** wurde nur dasjenige mit *cis*-ständigen Ethoxygruppen gefunden. Das zweite Isomere liegt unter der dünnstschichtchromatographischen bzw. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze; die Stereoselektivität der Reaktion ist also sehr hoch.

Entsprechende Umsetzung von **4a** mit 2,3-Dihydrofuran oder Crotonsäureethyl-ester lieferte kein Cyclopropan-Derivat, sondern nur W(CO)<sub>6</sub> und HSiPh<sub>3</sub>, als die Produkte der thermischen Zersetzung von **4a** [3]. Gleichung 2 ist somit das bisher einzige Beispiel der direkten Übertragung eines silylsubstituierten Carben-Liganden auf ein organisches Substrat.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Cyclopropan-Derivate **6a-c** wird für die Ringprotonen das erwartete AMX-Spinsystem mit den für Cyclopropane typischen Kopplungskonstanten [9] beobachtet. Durch die zwei chiralen Ringkohlenstoffatome sind sowohl die Silicium-gebundenen Methylgruppen in **6c** als auch die Methylenprotonen der Ethoxygruppen nicht äquivalent. Eine Zuordnung der zwei ABX<sub>3</sub>-Systeme pro Derivat zu den beiden Ethoxygruppen war nicht möglich.

Die relative Anordnung der Substituenten am Dreiring wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von **6a** (Tab. 3 und 4, Fig. 1) bestimmt. Auffällig ist die deutliche Verkürzung der dem ehemaligen Carbenkohlenstoff gegenüberliegenden

Tabelle 4

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **6a**

|                   |          |                   |          |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(19)–C(20)       | 154.2(7) | C(19)–Si(1)       | 187.4(5) |
| C(20)–C(21)       | 147.1(8) | C(19)–O(2)        | 140.8(6) |
| C(19)–C(21)       | 154.2(8) | C(21)–O(1)        | 141.0(6) |
| C(21)–C(20)–C(19) | 61.5(4)  | C(21)–C(19)–Si(1) | 119.4(4) |
| C(20)–C(19)–C(21) | 57.0(3)  | C(20)–C(19)–O(2)  | 116.8(4) |
| C(19)–C(21)–C(20) | 61.5(4)  | C(21)–C(19)–O(2)  | 112.1(4) |
| C(20)–C(21)–O(1)  | 115.6(5) | O(2)–C(19)–Si(1)  | 117.6(4) |
| C(19)–C(21)–O(1)  | 117.5(5) | C(21)–O(1)–C(22)  | 112.3(4) |
| C(20)–C(19)–Si(1) | 119.6(4) | C(19)–O(2)–C(24)  | 116.1(4) |

C–C-Bindung im Dreiring (C(20)–C(21) 147.1(8) pm) relativ zu den beiden anderen Cyclopropan C–C-Bindungen (154.2(8) und 154.2(7) pm). Damit verbunden ist eine Verkleinerung des Winkels C(20)–C(19)–C(21) auf 57.0(3)°.

Um einen Eindruck von der Reaktivität der Ketene **1** zu erhalten, wurden sie auch mit Cyclopentadien umgesetzt. Es erfolgt auch bei dieser Reaktion glatte

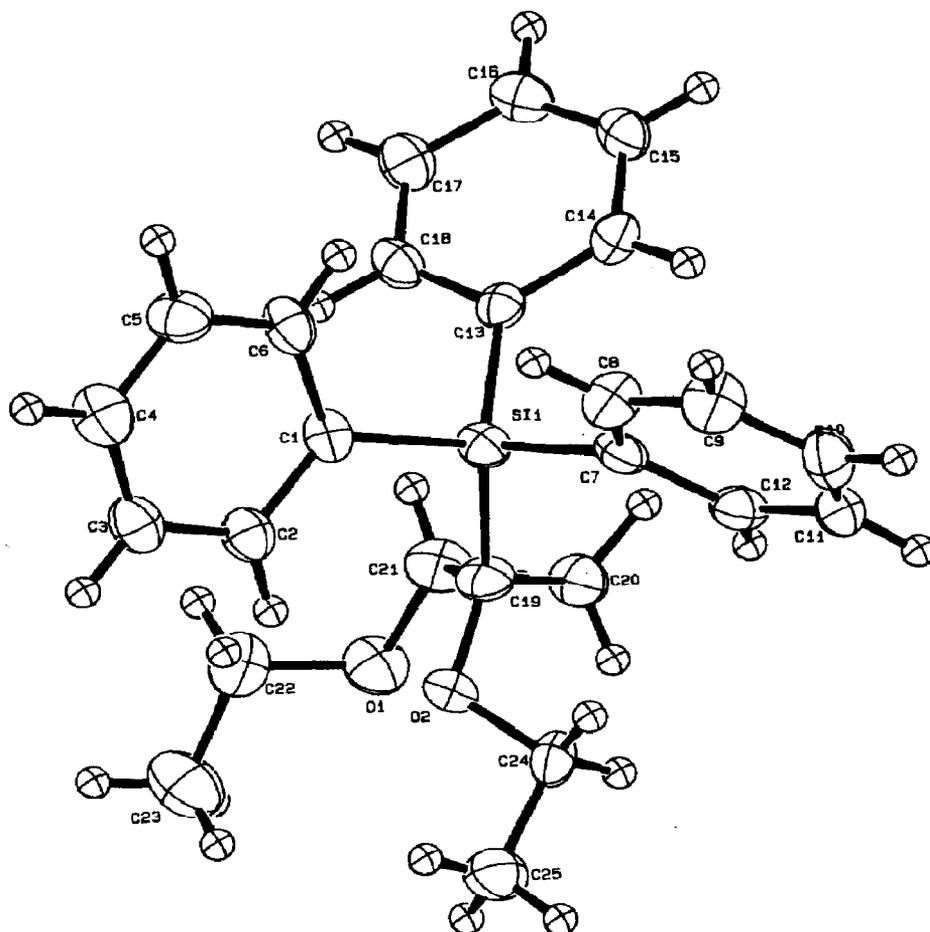
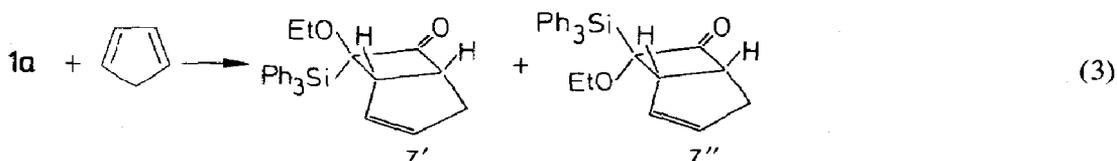


Fig. 2. Ansicht des Cyclopropan-Derivats **6a**. Die meisten Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

[2 + 2]-Cycloaddition. Dabei entstehen laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung die stereoisomeren Bicyclen  $7'$  und  $7''$  im Verhältnis 6/1 (Gl. 3), die durch Chromatographie trennbar sind. Das Verhältnis  $7'/7''$  ist erwartungsgemäß unabhängig vom Zentralmetall des eingesetzten Carben-Komplexes, was eine Beteiligung des Metalls an der Bildung der Cyclobutanone unwahrscheinlich erscheinen läßt und bestätigt, daß es sich dabei um reine Ketten-Reaktionen handelt.



Im hauptsächlich gebildeten Isomeren  $7'$  mit *endo*-ständiger  $\text{Ph}_3\text{Si}$ -Gruppe liegen alle Nicht-Brückenkopfatome der Fünfringe im positiven Anisotropie-Bereich der Phenylringe und sind daher zu höherem Feld verschoben als die analogen Protonen von  $7''$ . Das gleiche gilt auch für das der Silylgruppe benachbarte Brückenkopf-Wasserstoffatom. Dagegen ist das der Carbonylfunktion benachbarte Brückenkopf-Wasserstoffatom im Isomeren  $7'$  zu tieferem Feld verschoben. Da das gleiche Phänomen auch bei den entsprechenden Vierring-Protonen der Verbindungen **3** und **5** beobachtet wird, ist aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten eine Konfigurations-Zuordnung bei  $7'$  und  $7''$  möglich.

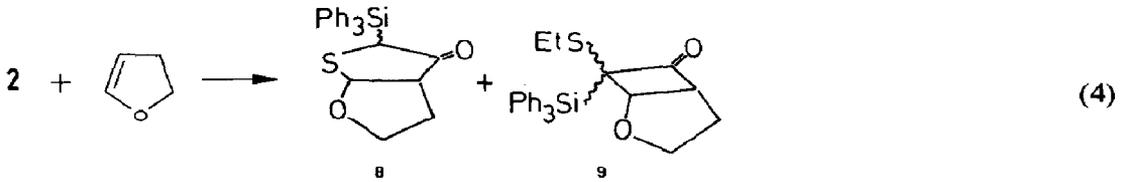
Mit ihrer Fähigkeit zur [2 + 2]-Cycloaddition mit Vinylethern und Cyclopentadien erweisen sich die Ketene **1** als deutlich reaktiver als bisher bekannte Silylketene. Dies dürfte dem Einfluß des Alkoxy-Substituenten zuzuschreiben sein. Beispielsweise reagiert  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Br})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  nicht mit den genannten Olefinen [10] und  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  geht nur mit  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})_2$  und  $(\text{RO})_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})_2$ , nicht aber mit Cyclopentadien und anderen Dienen Cycloaddition ein [11].

### Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtS})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (**2**) mit 2,3-Dihydrofuran

Verglichen mit den alkoxy-substituierten Ketenen **1** ist das Thioalkyl-Analogon **2** deutlich weniger reaktiv: Mit Ethylvinylether konnte keine Umsetzung beobachtet werden, mit 2,3-Dihydrofuran erst, wenn man das Olefin als Lösungsmittel einsetzt und die Reaktionsgemische mehrere Stunden auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Eine Vorgehensweise wie bei **1**, nämlich in situ-Erzeugung des Ketens aus dem Carben-Komplex in Gegenwart des Olefins, ist bei der Umsetzung von **2** zu vermeiden, da dabei nur tiefbraune Harze erhalten werden, aus denen die gewünschten Produkte nicht abzutrennen sind. Für die Reaktion mit 2,3-Dihydrofuran muß daher  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtS})\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (**2**) isoliert werden.

Bei der Umsetzung entstehen zwei carbonylhaltige Produkte, beide allerdings nur in relativ geringen Ausbeuten. Aufgrund spektroskopischer Untersuchungen (s.u.) handelt es sich dabei um den Heterocyclus **8**, sowie das Cyclobutanon-Derivat **9** (Gl. 4). Wegen der geringen Ausbeuten konnten die bei beiden Verbindungen (analog zu **3**, **5** und **7**) auftretenden Isomeren nicht getrennt werden. Aus noch nicht geklärten Gründen war das Produktverhältnis **8/9** von Ansatz zu Ansatz sehr unterschiedlich; bei manchen Ansätzen entstand **9** überhaupt nicht. In jedem Fall ist aber das erwartete [2 + 2]-Cycloadditions-Produkt nur Nebenprodukt bei der

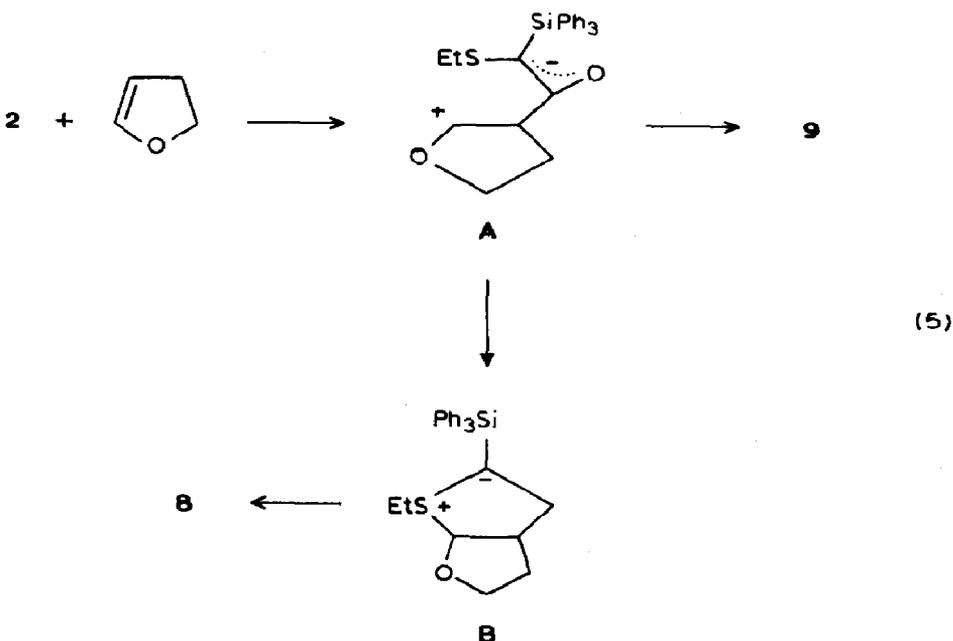
Umsetzung von **2** mit 2,3-Dihydrofuran.



Das Cyclobutanon-Derivat **9** ist aufgrund der zu **3** analogen IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten leicht zu identifizieren. Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zeigt, daß die zu **3'** und **3''** analogen Isomeren von **9** (EtS- und  $\text{OCH}_2$ -Gruppe *trans*- bzw. *cis*-ständig) im Verhältnis von ca. 5/1 gebildet werden.

Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Bande von **8** ( $1717\text{ cm}^{-1}$ ) relativ zu der von **9** ( $1767\text{ cm}^{-1}$ ) beweist, daß es sich dabei um kein Cyclobutanon-Derivat handeln kann. Die massenspektroskopisch bestimmte, um 28 Einheiten geringere Masse von **8** relativ zu der von **9** (entsprechend dem Verlust einer  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit), das Fehlen der für eine EtS-Gruppe typischen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und ein eindeutiges  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beweisen die Identität von **8**. Auch bei dieser Verbindung werden zwei Isomere gebildet, deren Verhältnis  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch zu 1.2/1 bestimmt wurde. Erhitzt man das isolierte Cyclobutanon **9**, so zersetzt es sich bei  $130\text{--}150^\circ\text{C}$  nach mehreren Stunden; der Heterocyclus **8** wird dabei nicht gebildet. Die Verbindungen **8** und **9** müssen daher aus einer gemeinsamen Vorstufe entstehen. Ein denkbarer Reaktionsmechanismus ist in Gl. 5 wiedergegeben.

Demnach könnte sich zunächst die zwitterionische Zwischenstufe **A** ausbilden, wie sie bei nicht-konzertiert verlaufenden [2 + 2]-Cycloadditionen von Ketenen diskutiert wird. Aus **A** kann entweder unter C-C-Verknüpfung das Cyclobutanon-Derivat **9** oder unter C-S-Bindungsbildung das Sulfonium-Ylid **B** entstehen. Der-





über die Ketene **1** die Carben-Einheit  $C(OR)SiR'_3$  mit ihrer interessanten Substituenten-Kombination in organische Verbindungen einzubauen und damit für organisch-präparative Anwendungen nutzbar zu machen. Die "direkte" Übertragung von Silylcarben-Liganden auf organische Substrate gelingt nur in Ausnahmefällen (Gl. 2). Gegenüber bisher bekannten Silylketenen weist **1** eine deutlich gesteigerte Reaktivität in [2 + 2]-Cycloadditionen auf. Wie bereits aufgrund der geringeren Hydrolyse-Empfindlichkeit und der höheren thermischen Stabilität [2] zu vermuten, ist das entsprechende Alkylthio-substituierte Keten gegenüber Doppelbindungen weitaus unreaktiver als **1**. Zudem zeigt **2** ein für Ketene untypisches Reaktionsverhalten. Obwohl es für präparative Anwendungen am besten nur in situ erzeugt wird, verlaufen Umsetzungen von **1** eindeutiger und mit wesentlich höheren Ausbeuten. Sieht man von der Notwendigkeit eines Laborautoklaven ab, ist der präparative Aufwand bei Reaktionen mit **1** gering und beschränkt sich im wesentlichen auf die Darstellung der Carben-Komplexe  $(CO)_5MC(OR)SiR'_3$ .

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit Ausnahme der Isolierung der luftstabilen organischen Produkte wurden in einer Atmosphäre von trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff durchgeführt; alle Lösungsmittel waren nach üblichen Verfahren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das eingesetzte Kohlenmonoxid wurde mit Hilfe eines Klein-Absorbers (Oxisorb F der Fa. Messer-Griesheim) getrocknet. Verwendete Geräte: IR-Spektrometer 283 der Fa. Perkin-Elmer ( $CaF_2$ -Lösungsmittelküvetten, 0,1 mm Schichtdicke;  $^1H$ -NMR-Spektren: Varian T60 (60 MHz), JEOL FX 90 Q (90 MHz), Bruker WM 400 (400 MHz) und Bruker AC 200 (200 MHz);  $^{13}C$ -NMR-Spektren: JEOL FX 90Q (22,49 MHz), Bruker WM 400 (100 MHz) und Bruker AC 200 (50 MHz) unter teilweiser Anwendung der DEPT-Technik (distortionless enhancement by polarization transfer) (Signale der Phenyl-Protonen und -Kohlenstoffatome sind bei den im folgenden angegebenen Spektren nicht berücksichtigt; sie erscheinen im üblichen Bereich); Massenspektrometer Varian MAT-SM-CH7 (70 eV).

#### *Umsetzung von $(CO)_5WC(OEt)SiR_3$ (**4**) mit Ethylvinylether und CO*

(a) **4a**: Eine Lösung von 0,22 g (0,34 mmol) **4a** [13] in 100 ml Diethylether wird mit 5 ml frisch destilliertem Ethylvinylether versetzt, dann in einem 250 ml Laborautoklaven unter 50 atm CO-Druck 2 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1–2 h auf 80–100 °C erhitzt. Nach Entfernen der Reaktionslösung aus dem Autoklaven wird sie im Hochvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der zähe, blaßgelbe Rückstand wird in Petrolether/Ether (20/1) aufgenommen und an Kieselgel (Woelm 0,063–0,200 mm) chromatographiert (Säule 50 × 1,4 cm). Es wird so lange mit Petrolether/Ether (20/1) eluiert, bis  $W(CO)_6$  als 1. Zone und ein Gemisch aus **5a''** und **6a** als 2. Zone die Säule verlassen haben (Detektion durch UV-Festwellendetektor bei 254 nm). Dann wird **5a'** mit Petrolether/Ether (5/1) eluiert. Nach Einengen am Hochvak. und Kristallisation aus Petrolether/Ether (1/1) bei –30 °C erhält man aus dieser Zone 69 mg (44%) **5a'** in Form farbloser Kristalle, Fp. 119 °C. Das in der 2. Zone enthaltene Produktgemisch (11 mg, farbloses Öl) konnte weder durch präparative Dünnschichtchromatographie (Woelm, Kieselgel 60, Schichtdicke 0,5 mm) noch durch HPLC (Merck, Li Chromosorb Si 60,5 µm, Säule 250 × 4 mm) aufgetrennt werden. Die spektroskopischen Daten von

**5a''** wurden durch Substraktion der Signale von unabhängig hergestelltem **6a** (s.u.) aus den Spektren des Substanzgemisches ermittelt.

**5a'**: Gef.: C, 75.32; H, 6.99.  $C_{26}H_{28}O_3Si$  (416.6) ber.: C, 74.94; H, 6.72%. IR(Et<sub>2</sub>O)  $\nu(CO)$  1767  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) Ringprotonen (ABX-System):  $\delta A$  2.08,  $\delta B$  2.19,  $\delta X$  4.21 (je 1 H),  $J_{AB}$  17.3,  $J_{AX}$  ( $J_{trans}$ ) 6.8,  $J_{BX}$  ( $J_{cis}$ ) 8.5; OEt an CH (ABX<sub>3</sub>-System):  $\delta AB$  2.93 (2 H),  $\delta X_3$  0.73 (3 H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.0,  $J_{AB}$  8.7; OEt an CSiPh<sub>3</sub> (ABX<sub>3</sub>-System):  $\delta A$  3.81 (1 H),  $\delta B$  3.36 (1 H),  $\delta X_3$  1.04 (3 H),  $J_{AX} = J_{BX} = 7.0$ ,  $J_{AB}$  8.8 Hz. <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  202.44 (s, CO), 101.13 (s, CSiPh<sub>3</sub>), 69.67 (d, Ring CH), 68.18 (t, OCH<sub>2</sub>), 63.13 (t, OCH<sub>2</sub>), 45.83 (t, Ring CH<sub>2</sub>), 15.91 (q, CH<sub>3</sub>), 14.65 (q, CH<sub>3</sub>). Massenspektrum (70 eV)  $m/e$  416 (1.5, M), 387 (29, M - Et), 374 (11, M - H<sub>2</sub>CCO), 371 (1, M - OEt), 359 (2, M - COEt), 344 (28, Ph<sub>3</sub>Si(EtO)CCO), 339 (3, M - Ph), 316 (2, Ph<sub>3</sub>Si(HO)CCO), 304 (7, Ph<sub>3</sub>SiOEt), 287 (18, Ph<sub>3</sub>SiCO), 259 (100, SiPh<sub>3</sub>), 227 (26, Ph<sub>2</sub>SiOEt), 199 (15, Ph<sub>2</sub>SiOH), 182 (9, Ph<sub>2</sub>Si), 150 (14, Ph<sub>2</sub>SiOEt). **5a''**: IR(Et<sub>2</sub>O)  $\nu(CO)$  1764  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) Ringprotonen (ABX-System):  $\delta A$  2.03,  $\delta B$  2.36,  $\delta X$  4.40 (je 1 H),  $J_{AB}$  17.9,  $J_{AX}$  ( $J_{cis}$ ) 6.2,  $J_{BX}$  ( $J_{trans}$ ) 2.5; OEt an CH (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta A$  von Signal von **6a** überdeckt,  $\delta B$  3.27 (1 H),  $\delta X_3$  1.09;  $J_{AX} = J_{BX}$  7.2,  $J_{AB}$  9.1; OEt an CSiPh<sub>3</sub> (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta A$  4.52 (1 H),  $\delta B$  4.32 (1 H),  $\delta X_3$  1.20 (3 H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.0,  $J_{AB}$  9.0. <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  205.80 (s, CO), 96.09 (s, CSiPh<sub>3</sub>), 73.07 (d, Ring CH), 67.13 (t, OCH<sub>2</sub>), 65.78 (t, OCH<sub>2</sub>), 49.25 (t, Ring CH<sub>2</sub>), 16.35 (q, CH<sub>3</sub>), 15.47 (q, CH<sub>3</sub>).

(b) **4b**: 0.30 g (0.52 mmol) **4b** [13] werden wie bei (a) mit 5 ml Ethylvinylether umgesetzt. Die Chromatographie wird bei -20 °C unter N<sub>2</sub> durchgeführt: 1. Zone: W(CO)<sub>6</sub>, 2. Zone: **5b''** und **6b** (18 mg farbloses Öl), 3. Zone: **5b'**, Ausb. 55 mg (30%), Fp. 50 °C.

**5b'**: Gef.: C, 70.82; H, 7.65.  $C_{21}H_{26}O_3Si$  (354.5) ber.: C, 71.15; H, 7.39%. IR(Et<sub>2</sub>O)  $\nu(CO)$  1767  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) Ringprotonen (ABX-System):  $\delta A$  2.06,  $\delta B$  2.28,  $\delta X$  4.29 (je 1 H),  $J_{AB}$  17.1,  $J_{AX}$  ( $J_{trans}$ ) 6.6,  $J_{BX}$  ( $J_{cis}$ ) 8.1; OEt an CH (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta AB$  3.04 (2 H),  $\delta X_3$  1.01 (3 H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.0,  $J_{AB}$  8.8; OEt an CSiPh<sub>2</sub>Me (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta A$  3.86 (1 H),  $\delta B$  3.45 (1 H),  $\delta X_3$  1.17 (3 H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.0,  $J_{AB}$  8.6;  $\delta$  (SiMe) 1.02 (s, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  202.45 (s, CO), 99.56 (s, CSiR<sub>3</sub>), 69.98 (d, Ring CH), 65.76 (t, OCH<sub>2</sub>), 63.11 (t, OCH<sub>2</sub>), 45.32 (t, Ring CH<sub>2</sub>), 15.88 (q, CCH<sub>3</sub>), 14.93 (q, CCH<sub>3</sub>), -4.18 (q, SiCH<sub>3</sub>). Massenspektrum (70 eV)  $m/e$  325 (16, M - Et), 312 (12, M - H<sub>2</sub>CCO), 309 (1, M - OEt), 297 (3, M - COEt), 354 (0.5, M), 282 (22, MePh<sub>2</sub>Si(EtO)CCO), 277 (1, M - Ph), 254 (2, MePh<sub>2</sub>Si(HO)CCO), 242 (2, MePh<sub>2</sub>SiOEt), 227 (30, Ph<sub>2</sub>SiOEt), 225 (17, MePh<sub>2</sub>SiCO), 199 (20, Ph<sub>2</sub>SiOH), 197 (100, Ph<sub>2</sub>MeSi), 182 (3, Ph<sub>2</sub>Si), 165 (20, MePhSiOEt), 150 (1, PhSiOEt).

**5b''**: IR(Et<sub>2</sub>O)  $\nu(CO)$  1764  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) Ringprotonen (ABX-System):  $\delta A$  2.13,  $\delta B$  2.44,  $\delta X$  4.34 (je 1 H),  $J_{AB}$  17.8,  $J_{AX}$  ( $J_{cis}$ ) 6.1,  $J_{BX}$  ( $J_{trans}$ ) 2.6; OEt an CH (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta A$  von Signal von **6b** überdeckt,  $\delta B$  3.33 (1 H),  $\delta X_3$  1.14 (3 H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.0,  $J_{AB}$  8.9; OEt an CSiR<sub>3</sub> (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta A$  4.49 (1 H),  $\delta B$  4.27 (1 H),  $\delta X_3$  1.23 (3 H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.0,  $J_{AB}$  9.0;  $\delta$  (SiMe) 1.15 (s, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta$  205.42 (s, CO), 92.25 (s, CSiR<sub>3</sub>), 73.39 (d, Ring CH), 65.92 (t, OCH<sub>2</sub>), 65.85 (t, OCH<sub>2</sub>), 48.98 (t, Ring CH<sub>2</sub>), 15.99 (q, CCH<sub>3</sub>), 15.54 (q, CCH<sub>3</sub>), -4.44 (q, SiCH<sub>3</sub>).

#### Röntgenstrukturanalyse von **5a'**

Zellkonstanten: Monoklin,  $a$  1674.0(5),  $b$  917.0(4),  $c$  1694.7(6) pm,  $\beta$  117.74(2),

$V$   $2303 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/a$  ( $Z = 4$ ),  $d(\text{ber.})$  1.20 g/cm<sup>3</sup>. Datensammlung (Syntex  $P2_1$  Diffraktometer): Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  71.069 pm, Graphit-Monochromator);  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 0.9^\circ$ ; 3311 unabhängige Reflexe ( $2^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$ ). Lorentz- und Polarisations-Korrektur. Strukturlösung durch direkte Methoden (MULTAN, Syntex XTL). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturparametern für alle Nicht-Wasserstoffatome. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, teilweise nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert.  $R = 0.065$  und  $R_w = 0.059$  für 2661 Strukturfaktoren ( $1/w = \sigma^2 + 0.0001 \cdot F_o^2$ ;  $F_o \geq 2\sigma(F_o)$ ).

#### Darstellung der 1,2-Diethoxy-1-silylcyclopropane 6

Eine Lösung von 0.3–0.5 mmol  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$  (**4a**:  $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3$ , **4b**:  $\text{SiR}_3 = \text{SiMePh}_2$ , **4c**:  $\text{SiR}_3 = \text{SiMe}_2\text{Ph}$ ) in 10 ml Ethylvinylether wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die rote Farbe des Carben-Komplexes langsam verblaßt. Anschließend werden im Hochvak. alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der rotbraune, ölige Rückstand wird an Kieselgel (Säule  $50 \times 1.4$  cm) mit Petroether/Ether (20/1) chromatographiert (**6a** bei 20, **6b** bei 0, **6c** bei  $-30^\circ\text{C}$ ). Zunächst wird  $\text{W}(\text{CO})_6$  eluiert, dann eine rotbraune Zone, die  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  und unumgesetztes **4** enthält. Aus der nachfolgenden, farblosen Zone erhält man nach Einengen am Hochvak. und Ausfällen bei  $-30^\circ\text{C}$  aus Petroether/Ether (10/1) **6a** und **6b** als farblose Kristalle, **6c** als farbloses Öl.

**6a**: Ausb. 45% (gleiche Ausbeuten werden auch bei Verwendung des entsprechenden Cr- oder Mo-Komplexes erhalten), Fp.  $69^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 77.56; H, 7.50.  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$  (388.6) ber.: C, 77.27; H, 7.26%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) Ringprotonen (AMX-System)  $\delta\text{A}$  1.02,  $\delta\text{M}$  1.37,  $\delta\text{X}$  3.42 (je 1 H),  $J_{\text{AM}} = J_{\text{AX}}$  7.0,  $J_{\text{MX}}$  4.3; OEt (ABX<sub>3</sub>-Systeme)  $\delta\text{A}'$  3.84 (1H),  $\delta\text{B}'$  3.70 (1H),  $\delta\text{X}'_3$  1.26 (3 H),  $J_{\text{A}'\text{X}'} = J_{\text{B}'\text{X}'}$  7.1,  $J_{\text{A}'\text{B}'}$  8.9;  $\delta\text{A}''\text{B}''$  3.58 (2 H),  $\delta\text{X}''_3$  1.07 (3 H),  $J_{\text{A}''\text{X}''} = J_{\text{B}''\text{X}''}$  7.0,  $J_{\text{A}''\text{B}''}$  8.9.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  65.62 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 65.12 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 59.03 (d, Ring CH), 53.77 (s, Ring C-SiR<sub>3</sub>), 14.88 (q,  $\text{CH}_3$ ), 14.75 (t, Ring  $\text{CH}_2$ ), 14.51 (q,  $\text{CH}_3$ ). Massenspektrum (70 eV)  $m/e$  388 (2, M), 359 (27, M-Et), 331 (1, M-COEt), 315 (1, M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OEt), 311 (1, M-Ph), 287 (1,  $\text{Ph}_3\text{SiCO}$ ), 285 (1,  $\text{Ph}_3\text{SiCCH}_2$ ), 259 (100,  $\text{Ph}_3\text{Si}$ ), 227 (17,  $\text{Ph}_2\text{SiOEt}$ ), 199 (3,  $\text{Ph}_2\text{SiOH}$ ), 183 (12,  $\text{Ph}_2\text{SiH}$ ), 182 (5,  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ).

**6b**: Ausb. 38%, Fp.  $36^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 74.01; H, 8.40.  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$  (326.5) ber.: C, 73.57; H, 8.03%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) Ringprotonen (AMX-System)  $\delta\text{A}$  0.82,  $\delta\text{M}$  1.22,  $\delta\text{X}$  3.20 (je 1 H),  $J_{\text{AM}} = J_{\text{AX}}$  7.1,  $J_{\text{MX}}$  4.3; OEt (ABX<sub>3</sub>-Systeme)  $\delta\text{A}'$  3.76 (1 H),  $\delta\text{B}'$  3.58 (1 H),  $\delta\text{X}'_3$  1.22 (3 H),  $J_{\text{A}'\text{X}'} = J_{\text{B}'\text{X}'}$  7.0,  $J_{\text{A}'\text{B}'}$  9.0;  $\delta\text{A}''\text{B}''$  3.50,  $\delta\text{X}''_3$  1.08,  $J_{\text{A}''\text{X}''} = J_{\text{B}''\text{X}''}$  7.0,  $J_{\text{A}''\text{B}''}$  9.0;  $\delta(\text{SiCH}_3)$  0.59 (s, 3 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  66.70 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 65.97 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 60.10 (d, Ring CH), 55.26 (s, Ring C-SiR<sub>3</sub>), 16.03 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 16.59 (t, Ring  $\text{CH}_2$ ), 16.58 (q,  $\text{CCH}_3$ ), -4.41 (q,  $\text{SiCH}_3$ ). Massenspektrum (70 eV)  $m/e$  326 (2, M), 297 (30, M-Et), 269 (1, M-COEt), 253 (3, M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OEt), 249 (2, M-Ph), 227 (1,  $\text{Ph}_2\text{SiOEt}$ ), 225 (1,  $\text{Ph}_2\text{MeSiCO}$ ), 223 (1,  $\text{Ph}_2\text{MeSiCCH}_2$ ), 197 (100,  $\text{Ph}_2\text{MeSi}$ ), 183 (3,  $\text{Ph}_2\text{SiH}$ ), 182 (2,  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 165 (27,  $\text{MePhSiOEt}$ ), 121 (8,  $\text{MePhSiH}$ ).

**6c**: Ausb. 34%. Gef.: C, 67.35; H, 9.03.  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$  (264.4) ber.: C, 68.14; H, 9.13%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) Ringprotonen (AMX-System)  $\delta\text{A}$  0.69,  $\delta\text{M}$  1.11,  $\delta\text{X}$  3.11 (je 1 H),  $J_{\text{AM}} = J_{\text{AX}}$  7.2,  $J_{\text{MX}}$  4.3; OEt (ABX<sub>3</sub>-Systeme)  $\delta\text{A}'$  3.71 (1 H),  $\delta\text{B}'$  3.55 (1 H),  $\delta\text{X}'_3$  1.22 (3 H),  $J_{\text{A}'\text{X}'} = J_{\text{B}'\text{X}'}$  7.0,  $J_{\text{A}'\text{B}'}$  9.0;  $\delta\text{A}''\text{B}''$  3.50 (2 H),  $\delta\text{X}''_3$  1.13(3H),

$J_{A''X''} = J_{B''X''}$  6.9,  $J_{A''B''}$  9.0;  $\delta(\text{SiCH}_3)$  0.33 (s, 3 H), 0.32 (s, 3 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  66.65 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 65.69 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 59.99 (d, Ring CH), 55.90 (s, Ring C-SiR<sub>3</sub>), 16.08 (q,  $\text{CCH}_3$ ), 15.29 (t, Ring  $\text{CH}_2$ ), 15.34 (q,  $\text{CCH}_3$ ), -3.90 (q,  $\text{SiCH}_3$ ), -3.95 (q,  $\text{SiCH}_3$ ).

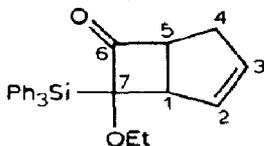
#### Röntgenstrukturanalyse von **6a**

Zellkonstanten: Monoklin,  $a$  2009.0(6),  $b$  1723.3(4),  $c$  1512.3(4) pm,  $\beta = 123.70(2)^\circ$ ,  $V$  4356(2) · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup> (-130 °C), Raumgruppe  $C2/c$  ( $Z = 8$ ),  $d$  (ber.) = 1.18 g/cm<sup>3</sup>. Datensammlung bei -130 °C (Rigaku AFC5R Diffraktometer, 12 kW Drehanoden-Generator): Cu- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  154.18 pm, Graphit-Monochromator),  $\omega$ -scan; 2429 unabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 100^\circ$ ). Lorentz- und Polarisations-Korrektur. Strukturlösung durch direkte Methoden (MITHRIL und DIRDIF, TEXSAN crystallographic software package). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturparametern für alle Nicht-Wasserstoffatome. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert.  $R = 0.051$  und  $R_w = 0.059$  für 1420 beobachtete Reflexe ( $I \geq 3\sigma(I)$ ;  $w = 4 F_o^2/\sigma^2 (F_o^2)$ ).

#### Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit Cyclopentadien und CO

Zu einer Lösung von 1.75 mmol  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) [13] in 100 ml Diethylether gibt man 10 ml frisch monomerisiertes Cyclopentadien. Durchführung der Reaktion und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei der Umsetzung mit Ethylvinylether. Beim Chromatographieren wird zunächst  $\text{M}(\text{CO})_6$  als 1. Zone und **9''** als 2. Zone mit Petrolether/Ether (20/1) eluiert, dann **9'** mit Petrolether/Ether (5/1). Einengen der 2. und 3. Fraktion und Kristallisation bei -30 °C (Petrolether/Ether 1/1 bei **9'** und 10/1 bei **9''**) liefert **9'** und **9''** als farblose Kristalle.

**9'**: Ausb. 419 mg (58%), Fp. 142 °C. Gef.: C, 78.91; H, 6.49.  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$  (410.6) ber.: C, 78.98; H, 6.36%. IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ )  $\nu(\text{CO})$  1763  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.62 (m, 1H,  $\text{C}^2\text{-H}$ ), 5.01 (m, 1H,  $\text{C}^3\text{-H}$ ), 3.65 (m, 2H,  $\text{C}^1\text{-H}$  und  $\text{C}^5\text{-H}$ ), 1.97 (m, 2H,  $\text{C}^4\text{-H}$ );



OEt ( $\text{ABX}_3$ -System)  $\delta_{\text{AB}}$  3.55(2H),  $\delta_{\text{X}_3}$  1.08 (3H),  $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}}$  6.9,  $J_{\text{AB}}$  wegen Signalüberlagerungen nicht zu ermitteln (in  $\text{CDCl}_3$ : 8.2 Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  212.35 (s,  $\text{C}^6$ ), 135.09 (d,  $\text{C}^2$ ), 129.64 (d,  $\text{C}^3$ ), 99.32 (s,  $\text{C}^7$ ), 62.63 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 60.70 (d,  $\text{C}^1$ ), 47.96 (d,  $\text{C}^5$ ), 34.03 (t,  $\text{C}^4$ ), 15.85 (q,  $\text{CH}_3$ ). Massenspektrum (70 eV)  $m/e$  410 (10,  $M$ ), 381 (1,  $M - \text{Et}$ ), 353 (2,  $M - \text{COEt}$ ), 344 (21,  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{CCO}$ ), 333 (1,  $M - \text{Ph}$ ), 316 (1,  $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{HO})\text{CCO}$ ), 304 (4,  $\text{Ph}_3\text{SiOEt}$ ), 303 (6,  $\text{Ph}_3\text{SiCO}_2$ ), 287 (18,  $\text{Ph}_3\text{SiCO}$ ), 259 (100,  $\text{Ph}_3\text{Si}$ ), 227 (8,  $\text{Ph}_2\text{SiOEt}$ ), 199 (8,  $\text{Ph}_2\text{SiOH}$ ), 182 (6,  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 150 (4,  $\text{PhSiOEt}$ ).

**9''**: Ausb. 72 mg (10%), Fp. 139 °C. Gef.: C, 79.43; H, 6.65;  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$  (410.6) ber.: C, 78.98; H, 6.36%. IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ )  $\nu(\text{CO})$  1764  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  5.99 (m, 1H,  $\text{C}^2\text{-H}$ ), 5.22 (m, 1H,  $\text{C}^3\text{-H}$ ), 3.94 (m, 1H,  $\text{C}^1\text{-H}$ ), 2.46 (m, 1H,  $\text{C}^5\text{-H}$ ), 2.60 (m) und 1.99 (m) (je 1H,  $\text{C}^4\text{-H}$ ); OEt ( $\text{ABX}_3$ -System)  $\delta_{\text{A}}$  4.35 (1H),  $\delta_{\text{B}}$  3.90 (1H),  $\delta_{\text{X}_3}$  1.11 (3H),  $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}}$  7.0,  $J_{\text{AB}}$  9.1.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  209.42 (s,  $\text{C}^6$ ), 134.10 (d,  $\text{C}^2$ ),

130.36 (d,  $C^1$ ), 97.84 (s,  $C^7$ ), 65.66 (t,  $OCH_2$ ), 54.86 (d,  $C^1$ ), 50.10 (d,  $C^5$ ), 35.09 (t,  $C^4$ ), 16.18 (q,  $CH_3$ ). Massenspektrum (70 eV)  $m/e$  410 (23,  $M$ ), 381 (1,  $M - Et$ ), 353 (2,  $M - COEt$ ), 344 (21  $Ph_3Si(EtO)CCO$ ), 333 (1,  $M - Ph$ ), 316 (1,  $Ph_3Si(HO)CCO$ ), 304 (9,  $Ph_3SiOEt$ ), 303 (18,  $Ph_3SiCO_2$ ), 287 (15,  $Ph_3SiCO$ ), 259 (100,  $SiPh_3$ ), 227 (12,  $Ph_2SiOEt$ ), 199 (10,  $Ph_2SiOH$ ), 182 (8,  $Ph_2Si$ ), 150 (5,  $PhSiOEt$ ).

#### Umsetzung von $Ph_3Si(EtS)C=C=O$ (2) mit 2,3-Dihydrofuran

Eine Lösung von 0.25 g (0.70 mmol) **2** [2] in 50 ml frisch destilliertem 2,3-Dihydrofuran wird in einem Laborautoklaven 2–3 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch am Hochvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Enthält das farblose, ölige Reaktionsgemisch nur **8** als carbonylhaltiges Produkt (IR-Kontrolle!), wird mit Petrolether/Ether (1/1) aufgenommen und zur Abtrennung von Polymeren mehrmals bei –20 °C über Kieselgel (Säule 50 × 1.4 cm) chromatographiert. Ausb. **8**: 40 mg (14%).

Reaktionsgemische, die **8** und **9** enthalten, werden analog aufgearbeitet. **8** und **9** sind in einer einzigen Zone enthalten und können anschließend durch präparative Dünnschichtchromatographie (20 × 20 cm Platten der Fa. Woelm, Kieselgel 60, UV<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.5 mm) mit Petrolether/Ether (2/1) getrennt werden. Die schneller wandernde Zone enthält **8**, das sich aber während der Dünnschichtchromatographie teilweise zersetzt. Aus der zweiten Zone kann **9** bei –30 °C isoliert werden. Ausb. 16 mg (5%).

**8**: IR ( $Et_2O$ )  $\nu(CO)$  1717  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ) Isomeres I:  $\delta$  5.14 (d, 1H, S-CH-O;  $J_{HCCH}$  5.9), 4.26 (d, 1H, CH-SiPh<sub>3</sub>,  $J_{HCCH}$  0.8); Isomeres II:  $\delta$  5.62 (d, 1H, S-CH-O,  $J_{HCCH}$  6.8), 4.10 (s, 1H, CH-SiPh<sub>3</sub>); die eindeutige Zuordnung der übrigen Signale im Bereich 0.8 bis 3.7 ppm ist wegen starker Signal-Überlagerungen nicht möglich.  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ) Isomer I:  $\delta$  213.12 (s, CO), 85.52 (d, S-CHO), 67.24 (t,  $OCH_2$ ), 55.75 (d, CCH), 42.31 (d, CHSiPh<sub>3</sub>), 30.07 (t,  $CCH_2$ ); Isomer II:  $\delta$  212.52 (s, CO), 86.21 (d, S-CH-O), 66.68 (t,  $OCH_2$ ), 55.53 (d, CH), 42.68 (d, CSiPh<sub>3</sub>), 30.15 (t,  $CCH_2$ ). Massenspektrum (70 eV, Isomerengemisch)  $m/e$  402 (2.4,  $M$ ), 324 (4,  $M - C_6H_6$ ), 259 (100,  $SiPh_3$ ), 181 (20,  $Ph_2Si$ ).

**9**: IR ( $Et_2O$ )  $\nu(CO)$  1767  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ) Isomeres I:  $\delta$  4.84 (d, 1H, OCH,  $J_{HCCH}$  6.5), 3.46 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 3.15 (m, 1H, CCH), 1.33 (m, 2H,  $CCH_2$ ); SEt (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta_{AB}$  2.36 (2H),  $\delta_{X_3}$  0.93 (3H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.4,  $J_{AB}$  10.5. Isomeres II:  $\delta$  5.08 (d, 1H, OCH,  $J_{HCCH}$  5.9), 3.82 (m, 2H,  $OCH_2$ ), 2.48 (m, 1H, CCH), 1.82 (m, 2H,  $CCH_2$ ); SEt (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta_{AB}$  2.97 (2H),  $\delta_{X_3}$  0.98 (3H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.3,  $J_{AB}$  10.2.  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ) Isomeres I:  $\delta$  207.08 (s, CO), 82.51 (d, OCH), 72.24 (t,  $OCH_2$ ), 65.84 (s, CSiPh<sub>3</sub>), 63.90 (d, CCH), 27.12 (t,  $CCH_2$ ), 25.45 (SCH<sub>2</sub>), 13.76 (q,  $CH_3$ ); Isomeres II:  $\delta$  213.20 (s, CO), 85.46 (d, OCH), 67.24 (t,  $OCH_2$ ), 63.51 (s, CSiPh<sub>3</sub>), 55.74 (d, CCH), 29.95 (t,  $CCH_2$ ), 27.02 (t, SCH<sub>2</sub>), 15.38 (q,  $CH_3$ ). Massenspektrum (70 eV, Isomerengemisch)  $m/e$  430 (1,  $M$ ), 402 (3,  $M - C_2H_4$ ), 401 (1,  $M - Et$ ), 360 (66,  $Ph_3Si(EtS)CCO$ ), 332 (R,  $Ph_3Si(HS)CCO$ ), 331 (7,  $Ph_3Si(S)CCO$ ), 303 (4,  $Ph_3SiCS$ ), 300 (2,  $Ph_3SiCHCO$ ), 299 (2,  $Ph_3SiCCO$ ), 259 (100,  $Ph_3Si$ ), 181 (36,  $Ph_2Si$ ).

#### Thermolyse von **1a**

Keten **1a** wird nach der in Ref. 2 gegebenen Vorschrift aus 0.20 g (0.31 mmol)  $(CO)_5WC(OEt)SiPh_3$  in einem Laborautoklaven erzeugt. Die Diethylether-Lösung

wird im Autoklaven belassen und dort 1 h auf 80–100 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Autoklaven wird die Reaktionslösung entnommen. Durch analytische Dünnschichtchromatographie läßt sich im Vergleich mit authentischen Proben nur  $W(CO)_6$  und  $Ph_3SiOH$  nachweisen. Zur quantitativen Trennung wird das Reaktionsgemisch im Hochvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der farblose, pulverige Rückstand wird in Petrolether/Ether (3/1) aufgenommen und an Kieselgel (Säule 50 × 1.4 cm) chromatographiert. Ausb. 82 mg  $Ph_3SiOH$  (96%). Analoge Ergebnisse erhält man bei Verwendung von Pentan als Lösungsmittel bei der Ketten-Darstellung.

*Umsetzung von  $(CO)_5MC(OEt)SiPh_3$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) mit Benziminen und CO*

(a) mit *N*-Methylbenzimin. Zu 0.61 mmol  $(CO)_5MC(OEt)SiPh_3$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) [13] in 100 ml Diethylether gibt man 120 mg (0.90 mmol) *N*-Methylbenzimin. Durchführung der Reaktion erfolgt wie bei der Umsetzung mit Ethylvinylether. Die klare Reaktionslösung wird am Hochvak. zur Trockene eingeeengt. Zur Trennung der Isomeren  $10a'$  und  $10a''$  wird der farblose, pulverige Rückstand in Petrolether/Ether (10/1) aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 50 × 1.4 cm). Nach Elution von  $M(CO)_6$  wird  $Ph_3SiOH$  (8 mg, 5%) mit Petrolether/Ether (5/1) und anschließend  $10a''$  und  $10a'$  mit Petrolether/Ether (3/1) eluiert. Umkristallisation bei –30 °C aus Petrolether/Ether ( $10a'$ : 1/1;  $10a''$  5/1) gibt  $10a'$  und  $10a''$  als farblose Kristalle.

$10a'$ : Ausb. 210 mg (74%), Fp. 148 °C. Gef.: C, 77.71; H, 6.53; N, 2.94.  $C_{30}H_{29}O_2NSi$  (463.7) ber.: C, 77.77; H, 6.30; N, 3.02%. IR( $Et_2O$ )  $\nu(CO)$  1752  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  4.69 (s, 1H, CH), 2.15 (s, 3H,  $NCH_3$ ), OEt (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta$ A 4.07 (1H),  $\delta$ B 3.42 (1H),  $\delta X_3$  0.75 (3H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.0,  $J_{AB}$  8.9.  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  168.16 (s, CO), 92.24 (s,  $CSiPh_3$ ), 66.45 (t,  $CH_2$ ), 65.01 (d, CH), 26.46 (q,  $NCH_3$ ), 15.57 (q,  $CCH_3$ ). Massenspektrum (70 eV)  $m/e$  464 (3,  $M$ ), 434 (1,  $M - Et$ ), 406 (7,  $M - MeNCO$ ), 344 (46,  $Ph_3Si(EtO)CCO$ ), 386 (1,  $M - Ph$ ), 316 (1,  $Ph_3Si(HO)CCO$ ), 287 (35,  $Ph_3SiCO$ ), 259 (100,  $Ph_3Si$ ), 227 (3,  $Ph_2SiOEt$ ), 199 (2,  $Ph_2SiOH$ ), 182 (5,  $Ph_2Si$ ), 150 (1,  $PhSiOEt$ ).

$10a''$ : Ausb. 45 mg (16%), Fp. 142 °C. Gef.: C, 77.32; H, 6.34; N, 2.89.  $C_{30}H_{29}O_2NSi$  (463.7) ber.: C, 77.77; H, 6.30; N, 3.02%. IR( $Et_2O$ )  $\nu(CO)$  1750  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  4.64 (s, 1H, CH), 2.53 (s, 3H,  $NCH_3$ ), OEt (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta$ A 4.04 (1H),  $\delta$ B 3.70 (1H),  $\delta X_3$  1.23 (3H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.0,  $J_{AB}$  8.9.  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  168.78 (s, CO), 94.50 (s,  $CSiPh_3$ ), 61.96 (t,  $CH_2$ ), 65.34 (d, CH), 26.60 (q,  $NCH_3$ ), 15.66 (q,  $CCH_3$ ).

(b) mit *N*-Phenylbenzimin. 0.70 mmol  $(CO)_5MC(OEt)SiPh_3$  und 181 mg (1.00 mmol) *N*-Phenylbenzimin werden wie bei (a) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 174 mg (90%)  $Ph_3SiOH$  und 18 mg (5%)  $10b'/10b''$ . Letztere wurden nur spektroskopisch identifiziert.

$10b'$ : IR( $Et_2O$ )  $\nu(CO)$  1746  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  5.32 (s, 1H, CH), OEt (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta$ A 4.11 (1H),  $\delta$ B 3.29 (1H),  $\delta X_3$  0.73 (3H),  $J_{AX} = J_{BX}$  7.0,  $J_{AB}$  9.0.  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  166.20 (s, CO), 90.55 (s,  $CSiPh_3$ ), 66.60 (t,  $CH_2$ ), 63.05 (d, CH), 15.45 (q,  $CH_3$ ).

$10b''$ : IR( $Et_2O$ )  $\nu(CO)$  1746  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  5.26 (s, 1H, CH), OEt (ABX<sub>3</sub>-System)  $\delta$ A 3.98 (1H),  $\delta$ B 3.61 (1H),  $\delta X_3$  1.24 (3H),  $J_{AX} = J_{BX}$  6.9,  $J_{AB}$  8.9.  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  166.60 (s, CO), 93.43 (s,  $CSiPh_3$ ), 65.84 (d, CH), 62.14 (t,  $CH_2$ ), 15.57 (q,  $CH_3$ ).

## Dank

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden, der Molecular Structure Corp. für die Strukturbestimmung von **6a** und Frau Elke Walther für ihre Mithilfe bei präparativen Arbeiten.

## Literatur

- 1 U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 215.
- 2 U. Schubert, J. Kron und H. Hörnig, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 243.
- 3 U. Schubert und H. Hörnig, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 307.
- 4 L. Ghosez und M.J. O'Donnell in *Organic Chemistry*, Vol. 35-II, Academic Press, New York 1977, S. 79.
- 5 H. Hesse, H. Meier und B. Zeeh in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- 6 s.a. S. Sternhell, *Quart. Rev.*, (1969) 249; H. Weitkamp und F. Korte, *Tetrahedron Suppl.*, 7 (1966) 75; I. Flemming und D.H. Williams, *Tetrahedron*, 23 (1967) 2747; B. Brailon, *J. Mol. Spectrosc.*, 27 (1968) 313; L.H. Sutcliffe und S.M. Walker, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 1555; M. Rey, S.M. Roberts, A.S. Dreiding, A. Roussel, H. Vanlierde, S. Toppet und L. Ghosez, *Helv. Chim. Acta*, 65 (1982) 703.
- 7 D. Belluš und B. Ernst, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 797.
- 8 E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3966.
- 9 J.D. Graham und M.T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2249.
- 10 W.T. Brady und R.A. Owens, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1553.
- 11 R.A. Ruden, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3607; G.S. Zaitseva, Yu.I. Baukov, V.V. Mal'tsev und I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 44 (1974) 1415; W.T. Brady und K. Saidi, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 727.
- 12 Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. XI/2, Thieme-Verlag, Stuttgart 1985.
- 13 E.O. Fischer, H. Hoffelder, P. Friedrich, F.R. Kreißl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467.