

Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)amino-substituierten Chlorsilanen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Me}_{2-n}\text{Ph}_n\text{SiCl}$ ($n = 0, 1, 2$) mit Lithium—Darstellung von Bis(trimethylsilyl)amino-substituierten Silyllithiumverbindungen und Disilanen

Ildikó Rietz^a, Eckhard Popowski^{a,*}, Helmut Reinke^a, Manfred Michalik^b

^a *Fachbereich Chemie der Universität Rostock, Buchbinderstraße 9, D-18051, Rostock, Germany*

^b *Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock, Buchbinderstr. 5–6, D-18055, Rostock, Germany*

Received 25 August 1997; received in revised form 10 November 1997

Abstract

The bis(trimethylsilyl)amino-substituted chlorosilanes $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Me}_{2-n}\text{Ph}_n\text{SiCl}$ (**1**: $n = 0$, **2**: $n = 1$, **3**: $n = 2$) were allowed to react with lithium metal in tetrahydrofuran. **1** slowly reacts at room temperature to the homocoupling product $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Me}_2\text{Si}\}_2$ (**4**). An equimolar mixture of **1** and Me_3SiCl gives **4** and the cross-coupling product $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Me}_2\text{Si}-\text{SiMe}_3$ (**5**). The reaction of **2** at -78°C leads to formation of bis(trimethylsilyl)aminosilyllithium $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MePhSiLi}$ (**6**), which reacts with Me_3SiCl and **2** resp. to the corresponding disilanes $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MePhSi}-\text{SiMe}_3$ (**7**) and $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MePhSi}\}_2$ (**8**). **6** undergoes partially self-condensation at -40 and 0°C and the disilanylithium $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MePhSi}-\text{SiMePhLi}$ (**9**) is formed. **3** reacts rapidly at 0 and -20°C to give the silyllithium $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ph}_2\text{SiLi}$ (**12**). Treatment of **12** with Me_3SiCl and **3** resp. affords the disilanes $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ph}_2\text{Si}-\text{SiMe}_3$ (**13**) and $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ph}_2\text{Si}\}_2$ (**14**). The disilane $\text{R}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MeSi}-\text{SiMe}_3$ (**11**) ($\text{R} = 3,4,5,6$ -tetrakis(trimethylsilyl)cyclohex-1-enyl) is obtained by reaction of a mixture of **2** and Me_3SiCl in molar ratio 1:5 with 6 equivalents of lithium in THF. The crystal structure of **11** is reported.

Zusammenfassung

Die bis(trimethylsilyl)amino-substituierten Chlorsilane $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Me}_{2-n}\text{Ph}_n\text{SiCl}$ (**1**: $n = 0$, **2**: $n = 1$, **3**: $n = 2$) wurden mit Lithium in Tetrahydrofuran umgesetzt. **1** reagiert langsam bei Raumtemperatur zum Homokupplungsprodukt $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Me}_2\text{Si}\}_2$ (**4**). Ein äquimolares Gemisch von **1** und Me_3SiCl ergibt neben **4** auch das Kreuzkupplungsprodukt $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Me}_2\text{Si}-\text{SiMe}_3$ (**5**). Die Reaktion von **2** bei -78°C führt zum Bis(trimethylsilyl)aminosilyllithium $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MePhSiLi}$ (**6**), bei dessen Umsetzung mit Me_3SiCl bzw. **2** die entsprechenden Disilane $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MePhSi}-\text{SiMe}_3$ (**7**) und $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MePhSi}\}_2$ (**8**) entstehen. Bei -40 und 0°C unterliegt **6** partiell einer Eigenkondensation, und das Disilanylithium $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MePhSi}-\text{SiMePhLi}$ (**9**) wird gebildet. **3** reagiert bei 0 und -20°C schnell zum Silyllithium $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ph}_2\text{SiLi}$ (**12**). Die Reaktion von **12** mit Me_3SiCl bzw. **3** ergibt die entsprechenden Disilane $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ph}_2\text{Si}-\text{SiMe}_3$ (**13**) und $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Ph}_2\text{Si}\}_2$ (**14**). Bei der Reaktion eines Gemisches von **2** und Me_3SiCl im Molverhältnis 1:5 mit 6 Äquivalenten Lithium in THF entsteht das Disilan $\text{R}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MeSi}-\text{SiMe}_3$ (**11**) ($\text{R} = 3,4,5,6$ -Tetrakis(trimethylsilyl)cyclohex-1-enyl). Die Kristallstruktur von **11** ist beschrieben. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Reaction behavior; Bis(trimethylsilyl)aminochlorosilanes; [Bis(trimethylsilyl)amino]silyl-lithiums; [Bis(trimethylsilyl)amino]disilanes

* Corresponding author.

1. Einleitung

Die gebräuchlichsten Methoden zur Darstellung von Triorganosilyllithiumverbindungen mit wenigstens einem aromatischen Substituenten am Silicium sind die Reaktion der entsprechenden Disilane oder Chlorsilane mit Lithium [1–4]. Während über Darstellung und Eigenschaften von Triorganosilyllithiumverbindungen bereits ein umfangreiches Datenmaterial vorliegt [1–6], ist im Gegensatz dazu über stabile siliciumfunktionalisierte Organosilyllithiumverbindungen wenig bekannt. Systematische Untersuchungen hierüber wurden in jüngster Zeit von Tamao und Mitarbeitern [5,7–12] durchgeführt. Nach dem einfachen Verfahren-Reaktion von Chlorsilanen mit dispergiertem bzw. granulierten Lithium-konnten Diethylamino-phenyl- und Alkoxyphenyl-silyllithiumverbindungen dargestellt werden [7,8,12]. Über Reaktionen von bis(trimethylsilyl)amino-substituierten Chlorsilanen mit Lithium liegen bisher noch keine Untersuchungen vor.

Bis(triorganosilyl)aminogruppen ($R_3Si)_2N$ ($R_3 = Me_3, PhMe_2, Ph_2Me$) eignen sich aufgrund ihres großen Raumanpruchs gut für die Stabilisierung niedriger Koordinationszahlen von Hauptgruppenelementen [13–16] und Übergangsmetallen [17,18]. Aus spektroskopischen Untersuchungen an Methyl-bis(trimethylsilyl)amino-silanen $Me_{3-n}[(Me_3Si)_2N]_nSiH$ ($n = 1–3$) geht hervor, daß der $(Me_3Si)_2N$ -Substituent einen elektronenziehenden Effekt aufweist [19]. Die Dialkylaminosubstituenten Me_2N und Et_2N wirken dagegen in den analogen Alkyl-dialkylamino-silanen $R_{3-n}(R_2N)_nSiH$ ($n = 1–3, R = Me, Et$) als Elektronendonatoren [20–22].

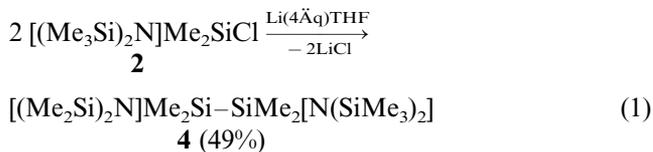
Aufgrund des Raumanpruchs und des elektronenziehenden Charakters sollte der $(Me_3Si)_2N$ -Substituent eine stabilisierende Wirkung auf Silylanionen ausüben. Im folgenden berichten wir über die Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Darstellung von bis(trimethylsilyl)amino-substituierten Silyllithiumverbindungen durch Reaktion der bis(trimethylsilyl)amino-substituierten Chlorsilane $[(Me_3Si)_2N]Me_{2-n}Ph_nSiCl$ ($n = 0–2$) mit Lithium.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Reaktionen der bis(trimethylsilyl)amino-substituierten Chlorsilane $[(Me_3Si)_2N]Me_{2-n}Ph_nSiCl$ (**1**: $n = 0, 2$; **2**: $n = 1, 3$; **3**: $n = 2$) mit Lithiumspänen

Das Bis(trimethylsilyl)amino-dimethyl-chlorsilan **1** reagiert mit überschüssigem Lithium (4 Äquivalente = 4 Äq) in Tetrahydrofuran (THF) nicht zu einem stabilen Bis(trimethylsilyl)amino-dimethyl-silyllithium, sondern zum entsprechenden Kupplungsprodukt 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,2-tetramethyl-disilan **2** (Gl. (1)), das bereits von Wannagat und Mitarb. [23] aus

1,2-Dichlor-1,2-tetramethyl-disilan und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid dargestellt wurde.

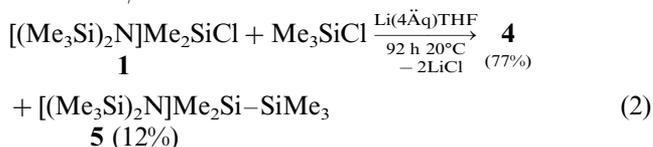


Reaktionsbedingungen: 64 h 20°C, 8 h 40°C, 8 h 60°C

Bei Raumtemperatur (20°C) verläuft die Reaktion sehr langsam (Chlorsilanumsatz nach 32 Stunden 32%).

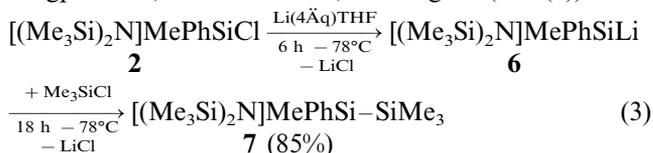
Unter der Einwirkung von Ultraschall wird die Reaktion, wie häufig für Wurtz-Kupplungen von Chlorsilanen mit Lithium beobachtet [8] und zit. Lit., [24], beträchtlich beschleunigt. In diesem Falle hatte sich das Chlorsilan bei Raumtemperatur schon nach 16 Stunden vollständig umgesetzt, und **4** wurde in einer Ausbeute von 60% erhalten.

Die Reaktion eines äquimolaren Gemisches von Chlorsilan **1** und Chlortrimethylsilan mit Lithium ergibt neben dem Disilan **4** zu ca. 12% das Bis(trimethylsilyl)amino-pentamethyl-disilan **5**, das Kreuzkupplungsprodukt der beiden Chlorsilane (Gl. (2)). **5** war bereits nach einem 50%-igen Umsatz von **1** durch GC/MS nachweisbar.



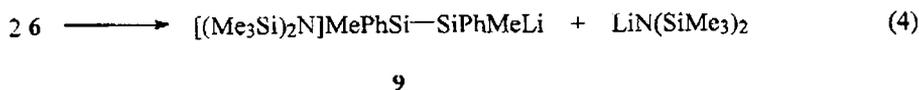
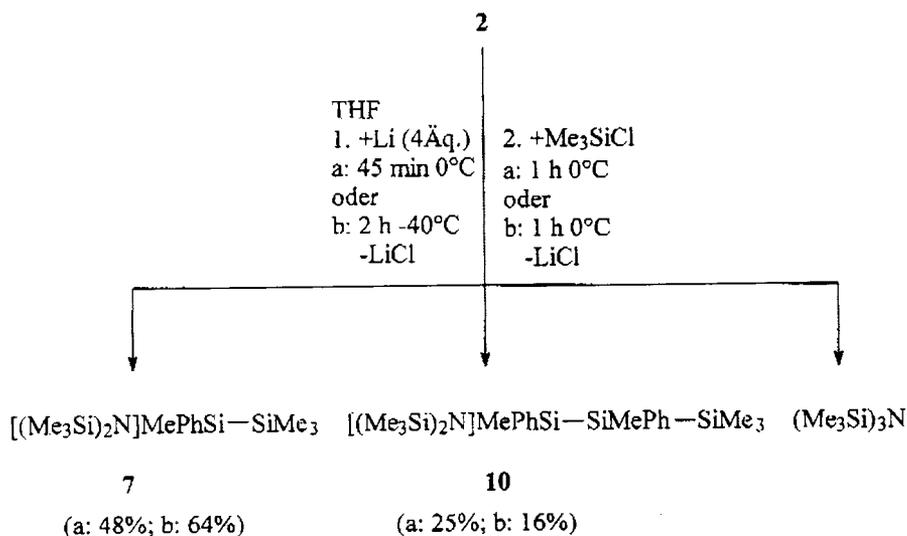
Die Bildung von **5** zeigt an, daß im Reaktionsgemisch als Intermediat das Bis(trimethylsilyl)amino-dimethyl-silyllithium entsteht. In der Bildung des Kreuzkupplungsproduktes **5** unterscheidet sich das Reaktionsverhalten des bis(trimethylsilyl)amino-substituierten Chlorsilans **1** von dem des Diethylamino-dimethyl-chlorsilans $[Et_2N]Me_2SiCl$. Die Reaktion des Chlorsilangemisches $[Et_2N]Me_2SiCl/Me_3SiCl$ mit dispergiertem Lithium ergab kein Kreuzkupplungsprodukt [8].

Das Bis(trimethylsilyl)amino-methyl-phenyl-chlorsilan (**2**) reagiert mit Lithiumspänen in THF bereits bei $-78^\circ C$ zu einer dunkelbraunen Lösung des Bis(trimethylsilyl)amino-methyl-phenyl-silyllithiums (**6**), wie aus dem mit Chlortrimethylsilan erhaltenen Abfangprodukt, dem Disilan **7**, hervorgeht (Gl. (3)).



Das Homokupplungsprodukt, das Disilan $\{[(Me_3Si)_2N]MePhSi\}_2$ (**8**), entsteht unter diesen Bedingungen nicht. Das Disilan **8** ist durch Umsetzung des Silyllithiums **6** mit dem Chlorsilan **2** analog Gl. (3) zugänglich.

Die Bildung des bis(trimethylsilyl)amino-substituierten Silyllithiums **6** erfolgt wesentlich leichter als die

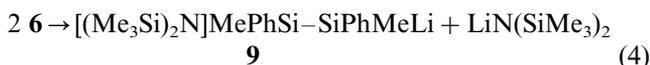


Schema 1. Abfangen der bei der Reaktion von **2** mit Li gebildeten Produkte mit Me₃SiCl.

des analogen diethylamino-substituierten Silyllithiums (Et₂N)MePhSiLi [7]. Tamao und Mitarb. [7] erhielten letzteres in einer Ausbeute von 80% durch Umsetzung von (Et₂N)MePhSiCl mit einer Lithiumdispersion in THF nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 0°C.

Setzt man eine aus **4** und Lithium in THF bei 0°C dargestellte Reaktionslösung nach 45 Minuten mit Chlortrimethylsilan um, dann werden das Disilan **7** sowie das Trisilan [(Me₃Si)₂N]MePhSi–SiMePh–SiMe₃ (**10**) und Tris(trimethylsilyl)amin erhalten (Schema 1). Das prinzipiell gleiche Ergebnis nur mit anderen Ausbeuten ergibt die bei –40°C durchgeführte Reaktion (Schema 1). Aus den Gaschromatogrammen und den NMR-Spektren folgt ein Vorliegen des Trisilans als Diastereomengemisch im Verhältnis von annähernd 1:1.

Die Bildung des Trisilans **10** und des Tris(trimethylsilyl)amins zeigen, daß das Bis(trimethylsilyl)amino-silyllithium **6** analog den Alkoxysilyllithiumverbindungen (RO)Ph₂SiLi (R = Me₃C, Me₂CH, Me) und (Me₃CO)MePhSiLi [10–12] bei 0 und –40°C partiell einer bimolekularen Eigenkondensation unterliegt (Gl. (4)).

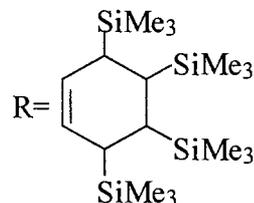
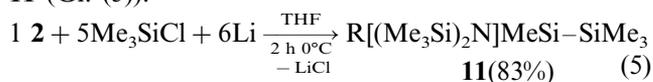


Das gebildete 2-Bis(trimethylsilyl)aminodisilanylithium (**9**) und das Lithium-bis(trimethylsilyl)amid werden mit Chlortrimethylsilan als Trisilan **10** und Tris(trimethylsilyl)amin abgefangen.

Für das Diethylaminosilyllithium (Et₂N)MePhSiLi wurde im Gegensatz zu **6** keine Eigenkondensation

beobachtet [7,10]. Dieser Befund spricht dafür, daß die (Me₃Si)₂N-im Vergleich zur Et₂N-Einheit die bessere Abgangsgruppe ist.

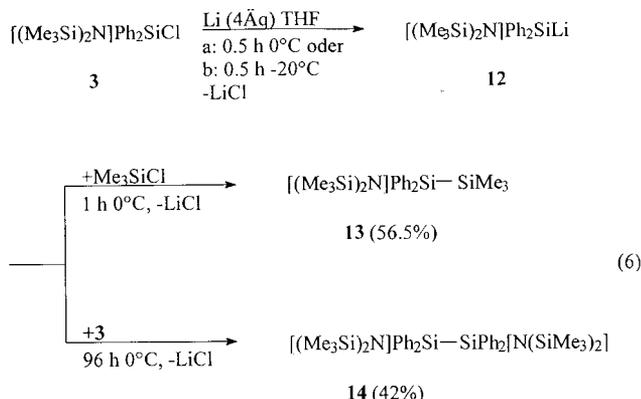
Bei der Reaktion eines Gemisches von Bis(trimethylsilyl)amino-methyl-phenyl-chlorsilan (**2**) mit Chlortrimethylsilan im Molverhältnis 1:5 mit 6 Äquivalenten Lithium bei 0°C findet neben der Kupplung der beiden Chlorsilane eine reduktive Tetrasilylierung des Phenylsubstituenten statt. In guter Ausbeute entsteht das tetrakis(trimethylsilyl)cyclohexenyl-substituierte Disilan **11** (Gl. (5)).



Die reduktive Tetrasilylierung eines an einem Siliciumatom gebundenen Phenylsubstituenten ist bereits bekannt und für Trichlorphenylsilan [25], Dichlormethylphenylsilan [25,26] sowie Phenyltrimethylsilan [27] beschrieben.

Das Bis(trimethylsilyl)amino-diphenyl-chlorsilan (**3**) setzt sich mit Lithiumspänen in THF sowohl bei 0°C als auch bei –20°C innerhalb von 30 Minuten vollständig um. Die gebildete dunkelbraune Lösung enthält das Bis(trimethylsilyl)amino-diphenyl-silyllithium (**12**), das mit Chlortrimethylsilan als Disilan **13** abgefangen

wurde (Gl. (6)). Mit dem Bis(trimethylsilyl)amino-diphenyl-chlorsilan (3) reagiert **12** zum entsprechenden Disilan **14** (Gl. (6)).



Reaktionsprodukte, die auf eine Eigenkondensation des Silyllithiums unter Abspaltung von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ analog der des Bis(trimethylsilyl)amino-methyl-phenylsilyllithiums (**6**) (Gl. (4)) hindeuten, konnten nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich führt der zweite Phenylsubstituent in **12** zu einer Vergrößerung der Stabilität von **12** im Vergleich zu der von **6**.

2.2. Kristallstruktur von Verbindung **11**

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus *n*-Heptan erhalten.

Die Verbindung **11** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur von **11** ist in der Abb. 1 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle 1, ausgewählte Bindungslängen und Winkel in der Tabelle 2 angegeben. Das zentrale Siliciumatom und die Siliciumatome der am Stickstoffatom gebundenen Trimethylsilylgruppen sind fehlgeordnet. In der weiteren Diskussion werden nur die wahrscheinlicheren Atompositionen (Wahrscheinlichkeit 75%) berücksichtigt. Die in der Tabelle 2 aufgeführten Bindungsparameter für die fehlgeordneten Atome beziehen sich ebenfalls auf diese Positionen.

Die Bindungslängen und -winkel im Strukturelement Si–R (R = 3,4,5,6-Tetrakis(trimethylsilyl)cyclohex-1-enyl) entsprechen denen, die für dieses Strukturelement in den Verbindungen $\text{Me-Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{-R}$ [28] und $\text{Me}_3\text{Si-Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{-R}$ [29] gefunden wurden. Der Si–Si-Abstand ist aufgrund der sperrigen Substituenten R und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ größer als für normale Si–Si-Einfachbindungen (2.33–2.37 Å [30]). Die Si–N-Bindungslängen liegen im Bereich der normalen Werte von 1.70–1.76 Å [30]. Die Geometrie am Stickstoffatom ist planar (Winkelsumme: 360.1°). Der Si2–Si1–C1–C2-Torsionswinkel zeigt an, daß die Si–Si-Bindung nahezu in der Knotenebene des π -Orbitals der C=C-Bindung liegt. Dieser Befund spricht

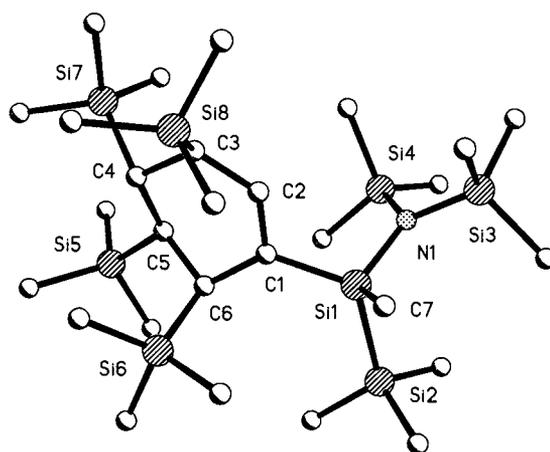


Abb. 1. Struktur von **11** im Kristall, dargestellt sind nur die zu 75% besetzten Positionen der Atome Si1, Si3, Si4 und der jeweils damit verbundenen C-Atome.

gegen das Vorliegen einer nennenswerten $[\sigma(\text{Si-Si})-\pi(\text{C=C})]$ -Wechselwirkung (Hyperkonjugation). In Verbindungen, in denen eine Si–Si-Gruppe an einem π -System gebunden ist, wird häufig eine starke $[\sigma(\text{Si-Si})-\pi(\text{C=C})]$ -Wechselwirkung beobachtet [26,31].

Tabelle 1

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von Verbindung **11**

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{71}\text{NSi}_8$
Molmasse	646.58
Kristallgröße [mm]	$0.4 \times 0.4 \times 0.4$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (14)
<i>a</i> [Å]	9.628(3)
<i>b</i> [Å]	23.529(8)
<i>c</i> [Å]	19.003(4)
α [°]	90
β [°]	92.35
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	4301.3(22)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> _c [Mg m ⁻³]	0.998
μ [mm ⁻¹] (Mo-K α)	0.267
<i>F</i> (000)	1432
Temperatur [°C]	20
Datensammlung	ω -scan
Scan-Bereich (2 θ) [°]	4.08/45
hkl-Bereich	0/10, -14/14, -14/14
gemessene Reflexe	7571
unabhängige Reflexe	3678
beobachtete Reflexe	2699
Beobauungskriterium	$I > 2\sigma(I)$
verfeinerte Parameter	395
<i>R</i> 1 (2 $\sigma(I)$)	0.0469
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0.0716
<i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1198
Güte der Anpassung <i>S</i> (GOF)	1.042

Tabelle 2
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] von **11**

Si1 ^a –Si2	2.413(2)	C1–Si1–N1	108.0(2)
Si1–N1	1.795(4)	C1–Si1–Si2	118.5(2)
N1–Si3 ^a	1.721(4)	Si3–N1–Si1	121.3(2)
N1–Si4 ^a	1.750(3)	Si1–N1–Si4	117.1(2)
Si1–C7	1.889(7)	C1–Si1–C7	107.3(3)
Si1–C1	1.895(5)	C7–Si1–N1	109.8(3)
C1–C2	1.333(5)	C7–Si1–Si2	104.9(3)
C1–C6	1.532(5)	N1–Si1–Si2	108.1(1)
C6–Si6 ^b	1.921(4)	Si3–N1–Si4	121.6(2)
C5–Si5	1.911(4)	Si2–Si1–C1–C2	171.8(2)

^a Fehlgeordnet, Besetzungsfaktor (s.o.f.) 75%

^b Mittlerer Bindungsabstand der am Cyclohexen gebundenen Siliciumatome 1.916 Å.

3. Experimentelles

Massenspektren: AMD 402-3 (INTECTRA GmbH). GC/MS: Gaschromatograph Hewlett Packard HP-5890-II mit Massenspektrometer HP 59827 A. GC: Hewlett Packard HP-5890-II, Kapillarsäule HP1 (FS) 25 m. NMR-Spektren: Bruker ARX 400 (²⁹Si) und AC 250 (¹H und ¹³C) Kernresonanzspektrometer, 50%ige Lösungen in C₆D₆, Referenz C₆D₆, chemische Verschiebungen bezogen auf Tetramethylsilan. IR-Spektren: Nicolet 205 FT-IR-Spektrometer, Flüssigkeiten kapillar, Feststoffe in Nujol, jeweils zwischen KBr-Platten.

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre. Tetrahydrofuran (THF) wurde vor der Verwendung unter Argon von Na/Benzophenon destilliert. Die *n*-Alkane wurden über Natriumdraht getrocknet und destilliert. Chlortrimethylsilan wurde mit wenig CaH₂ behandelt, um Spuren von gelöstem HCl zu entfernen.

3.1. Darstellung der Bis(trimethylsilyl)aminochlorsilane [(Me₃Si)₂N]Me₂SiCl (**1**), [(Me₃Si)₂N]MePhSiCl (**2**) und [(Me₃Si)₂N]Ph₂SiCl (**3**)

Die bekannten Bis(trimethylsilyl)aminochlorsilane **1** [32,33], **2** [34,35] und **3** [32,33] wurden durch Reaktion von LiN(SiMe₃)₂ [19] mit den entsprechenden Dichlorsilanen Me₂SiCl₂, MePhSiCl₂ bzw. Ph₂SiCl₂ im Molverhältnis 1:1.25 in THF bei Raumtemperatur (~20°C, **1**) bzw. Raumtemperatur und Rückfluß (**2**, **3**) in Ausbeuten von ~45% dargestellt.

Von den Verbindungen, die durch ihre Elementaranalysen, Massenspektren, ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren charakterisiert wurden, sind die noch nicht beschriebenen massen- und NMR-spektroskopischen Daten angegeben.

1: C₈H₂₄NCISi₃ (254.00). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 253 (3) [M]⁺, 238 (100) [M – Me]⁺, 130 (83)

[NSi₂Me₄]⁺, 73 (14) [Me₃Si]⁺. ²⁹Si-NMR: δ = 12.0 [Si(CCNCl)], 4.5 [Si(CCCN)] ppm.

2: C₁₃H₂₆NCISi₃ (316.07). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 315 (~1) [M]⁺, 300 (100) [M – Me]⁺, 130 (12) [NSi₂Me₄]⁺, 73 (13) [Me₃Si]⁺. ²⁹Si-NMR: δ = 5.59 [Si(CCCN)], 2.11 [Si(CCNCl)] ppm.

3: C₁₈H₂₈NCISi₃ (378.14). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 377 (2) [M]⁺, 362 (39) [M – Me]⁺, 342 (100) [(Me₃Si)₂NPh₂Si]⁺, 130 (2) [NSi₂Me₄]⁺, 73 (3) [Me₃Si]⁺. ¹H-NMR: δ = 0.24 (s, Me₃Si, 9H), 7.83–7.87 (m, Ph₂Si, 10H) ppm. ²⁹Si-NMR: δ = 6.12 [Si(CCCN)], – 7.74 [Si(CCNCl)] ppm.

3.2. Reaktion von Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylchlorsilan (**1**) mit Lithium, Darstellung von 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**4**)

Zu 0.15 mol Li-Spänen in 50 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur (~20°C) 0.037 mol **1**, gelöst in 20 ml THF, getropft. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch und mittels GC/MS über die Abnahme von **1** verfolgt. Nach einer Reaktionszeit in der Folge 32 h 20°C, 8 h 40°C, 16 h 20°C, 8 h 60°C, 16 h 20°C hatte sich **1** nahezu vollständig umgesetzt. Die Lösung färbte sich im Verlaufe dieser Zeit hellgrün. Nach Umsatz des Chlorsilans wird das überschüssige Lithium abfiltriert, das THF vom Filtrat bei 20°C im Vakuum abdestilliert und der ölige Rückstand mit 40 ml *n*-Pentan versetzt. Das unlösliche LiCl wird über eine mit trockenem Kieselgur belegte Fritte abfiltriert, zweimal mit wenig *n*-Pentan gewaschen und das *n*-Pentan vom Filtrat unter leicht verminderten Druck abdestilliert. Umkristallisation des erhaltenen Feststoffes aus *n*-Hexan ergibt **4** in einer Ausbeute von 49%.

Wird die Reaktion im Ultraschallbad (Bandelin 2 × 120 W, 35 kHz; gefüllt mit Wasser) bei Raumtemperatur ausgeführt, dann hat das Chlorsilan **1** bereits nach 16 h vollständig reagiert. Nach Aufarbeitung, wie oben beschrieben, wird **4** in einer Ausbeute von 60% erhalten.

Ausbeute: 3,9 g (49%); Reaktion bei Ultraschall 4,8 g (60%). Schmp.: 44°C (43°C [23]). MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 437 (25) [M + H]⁺, 421 (100) [M – Me]⁺, 218 (25) [(Me₃Si)₂NMe₂Si]⁺, 130 (3) [NSi₂Me₄]. ¹H-NMR: δ = 0.25 (s, Me₃Si, 36H), 0.46 (s, Me₂Si, 12H) ppm. ²⁹Si-NMR: δ = 2.34 [Si(CCCN)], – 5.78 [Si(CCNNSi)] ppm. IR: ν(SiNSi) 911, δ(CH₃Si) 1255 cm⁻¹. Anal. gef.: C, 43.97; H, 10.98; N, 6.28. C₁₆H₄₈N₂Si₆ (437.09) ber.: C, 43.97; H, 11.07; N, 6.41%.

3.3. Reaktion eines äquimolaren Gemisches von **1** und Chlortrimethylsilan mit Lithium, Bildung von **4** und 1-Bis(trimethylsilyl)amino-pentamethyl-disilan (**5**)

Zu 0.15 mol Lithiumspänen in 50 ml THF wird unter Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch von 0.037

mol **2** und 0.037 mol Me_3SiCl , gelöst in 30 ml THF, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 92 h bei Raumtemperatur (mittels GC war kein **2** mehr nachweisbar) wird analog Abs. 3.2. aufgearbeitet. Vom öligen Rückstand wird über eine Spaltrohrkolonne (Mikro-Spaltrohr-System D 100, Fischer) im Vakuum **5** abdestilliert. Der Destillationsrückstand enthält Disilan **4**.

5: Ausbeute: 1.3 g (12%). Sdp.: 39–40°C (0.1 Torr). MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 292 (68) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 276 (100) $[\text{M} - \text{Me}]^+$, 218 (51) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}]^+$, 130 (5) $[\text{NSi}_2\text{Me}_4]^+$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.16$ (s, Me_3Si , 9H), 0.24 (s, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$, 18H), 0.35 (s, Me_2Si , 6H) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 2.39$ $[\text{Si}(\text{CCCN})]$, -5.96 $[\text{Si}(\text{CCNSi})]$, -20.49 $[\text{Si}(\text{CCCSi})]$ ppm. IR: $\nu(\text{SiNSi})$ 914, $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1253 cm^{-1} . Anal. gef.: C, 45.20; H, 11.34; N, 4.74. $\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{NSi}_4$ (291.74) ber.: C, 45.29; H, 11.40; N, 4.80%.

3.4. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)amino-methylphenyl-silyllithium (**6**) und Abfangen als 1-Bis(trimethylsilyl)amino-2-phenyl-2,3,3,3-tetramethyl-disilan (**7**)

Zu 0.12 mol Lithiumspänen in 50 ml THF werden unter Rühren bei -78°C im Verlaufe 1 h 0.029 mol Chlorsilan **2**, gelöst in 20 ml THF, getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 5 h bei -78°C gerührt. Die Lösung färbte sich während der Reaktion dunkelbraun. Anschließend wird das überschüssige Lithium abgetrennt, die dunkelbraune Lösung unter Rühren bei -78°C mit 0.029 mol Me_3SiCl versetzt und 18 h bei dieser Temperatur reagieren gelassen. Der Reaktionsfortschritt ist an der Farbaufhellung von dunkelbraun nach hellgelb erkennbar. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, das THF bei 20°C im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 40 ml *n*-Pentan versetzt und weiter entsprechend Abs. 3.2 aufgearbeitet. Das nach Aufarbeitung erhaltene ölige Produkt wird über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 8.7 g (85%). Sdp.: 110–112°C (0.5 Torr). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 353 (4) $[\text{M}]^+$, 338 (14) $[\text{M} - \text{Me}]^+$, 342 (100) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMePhSi}]^+$, 130 (29) $[\text{NSi}_2\text{Me}_4]^+$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.47$ (s, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$, 18H), 0.48 (s, Me_3Si , 9H), 0.79 (s, MeSi , 3H), 7.79–7.83 (m, PhSi , 5H) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 3.80$ $[\text{Si}(\text{CCCN})]$, -9.92 $[\text{Si}(\text{CCNSi})]$, -19.5 $[\text{Si}(\text{CCCSi})]$ ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.51$ (Me_3SiSi); 5.21 (MeSi); 5.89 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]$; PhSi 144.56 (C-1), 133.26 (C-2), 128.06 (C-3), 128.69 (C-4) ppm. IR: $\nu(\text{SiNSi})$, $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1253 cm^{-1} . Anal. gef.: C, 54.32; H, 9.82; N, 3.88. $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{NSi}_4$ (353.81) ber.: C, 54.32; H, 9.97; N, 3.96%.

3.5. Darstellung von 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,2-dimethyl-1,2-diphenyl-disilan (**8**)

Reaktionsführung und Aufarbeitung analog Abs. 3.4.

Das Silyllithium **6**, dargestellt aus 0.053 mol Li-Spänen und 0.013 mol Chlorsilan **2**, wird mit 0.013 mol Chlorsilan **2** umgesetzt. Der nach Aufarbeitung erhaltene Feststoff wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 4.1 g (56%). Schmp.: 137°C . MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 561 (4.6) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 560 $[\text{M} - \text{Me}]^+$, 483 (46) $[\text{M} - \text{Ph}]^+$, 280 (100) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMePhSi}]^+$, 130 (4) $[\text{NSi}_2\text{Me}_4]^+$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.27$ (s, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$, 36H), 0.72 (s, MeSi , 6H), 7.71–7.67 (m, PhSi , 10H) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 3.80$ $[\text{Si}(\text{CCCN})]$, -10.78 $[\text{Si}(\text{CCNSi})]$ ppm. IR: $\nu(\text{SiNSi})$ 922, $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1255 cm^{-1} . Anal. gef.: C, 55.85; H, 9.25; N, 4.48. $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{Si}_6$ (561.23) ber.: C, 55.64; H, 9.34; N, 4.99%.

3.6. Bildung eines Gemisches von Silyllithium **6** und 2-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2-dimethyl-1,2-diphenyl-disilanyl-lithium (**9**), Abfangen als Disilan **7** und 1-Bis(trimethylsilyl)amino-1,2-dimethyl-1,2-diphenyl-3,3,3-trimethyl-trisilan (**10**)

Zu 0.12 mol Li-Spänen in 50 ml THF werden unter Rühren bei 0°C schnell 0.029 mol Chlorsilan (**2**), gelöst in 20 ml THF, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 45 min bei 0°C wird das überschüssige Lithium abgetrennt. Die dunkelbraune Lösung wird mit 0.31 mol Me_3SiCl versetzt und das Gemisch 1 h bei 20°C reagieren gelassen. Destillation des nach Aufarbeitung analog Abs. 3.4. erhaltenen öligen Rückstandes über eine kleine Vigreux-Kolonne ergibt 4.9 g (48%) **7** und 1.7 g (25%) **10**. Bei einer Reaktionstemperatur von -40°C (siehe Schema 1) werden 6.6 g (64%) **6** und 1.1 g (16%) **10** erhalten.

10: Ausbeute: 1.7 g (25%), Reaktion bei 0°C ; 1.1 g (16%), Reaktion bei -40°C . Sdp.: 125–127°C (0.5 Torr). GC: Diastereomeregemisch $\sim 1:1$. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 473 (~ 1) $[\text{M}]^+$, 458 (3.5) $[\text{M} - \text{Me}]^+$, 280 (100) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMePhSi}]^+$, 130 (10.5) $[\text{NSi}_2\text{Me}_4]^+$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.38$, 0.40 (2xs, Me_3SiSi , 9H); 0.48, 0.50 (2xs, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$, 18H); 0.88, 0.89 (2xs, MeSiPh , 3H); 0.92, 0.93 (2xs, MeSiPhN , 3H); 7.72–7.82 (m, PhSiMeSi , 5H); 7.88–7.94 (m, PhSiMeN , 5H) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 3.80$, 3.81 $[\text{Si}(\text{CCCN})]$; -6.52 , -6.85 $[\text{Si}(\text{CCNSi})]$; -9.90 , -14.47 $[\text{Si}(\text{CCCSi})]$; -44.41 , -45.46 $[\text{Si}(\text{CCSiSi})]$ ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -0.03$, 0.12 (Me_3SiSi); 0.94, 1.96 (MeSiPhSi); 6.37, 6.49 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]$; 6.22, 7.13 (MeSiPhN); PhSiMeN 143.64 (C-1)/133.92, 134.04 (C-2)/127.90, 127.96 (C-3)/128.66, 128.72 (C-4); PhSiMeSi 144.84, 145.14 (C-1)/135.95, 136.09 (C-2)/128.37, 128.42 (C-3)/129.20, 129.32 (C-4) ppm. IR: $\nu(\text{SiNSi})$ 915.5, $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1254 cm^{-1} . Anal. gef.: C, 58.20; H, 9.08; N, 2.88. $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{NSi}_5$ (474.03) ber.: C, 58.28; H, 9.14; N, 2.95%.

3.7. Darstellung von 1-Bis(trimethylsilyl)amino-1-[3,4,5,6-tetrakis(trimethylsilyl)cyclohex-1-enyl]-tetramethyl-disilan (**11**)

Zu 0.17 mol Li-Spänen in 50 ml THF wird im

Verläufe von 10 min unter Rühren bei 0°C ein Gemisch von 0.029 mol Chlorsilan **2** und 0.145 mol Me₃SiCl, gelöst in 30 ml THF, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei 0°C wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und nicht umgesetztes Lithium abgetrennt. Der nach Aufarbeitung analog Abs. 3.4. erhaltene ölige Rückstand kristallisiert allmählich. Umkristallisation aus *n*-Heptan ergibt reines **11**.

Ausbeute: 15.6 g (83%). Schmp.: 136–138°C. GC: Diastereomergemisch ca. 2:1. MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 646 (3) [M + H]⁺, 630 (76) [M – Me]⁺, 572 (45) [M – SiMe₃]⁺, 73 (100) [Me₃Si]⁺. ¹H-NMR: δ = 0.35, 0.32, 0.32 0.31, 0.31, 0.30, 0.28, 0.25, 0.24, 0.22 (10xs, Me₃Si, 54H); 0.172, 0.168 (2xs, 2:1, Me₃SiSi, 9H); 0.67, 0.58 (2xs, 2:1, MeSi, 3H); 6.38, 6.32 (2xd, 2:1, HC=, 1H) ppm. ²⁹Si-NMR: δ = 3.12, 3.09 [Si(CCCN)]; 3.32, 3.22 [Si(CCCC)]; 2.77, 2.16 [Si(CCCC)]; 1.30, 1.14 [Si(CCCC)]; –0.61, –0.77 [Si(CCCC)]; –10.40, –11.56 [Si(CCNSi)]; –18.13, –19.05 [Si(CCCSi)] ppm. IR: δ(CH₃Si) 1255, ν(C=C): 1591 cm⁻¹. Anal. gef.: C, 51.96; H, 10.95; N, 2.29. C₂₈H₇₁NSi₃ (646.57) ber.: C, 52.01; H, 11.07; N, 2.17%.

3.8. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)amino-diphenylsilyllithium (**12**) und Abfangen als 1-Bis(trimethylsilyl)amino-1,1-diphenyl-2,2,2-trimethyl-disilan (**13**)

Zu 0.12 mol Li-Spänen in 50 ml THF werden unter Rühren bei 0°C innerhalb von 10 min 0.025 mol Chlorsilan **3**, gelöst in 20 ml THF, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 0.5 h bei 0°C, das Chlorsilan hatte sich entsprechend GC vollständig umgesetzt, wird von der dunkelbraunen Lösung das überschüssige Lithium abgetrennt. Die Lösung wird mit 0.13 mol Me₃SiCl versetzt und 1 h bei 0°C reagieren gelassen (Farbaufhellung nach hellgelb). Anschließend wird analog Abs. 3.4. aufgearbeitet. Destillation des öligen Rückstandes in einer Kugelrohrdestille GKR-51 der Firma Büchi ergibt reines **13**.

Ausbeute: 5.9 g (56.5%). Sdp.: 175–176°C (0.1 Torr). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 416 (1) [M + H]⁺, 400 (8) [M – Me]⁺, 342 (100) [(Me₃Si)₂NPh₂Si]⁺, 130 (50) [NSi₂Me₄]⁺, 73 (45) [Me₃Si]⁺. ¹H-NMR: δ = 0.25 (s, (Me₃Si)₂N, 18H), 0.49 (s, Me₃Si, 9H), 7.79–7.83 (m, PhSi, 10H) ppm. ²⁹Si-NMR: δ = 4.88 [Si(CCCN)], –14.96 [Si(CCNSi)], –18.16 [Si(CCCSi)] ppm.

IR: ν(SiNSi) 915.5; δ(CH₃Si) 1254 cm⁻¹. Anal. gef.: C, 60.96; H, 8.82; N, 3.60. C₂₁H₃₇NSi₄ (415.88) ber.: C, 60.65; H, 8.97; N, 3.37%.

3.9. Darstellung von 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,2-tetraphenyl-disilan (**14**)

0.04 mol Li-Späne in 50 ml THF und 0.009 mol Chlorsilan **3**, gelöst in 20 ml THF, werden bei –20°C und einer Reaktionszeit von 0.5 h zum Silyllithium **12**

umgesetzt. Nach Erwärmen auf 0°C wird das überschüssige Lithium abgetrennt, die Lösung von **12** mit 0.007 mol **11** versetzt und 96 h reagieren gelassen. Aufarbeitung analog Abs. 3.4. ergibt einen Feststoff, der aus *n*-Pentan umkristallisiert wird.

Ausbeute: 2.6 g (42.2%). Schmp.: 284°C. MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 685 (0.5) [M + H]⁺, 669 (12) [M – Me]⁺, 607 (43) [M – Ph]⁺, 457 (27%), 342 (100) [(Me₃Si)₂NPh₂Si]⁺. ¹H-NMR: δ = 0.25 (s, (Me₃Si)₂N, 36H), 7.12–7.23 (m, PhSi, 20H) ppm. ²⁹Si-NMR: δ = 4.50 [Si(CCCN)], –15.00 [Si(CCNSi)] ppm. IR: ν(SiNSi) 919, δ(CH₃Si) 1254 cm⁻¹. Anal. gef.: C, 63.04; H, 7.93; N, 4.44. C₃₆H₅₆N₂Si₆ (685.37) ber.: C, 63.09; H, 8.24; N, 4.44%.

3.10. Kristallstrukturanalyse von **11**

Die Kristalldaten und die Angaben zur Datensammlung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Ein Kristall von **10** wurde auf einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer nach Aufnahme eines Rotationsphotos und Auffinden einer geeigneten reduzierten Zelle im ω-Scan bei Raumtemperatur vermessen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (Siemens SHELXTL) gelöst und nach F2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop gerechnet. Die Wasserstoffatompositionen wurden nach dem Reitermodell verfeinert. Das Wichtungsschema wurde zu $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0464P)^2 + 1.2599P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ berechnet. Die Besetzung verfeinerte auf 0.75:0.25.

Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als 'supplementary publication no. CCDC-100639' beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Bibliographie

- [1] H. Gilman, G.L. Schwebke, Adv. Organomet. Chem. 2 (1964) 102.
- [2] D.D. Dennis, C.E. Gray, Organomet. Chem. Rev. A 6 (1970) 283.
- [3] P.D. Lickiss, C.M. Smith, Coord. Chem. Rev. 145 (1995) 75.
- [4] K. Tamao, A. Kawachi, Adv. Organomet. Chem. 38 (1995) 1.
- [5] J.B. Lambert, W.J. Schulz, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, J. Wiley and Sons, Chichester, 1989, S. 1007
- [6] W.S. Sheldrick in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), The Chemistry of Organic Silicon Compounds, J. Wiley and Sons, Chichester, 1989, S. 268
- [7] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 3989.

- [8] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *Organometallics* 12 (1993) 580.
- [9] K. Tamao, G.-R. Sun, A. Kawachi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 2079.
- [10] K. Tamao, A. Kawachi, *Angew. Chem.* 107 (1995) 886.
- [11] K. Tamao, A. Kawachi, *Organometallics* 14 (1995) 3108.
- [12] A. Kawachi, K. Tamao, *Organometallics* 15 (1996) 4653.
- [13] M.J.S. Gyanane, D.H. Harris, M.F. Lappert, P.P. Power, P. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1977) 2004.
- [14] T. Fjeldberg, H. Hope, M.F. Lappert, P.P. Power, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 639.
- [15] M.J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 821.
- [16] J. Barrau, J. Escudie, J. Satge, *Chem. Rev.* 90 (1990) 283.
- [17] H. Chen, R.A. Bartlett, H.V. Rasika Dias, M.M. Olmstead, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4338.
- [18] P.P. Power, *Comments Inorg. Chem.* 8 (1989) 177.
- [19] E. Popowski, P. Kosse, H. Kelling, H. Jancke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 594 (1991) 179.
- [20] C.J. Attridge, *J. Organomet. Chem.* 13 (1968) 259.
- [21] A.N. Egorochkin, S.Y. Chorshev, N.S. Vjasankin, T.I. Chernisheva, O.V. Kuzmin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* (1971) 544.
- [22] S.Y. Chorshev, A.N. Egorochkin, E.I. Sevastjanova, S.P. Korneva, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 1795.
- [23] U. Wannagat, T. Blumenthal, G. Eisele, A. Koenig, R. Schächter, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1479.
- [24] P. Boudjouk, in: G.J. Price (Eds.), *Current trends in Sonochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 1992, S. 110
- [25] H. Gilman, R.L. Harrell, C.L. Smith, K. Shiina, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 387.
- [26] D. Reyx, J.M. Martins, I. Campistron, F. Huet, *Bull. Soc. Chim. France* 131 (1994) 1007.
- [27] M. Laguerre, J.M. Leger, D.Y. N'Gahe, C. Brian, J. Dunogues, *Tetrahedron* 42 (1986) 669.
- [28] T.A. Beineke, L.L. Martin Jr., *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 6.
- [29] D.B. Puranik, M.J. Fink, *J. Cryst. Spectrosc. Res.* 24 (1994) 293.
- [30] W.S. Sheldrick, in: S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, J. Wiley and Sons, Chichester, 1989, S. 227
- [31] H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1637.
- [32] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 308 (1961) 337.
- [33] R.A. Shaw, E.H. Amonoo-Neizer, D.A. Skolvin, B.C. Smith, *J. Chem. Soc.* (1965) 2997
- [34] U. Wannagat, H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 326 (1964) 309.
- [35] G. Mignani, D. Seyferth, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 23 (1993) 113.