

Reaktionen von Trimethylsiloxychlorsilanen $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_{2-n}\text{Ph}_n\text{SiCl}$ ($n = 0, 1, 2$) mit Lithium—Bildung von Trimethylsiloxy-substituierten Silyl- und Disilanyl-lithiumver- bindungen sowie Di- und Trisilanen

 Jörg Harloff^a, Eckhard Popowski^{a,*}, Hans Fuhrmann^b
^a Fachbereich Chemie der Universität Rostock, Buchbinderstraße 9, D-18051 Rostock, Germany

^b Institut für Organische Katalysforschung an der Universität Rostock, Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock, Germany

Eingegangen am 24 Juni 1999; akzeptiert am 8 Augustus 1999

Abstract

The trimethylsiloxychlorosilanes $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_{2-n}\text{Ph}_n\text{SiCl}$ (**1**: $n = 0$; **2**: $n = 1$; **3**: $n = 2$) were allowed to react with lithium metal in tetrahydrofuran (THF) and in a mixture of THF–diethylether–*n*-pentane in volume ratio 4:1:1 (Trapp mixture). The reaction of **1** with lithium metal in THF under refluxing leads to the homo-coupling product $[(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}]_2$ (**4**). A mixture of **1** and Me_3SiCl in molar ratio 1:2 reacts with lithium metal in THF to give **4** and the cross-coupling product $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{SiSiMe}_3$ (**7**). The silyllithium derivatives $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMePh})_n\text{Li}$ (**8**: $n = 1$; **9**: $n = 2$; **10**: $n = 3$) and $\text{Me}_3\text{SiSiMePhLi}$ (**11**) are formed in the reaction of **2** with lithium metal in THF at -78°C and in the Trapp mixture at -110°C . Main product in both cases is **9**. **8**–**11** are trapped by Me_3SiCl and HMe_2SiCl . The trapping products $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiMePhSiMe}_3$ (**13a**), $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMePh})_2\text{SiMe}_2\text{R}$ (**14a**, **14b**; **a**: $\text{R} = \text{Me}$, **b**: $\text{R} = \text{H}$), $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMePh})_3\text{SiMe}_2\text{R}$ (**15a**, **15b**) and $\text{Me}_3\text{SiSiMePhSiMe}_2\text{R}$ (**16a**, **16b**) are obtained. The reaction of **3** with lithium metal like **2** produces the silyllithium derivatives $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiPh}_2)_n\text{Li}$ (**18**: $n = 1$, **19**: $n = 2$) and $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{Li}$ (**20**), which are trapped by Me_3SiCl and HMe_2SiCl to give the corresponding disilanes $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiPh}_2\text{SiMe}_2\text{R}$ (**23a**, **23b**) and trisilanes $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiPh}_2)_2\text{SiMe}_2\text{R}$ (**24a**, **24b**) as well as $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiMe}_2\text{R}$ (**25a**, **25b**). In addition to **18**, **19** and **20** $\text{LiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{Li}$ (**21**) is formed in a small amount in the reaction of **3** with lithium metal at -78°C to afford tetrasilanes $[\text{RMe}_2\text{SiPh}_2\text{Si}]_2$ (**26a**, **26b**) after trapping by Me_3SiCl and HMe_2SiCl . The disilane $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiMeR}'\text{SiMe}_3$ (**17**) ($\text{R}' = 3,4,5,6\text{-tetrakis(trimethylsilyl)cyclohex-1-enyl}$) is produced by reaction of a mixture of **2** and Me_3SiCl in molar ratio 1:6 with 6 equivalents of lithium at -78°C in THF. The reaction of a mixture of **3** and Me_3SiCl in the molar ratio 1:10 with 11 equivalents of lithium under the same conditions gives $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiR}'_2\text{SiMe}_3$ (**27**).

Zusammenfassung

Die Trimethylsiloxychlorsilane $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_{2-n}\text{Ph}_n\text{SiCl}$ (**1**: $n = 0$; **2**: $n = 1$; **3**: $n = 2$) wurden mit Lithium in THF und in einem Gemisch von THF–Diethylether–*n*-Pentan im Volumenverhältnis 4:1:1 (Trapp-Mischung) umgesetzt. **1** reagiert mit Lithium in siedendem THF zum Homokupplungsprodukt $[(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}]_2$ (**4**). Die Umsetzung eines Gemisches von **1** und Me_3SiCl im Molverhältnis 1:2 mit Lithium in THF ergibt **4** und das Kreuzkupplungsprodukt $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{SiSiMe}_3$ (**7**). Bei der Reaktion von **2** mit Lithium in THF bei -78°C und in der Trapp-Mischung bei -110°C werden die Lithiumderivate $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMePh})_n\text{Li}$ (**8**: $n = 1$; **9**: $n = 2$; **10**: $n = 3$) und $\text{Me}_3\text{SiSiMePhLi}$ (**11**) gebildet, wobei **9** immer das Hauptprodukt ist. **8**–**11** werden mit Me_3SiCl und HMe_2SiCl als entsprechende Silylierungsprodukte $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiMePhSiMe}_3$ (**13a**), $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMePh})_2\text{SiMe}_2\text{R}$ (**14a**, **14b**; **a**: $\text{R} = \text{Me}$, **b**: $\text{R} = \text{H}$), $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMePh})_3\text{SiMe}_2\text{R}$ (**15a**, **15b**) und $\text{Me}_3\text{SiSiMePhSiMe}_2\text{R}$ (**16a**, **16b**) abgefangen. Die Umsetzung von **3** mit Lithium analog der von **2** führt zu den Lithiumderivaten $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiPh}_2)_n\text{Li}$ (**18**: $n = 1$; **19**: $n = 2$) und $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{Li}$ (**20**). Nach Abfangen mit Me_3SiCl und HMe_2SiCl werden die entsprechenden Disilane $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiPh}_2\text{SiMe}_2\text{R}$ (**23a**, **23b**) sowie die Trisilane

* Corresponding author.

$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiPh}_2)_2\text{SiMe}_2\text{R}$ (**24a**, **24b**) und $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{SiMe}_2\text{R}$ (**25a**, **25b**) erhalten. Neben **18**, **19** und **20** entsteht bei der Umsetzung von **3** mit Lithium in geringer Menge $\text{LiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{Li}$ (**21**), abgefangen als Tetrasilane $[\text{RMe}_3\text{SiPh}_2\text{Si}]_2$ (**26a**, **26b**). Die Reaktion eines Gemisches von **2** und Me_3SiCl im Molverhältnis 1:6 mit vier Äquivalenten Lithium in THF bei -78°C ergibt das Disilan $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiMeR}'\text{SiMe}_3$ (**17**) ($\text{R}' = 3,4,5,6\text{-Tetrakis(trimethylsilyl)cyclohex-1-enyl}$). Durch Reaktion eines Gemisches von **3** mit Me_3SiCl im Molverhältnis 1:10 mit 11 Äquivalenten Lithium unter gleichen Bedingungen wird $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiR}'_2\text{SiMe}_3$ (**27**) erhalten.

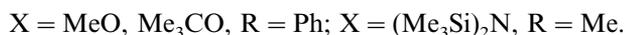
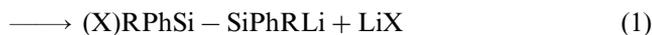
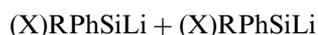
© 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Trimethylsilyloxyllithiums; Trimethylsilyloxydi- and trisilanes; Self-condensation; Silylenoids

1. Einleitung

Organolithiumverbindungen, die an einem Kohlenstoffatom ein Lithiumatom und als Abgangsgruppe ein Halogenatom oder eine RO-Gruppe tragen — Lithiumcarbenoide — sind eine häufig untersuchte und gut charakterisierte Verbindungsklasse [1–13]. Sie reagieren in Abhängigkeit von den gewählten Bedingungen, insbesondere von der Temperatur, als Nucleophil oder Elektrophil, wobei die elektrophile Reaktivität als ‘carbenoid-typisch’ angesehen wird.

Im Gegensatz zu Lithiumcarbenoiden und Organolithiumverbindungen mit einem Stickstoffatom in α -Stellung ($\text{N}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{Li}}{\text{C}}}$) [3,5,14–18] liegen über analoge Siliciumverbindungen erheblich weniger Untersuchungen vor (Übersicht in [19,20]). Bekannte stabile siliciumfunktionalisierte Silyllithiumverbindungen mit einem α -Heteroatom sind $(\text{Et}_2\text{N})_n\text{Ph}_{3-n}\text{SiLi}$ ($n = 1, 2$) [21,22], $(\text{Et}_2\text{N})\text{MePhSiLi}$ [21], $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X})\text{Ph}_2\text{SiLi}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{NH}$) [23], $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{Me}_{2-n}\text{Ph}_n\text{SiLi}$ ($n = 1, 2$) [24], $(\text{Me}_3\text{CO})_2\text{PhSiLi}$ [22,25] und $(\text{RO})\text{Ph}_2\text{SiLi}$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{C}, \text{Me}_2\text{CH}, \text{Me}$) [22,26]. Elektrophile und nucleophile Reaktivität, Silylenoidcharakter, wurde nur für die Verbindungen $(\text{RO})\text{Ph}_2\text{SiLi}$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]\text{MePhSiLi}$ nachgewiesen. Deutlicher Ausdruck des ambiphilen Verhaltens ist die Dimerisierung (Selbstkondensation) dieser Verbindungen zu den entsprechenden Disilanylithiumverbindungen (Gl. (1)), bei der ein Molekül als Nucleophil und ein anderes als Elektrophil reagiert.



Theoretische Untersuchungen zum Mechanismus der Selbstkondensation am $(\text{MeO})\text{H}_2\text{SiLi}$ zeigen, daß im zwei Moleküle $(\text{MeO})\text{H}_2\text{SiLi}$ enthaltenden Übergangszustand der Reaktion ein nucleophiles und ein elektrophiles Siliciumzentrum vorliegen [27]. Halogensilyllithiumverbindungen $(\text{X})\text{R}_2\text{SiLi}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) wurden bisher nur diskutiert als reaktive Intermediate mit Silylenoidcharakter bei der Erklärung der Ergebnisse der reduktiven Dehalogenierung von Dihalogensilanen R_2SiX_2 mit Lithium [28–30].

Uns interessierte, (1) ob sich trimethylsilyloxy-substituierte Silyllithiumverbindungen $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{SiLi}$, die eben-

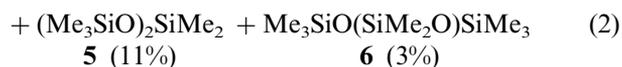
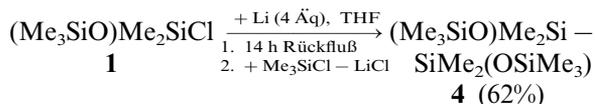
falls als siliciumfunktionalisierte Silyllithiumverbindungen betrachtet werden können, darstellen lassen und (2) inwieweit sie silylenoides Verhalten zeigen. Da der Me_3SiO -Substituent im Vergleich zu Alkoxy-substituenten die bessere Abgangsgruppe ist, erwarteten wir, daß der Silylenoidcharakter in Siloxysilyllithiumstärker als in Alkoxy-silyllithiumverbindungen ausgeprägt ist. Von den verschiedenen Methoden zur Synthese von Silyllithiumverbindungen [19,20,31] sollte das einfachste Verfahren, Umsetzung von Chlorsilanen mit Lithium, eingesetzt werden.

Nachfolgend stellen wir die Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Darstellung von trimethylsilyloxy-substituierten Silyllithiumverbindungen durch Reaktion der Trimethylsilyloxychlorosilane $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_{2-n}\text{Ph}_n\text{SiCl}$ (**1**: $n = 0$; **2**: $n = 1$; **3**: $n = 2$) mit Lithiumspänen und zum Reaktionsverhalten von Trimethylsilyloxy-silyllithiumverbindungen vor.

2. Ergebnisse und Diskussion

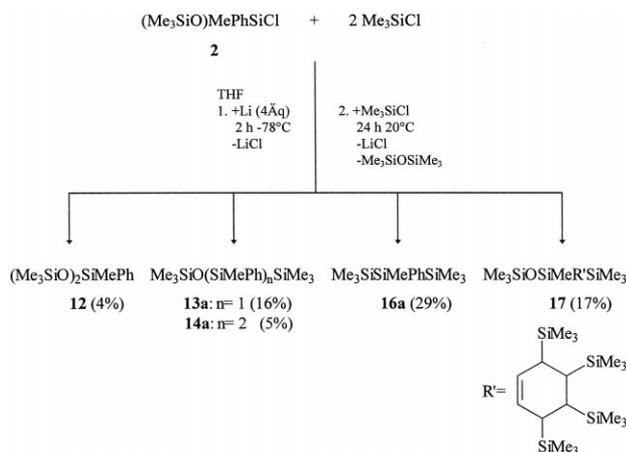
2.1. Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{SiCl}$ (**1**) mit Lithium

Bei Raumtemperatur reagiert Trimethylsilyloxychlorosilan **1** mit überschüssigem Lithium (4 Äquivalente = 4 Äq) in Tetrahydrofuran (THF) äußerst langsam. Beim Erhitzen des Gemisches am Rückfluß erfolgt eine deutliche Beschleunigung der Reaktion, und es entstehen das 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-1,2-tetramethyl-disilan (**4**) (Hauptprodukt) sowie die Siloxane **5** und **6** (Gl. (2)).



Sowohl die bei Raum- als auch die bei Rückflußtemperatur durchgeführte Umsetzung ergab keinerlei Hinweise auf die Bildung von Dimethyl(trimethylsilyloxy)silyllithium. In Proben, die vor vollständigem Umsatz von **1** aus der Reaktionslösung entnommen und mit Chlotrimethylsilan versetzt wurden, ließ sich als einziges Disilan nur **4** nachweisen.

Die Reaktion eines Gemisches von **1** und Chlor-trimethylsilan im Molverhältnis 1:2 mit Lithium ergibt



Schema 2.

Das entsprechend Gl. (4) und (5) entstandene Lithiumtrimethylsilanolat setzt sich bei den tiefen Reaktionstemperaturen partiell zum Siloxan **12** um (Schema 1), dessen Bildung, wie oben erwähnt, schon während der Umsetzung von **2** mit Lithium beobachtet wurde. Der größere Teil verbleibt im Reaktionsgemisch und führt in Abhängigkeit vom Abfangreagenz zum Hexamethyl- oder Pentamethyldisiloxan.

Der Bildungsweg für das Trimethylsilylsilyllithium **11**, dessen Entstehen besonders durch das Abfangsprodukt **16b** belegt wird, ist nicht geklärt.

Die Verfolgung der Umsetzung von **2** mit Lithium in THF bei -80°C mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie (INEPT-Technik) läßt nur die Abnahme von **2** sowie die Bildung von **12** und des Trimethylsilyloxydisilanyl-lithiums **9** eindeutig erkennen (**9** (Diastereomergemisch): $\delta(^{29}\text{Si}, \text{THF}) = 3.3, 4.4$ [Si(CCCO)]; $-7.8, -5.8$ [Si(C-COSi)]; -37.0 breites Signal [Si(CCSiLi)] ppm). Dieser Befund spricht dafür, daß das Trimethylsilyloxydisilanyl-lithium **8**, das für das Entstehen von **9** und **10** wesentlich ist, in der Lösung nur in geringer Konzentration vorliegt. Es reagiert offensichtlich sehr schnell mit sich selbst entsprechend Gl. (4) zu **9**.

Die Selbstkondensation des Trimethylsilyloxydisilanyl-lithiums **8** entsprechend Gl. (4) läßt sich erheblich und die Reaktion von **8** und **9** unter Abspaltung von LiOSiMe_3 (Gl. (5)) völlig zurückdrängen, wenn ein Gemisch von Trimethylsilyloxychlorosilan **2** und Me_3SiCl im Molverhältnis 1:2 mit überschüssigem Lithium bei -78°C umgesetzt wird (Schema 2).

Die Ausbeute des Trimethylsilyloxydisilans **13a**, Abfangprodukt von **8**, ist deutlich größer und die des Trimethylsilyloxytrisilans **14a**, Abfangprodukt von **9**, erheblich kleiner als bei der analogen Reaktion von **2** mit Lithium (Schema 1). Das Trimethylsilyloxytetrasilan **15a**, Abfangprodukt des nach Gl. (5) gebildeten Trimethylsilyloxytrisilanyl-lithiums **10**, ließ sich im Reaktionsgemisch nicht mehr nachweisen. Die Bildung des Siloxans **12** im Verlauf der Umsetzung ist ein zusätz-

licher Beleg dafür, daß trotz der Gegenwart des Abfangreagenzes Me_3SiCl noch eine Selbstkondensation des Trimethylsilyloxydisilanyl-lithiums **8** erfolgt. Bemerkenswert ist, daß das Abfangprodukt des Trimethylsilyloxydisilanyl-lithiums **11**, das Trisilan **16a**, bei der Umsetzung von **2** mit Lithium bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlortrimethylsilan deutlich gegenüber der Reaktion von **2** mit Lithium zunimmt. Als weiteres Produkt entsteht das tetrakis(trimethylsilyl)cyclohexenyl-substituierte Trimethylsilyloxydisilan **17**. In diesem Falle findet neben der Kupplung des Trimethylsilyloxydisilanyl-lithiums **8** mit Chlortrimethylsilan eine reduktive Tetrasilylierung des Phenylsubstituenten statt. Die reduktive Tetrasilylierung von Phenylgruppen wurde schon häufiger bei der Reaktion von Gemischen aus Phenylchlorosilanen und Chlortrimethylsilan mit Lithium beobachtet [24,32,33].

Die Bildung von **12**, **13a**, **14a** und **16a** läßt sich völlig unterdrücken, wenn ein Gemisch von **2** und Me_3SiCl im Molverhältnis 1:6 mit Lithium analog Schema 2 umgesetzt wird. In befriedigender Ausbeute entsteht **17** (59%).

2.3. Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Ph}_2\text{SiCl}$ (**3**) mit Lithium

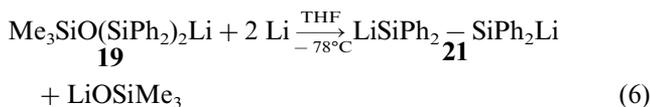
Das Trimethylsilyloxychlorosilan **3** reagiert mit Lithiumspänen bei -78°C in THF (Variante A) und bei -110°C in einer Trapp-Mischung (Variante B) zu dunkelgrünen Lösungen. Während der Reaktion entsteht in geringem Umfange das Siloxan $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$ (**22**).

Weiterhin werden neben dem erwarteten Trimethylsilyloxydisilanyl-lithium **18**, Trimethylsilyloxydisilanyl-lithium **19** und Trimethylsilylsilyllithium **20** sowie im Falle der bei -78°C durchgeführten Reaktion außerdem das 1,2-Dilithiumderivat $\text{LiSiPh}_2\text{SiPh}_2\text{Li}$ (**21**) gebildet, wie aus den mit Chlortrimethylsilan und Chlordimethylsilan erhaltenen Abfangprodukten, den Trimethylsilyloxydisilanen **23**, Trimethylsilyloxytrisilanen **24**, Trisilanen **25** und den Tetrasilanen **26**, hervorgeht (Schema 3). Die zu **18**, **19**, **20** und **22** analogen Verbindungen entstanden auch im Verlaufe der Reaktion von **2** mit Lithium (analoge Paare: **8**–**18**, **9**–**19**, **11**–**20**, **12**–**22**), ein Befund, der zeigt, daß sich das Reaktionsgeschehen bei der Umsetzung der Trimethylsilyloxychlorosilane **2** und **3** mit Lithium stark ähnelt.

Die Bildung von **19** sowohl bei -78 als auch bei -110°C belegt, daß das Trimethylsilyloxydisilanyl-lithium **18** bei beiden Temperaturen partiell einer Selbstkondensation entsprechend Gl. (2) unterliegt. Diese Reaktion deutet auf silylenoide Eigenschaften von **18** hin. Der Silylenoidcharakter von **18** ist entsprechend unseren Erwartungen (s. Section 1) stärker ausgeprägt als in den analogen Alkoxydisilanyl-lithiumverbindungen $(\text{RO})\text{Ph}_2\text{SiLi}$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{C}, \text{Me}$) [22,26], die bei -78°C noch keine Selbstkondensation eingehen. Aus den Ausbeuten der

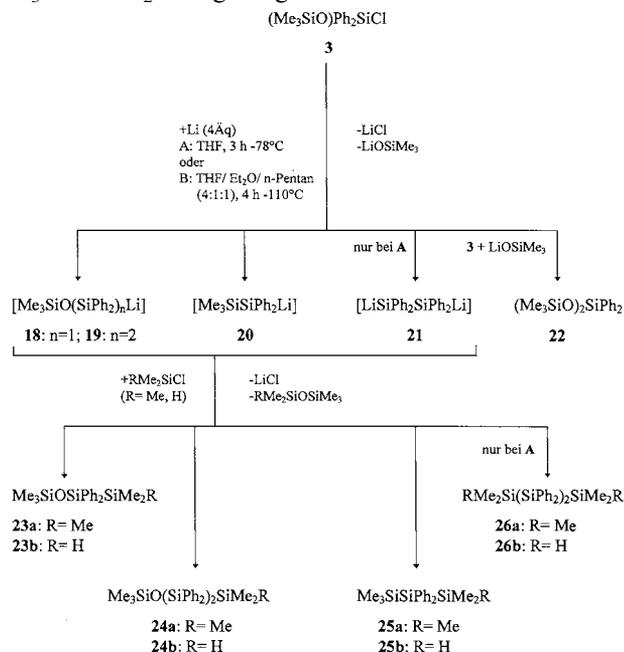
Abfangprodukte für **8** und **9** (Schema 2) einerseits sowie für **18** und **19** (Schema 3) andererseits folgt, daß **18** weniger zur Selbstkondensation neigt als **8**. Die höhere Stabilität von **18** gegenüber der von **8** ist auf den zweiten Phenylsubstituenten zurückzuführen. Weiterhin läßt sich den Ausbeuten entnehmen, daß beide Trimethylsilyloxysilyllithiumverbindungen bei -110 erheblich stabiler sind als bei -78°C .

Das Trimethylsilyoxydisilanylolithium **19** reagiert bei -78°C in geringem Ausmaße mit Lithium unter Si – O-Bindungsspaltung zum 1,2-Dilithiumderivat **21** (Gl. (6)), das mit Me_3SiCl als **26a** bzw. HMe_2SiCl als **26b** abgefangen wird (Schema 3).



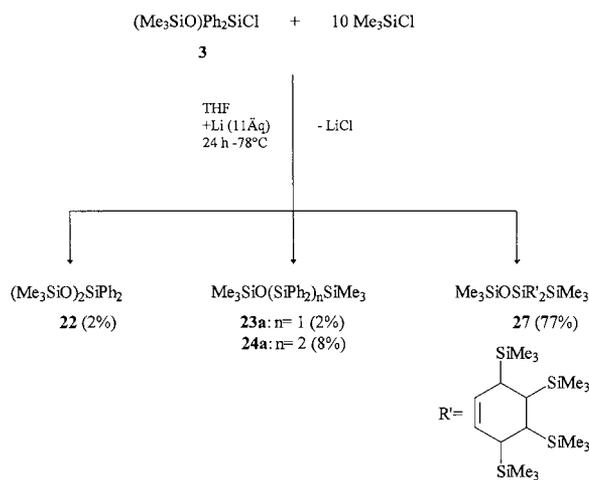
Für die Disiloxane $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$, $[(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Si}]_2\text{O}$ und $\text{Ph}_3\text{SiOSiMe}_3$ wurde eine Si – O-Bindungsspaltung durch Lithium in THF bei Raumtemperatur bereits beschrieben [34], wobei im unsymmetrisch substituierten Disiloxan aufgrund der im Vergleich zum Me_3SiLi höheren Stabilität des Ph_3SiLi [31] die $(\text{Ph}_3\text{Si})\text{Si} - \text{O}$ -Bindung gespalten wird.

Das durch Selbstkondensation von **18** und durch Si – O-Bindungsspaltung von **19** entstandene LiOSiMe_3 reagiert zum Teil mit noch nicht umgesetzten **3** zum Siloxan **22**. Der Rest wird als $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ oder $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{H}$ abgefangen.



Variante	Abfangreagenz	Abfangprodukte und 22 (%)				
A	Me_3SiCl	23a (19)	24a (27)	25a (22)	26a (5)	22 (8)
A	HMe_2SiCl	23b (18)	24b (29)	25b (17)	26b (4)	22 (8)
B	Me_3SiCl	23a (47)	24a (28)	25a (17)	-	22 (8)

Schema 3.



Schema 4.

Erstaunlich ist, daß bei der Umsetzung eines Gemisches von **3** und Me_3SiCl im Molverhältnis 1:10 mit 11 Äquivalenten Lithium in geringem Umfange **24a**, das Abfangprodukt des Trimethylsilyoxydisilanylolithiums **19**, erhalten wird (Schema 4). Dieses Ergebnis läßt erkennen, daß die Selbstkondensation des intermediär gebildeten Trimethylsilyloxysilyllithiums **18** eine sehr begünstigte Reaktion ist. Hauptprodukt der Umsetzung ist das sterisch überladene bis[tetrakis(trimethylsilyl)cyclohexenyl]-substituierte Trimethylsilyoxydisilan **27**, entstanden durch Kupplung von $\text{Me}_3\text{SiOSiPh}_2\text{Li}$ (**19**) mit Me_3SiCl und reduktive Tetrasilylierung der Phenylsubstituenten. Als weitere Verbindungen wurden **22** und **23a** eindeutig identifiziert.

Der Bildungsweg von $\text{Me}_3\text{SiSiPh}_2\text{Li}$ (**20**) (Schema 3) ist wie der von $\text{Me}_3\text{SiSiMePhLi}$ (**11**) noch ungeklärt. Aus dem Anteil der Abfangprodukte **25** (Schema 3) und **16** (Schema 2) wird ersichtlich, daß **20** verglichen mit **11** bevorzugt entsteht.

3. Experimentelles

Massenspektren: Massenspektrometer AMD 402-3 (INTECTRA GmbH). GC/MS: Kopplung Gaschromatograph Hewlett Packard HP-5890-II/Massenspektrometer HP 59827 A. Gaschromatographie: Hewlett Packard HP-5890-II, Kapillarsäule HP1 (FS, unpolar) 25 m; CHROMPACK CP 9002, Kapillarsäule WCOT (FS, unpolar) 25 m. Präparative Gaschromatographie: HP-5890-II der Fa. Gerstel, Kapillarsäulen HP5 und HP FFAP 30 m. NMR-Spektren: Bruker ARX 400 Kernresonanzspektrometer, 30–50%ige Lösungen in C_6D_6 , Referenz C_6D_6 , chemische Verschiebungen bezogen auf TMS. IR-Spektren: Nicolet 205 FT-IR-Spektrometer, Flüssigkeiten kapillar, Feststoffe in Nujol, jeweils zwischen KBr-Platten.

Die Darstellung der Trimethylsiloxychlorsilane **1–3** erfolgte unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Alle anderen Umsetzungen wurden in trockenen, entgasten Lösungsmitteln in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und gereinigt sowie mit Natriumdraht unter Argon aufbewahrt. Me_3SiCl und HMe_2SiCl wurden mit wenig CaH_2 behandelt, um Spuren von gelöstem HCl zu entfernen.

Der Reaktionsverlauf der Trimethylsiloxychlorsilane **1–3** bzw. der Gemische von Trimethylsiloxychlorsilan **1–3**/Chlortrimethylsilan mit Lithiumspänen wurde gaschromatographisch über die Abnahme des Trimethylsiloxychlorsilans verfolgt.

Die Verbindungen **4**, **6**, **14a**, **17**, **23a**, **23b**, **24a**, **25b** und **27** konnten durch fraktionierte Destillation bzw. Umkristallisation, die Verbindungen **7**, **13a**, **16a**, **16b** und **25a** durch präparative GC rein erhalten werden. Sie wurden mittels ihrer Elementaranalysen (außer **7**, **13a**, **16a**, **16b**, **25a**), Massen-, NMR- und teilweise IR-Spektren identifiziert und charakterisiert. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten in Gemischen erfolgte durch gaschromatographische, spektroskopische und GC/MS-Untersuchungen sowie im Falle der Siloxane **5**, **6**, **12**, **22** durch Datenvergleich mit authentischen Proben. Bekannte Verbindungen sind neben diesen Siloxanen **4** [35], **7** [36], **13a** [37,38], **16a** [39,40], **25a** [41,42] und **26a** [22,42].

Die in den Gl. (2) und (3) sowie in den Schemata 1–4 angegebenen Ausbeuten basieren auf gaschromatographischen Untersuchungen aller bei der Aufarbeitung der Reaktionsansätze erhaltenen Fraktionen (reine und/oder Mischfraktionen). Die Ausbeute der durch Destillation bzw. Umkristallisation isolierten Verbindungen ist in den jeweiligen Arbeitsvorschriften zusammen mit den analytischen Daten angegeben. Sie ist aufgrund von Verlusten bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische sehr ähnlicher Verbindungen deutlich geringer.

3.1. Darstellung der Siloxychlorsilane $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{SiCl}$ (**1**), $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{MePhSiCl}$ (**2**) und $(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Ph}_2\text{SiCl}$ (**3**)

Die Trimethylsiloxychlorsilane **1** [43,44], **2** [45,46] und **3** [46] wurden analog der Darstellung von **1** in [44] durch Reaktion der Chlorsilane Me_2SiCl_2 , MePhSiCl_2 bzw. Ph_2SiCl_2 mit NaOSiMe_3 im Molverhältnis 1.1:1 in *n*-Pentan– Et_2O (Volumenverhältnis 3:2) bei -78°C in Ausbeuten von $\sim 50\%$ synthetisiert. Von den Verbindungen, die durch ihre Elementaranalysen, IR-Spektren, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren charakterisiert wurden, sind die noch nicht beschriebenen analytischen Daten angegeben.

1: ^{13}C -NMR: $\delta = 1.7$ (Me_3Si), 4.2 (SiMe_2) ppm.

2: ^1H -NMR: $\delta = 0.10$ (s, Me_3Si , 9H), 0.51 (s, MeSi , 3H), 7.18–7.55 (m, PhSi , 5H) ppm. ^{13}C -NMR: $\delta = 1.7$ (Me_3Si); 3.2 (MeSi); PhSi 133.4 (C-1), 130.7 (C-2), 128.5 (C-3), 128.2 (C-4) ppm. IR: $\nu(\text{SiOSi})$ 1071, $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1251, 1264; $\delta(\text{PhSi})$ 1430 cm^{-1} .

3: ^1H -NMR: $\delta = 0.12$ (s, Me_3Si , 9H), 7.13–7.69 (m, PhSi , 10H) ppm. ^{13}C -NMR: $\delta = 1.9$ (Me_3Si); PhSi 134.4 (C-1), 134.3 (C-2), 131.1 (C-3), 128.3 (C-4) ppm. ^{29}Si -NMR: $\delta = -21.8$ [$\text{Si}(\text{CCOCl})$], 14.1 [$\text{Si}(\text{CCCO})$] ppm. IR: $\nu(\text{SiOSi})$ 1075, $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1253, $\delta(\text{PhSi})$ 1430 cm^{-1} . Anal. gef. C, 58.89; H, 6.29. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{OCiSi}_2$ (306.94) ber.: C, 58.70; H, 6.24%.

3.2. Reaktion von **1** mit Lithium, Darstellung von 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**4**)

Zu 0.14 mol Li-Spänen in 70 ml THF werden unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur ($\sim 20^\circ\text{C}$) 0.035 mol **1**, gelöst in 30 ml THF, getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch 14 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das überschüssige Lithium abgetrennt. Die farblose Lösung wird unter Rühren mit 0.07 mol Me_3SiCl versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden THF und Me_3SiCl abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit 50 ml *n*-Pentan versetzt. Das unlösliche LiCl wird über eine mit trockenem Kieselgur belegte Fritte abfiltriert, zweimal mit wenig *n*-Pentan gewaschen und vom Filtrat das *n*-Pentan unter leicht vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum über eine kleine Vigreux-Kolonnen destilliert. Neben Gemischen, die aus **4**, **5** und **6** bestehen, wird eine Fraktion mit reinem **4** erhalten.

4: Ausbeute: 2.3 g (23%). Sdp.: $75\text{--}78^\circ\text{C}$ (10 Torr). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 294 (1) [M^+], 279 (10) [$\text{M} - \text{Me}^+$], 221 (99) [$\text{M} - \text{SiMe}_3^+$], 147 (100) [$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2^+$], 73 (78) [SiMe_3^+]. ^1H -NMR: $\delta = 0.08$ (s, Me_3SiO , 18H), 0.24 (s, Me_2Si , 12H) ppm. ^{13}C -NMR: $\delta = 2.0$ (Me_2Si), 3.2 (Me_3SiO) ppm. ^{29}Si -NMR: $\delta = -0.3$ [$\text{Si}(\text{CCOSi})$], 7.7 [$\text{Si}(\text{CCCO})$] ppm. Anal. gef. C, 40.56; H, 10.26. $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_4$ (294.693) ber.: C, 40.76; H, 10.26%.

3.3. Reaktion eines Gemisches von **1** und Chlortrimethylsilan im Molverhältnis 1:2 mit Lithium, Bildung von **4** und 1-Trimethylsiloxy-pentamethyl-disilan (**7**)

Zu 0.14 mol Li-Spänen in 70 ml THF wird unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch von 0.035 mol **1** und 0.07 mol Me_3SiCl , gelöst in 30 ml THF, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 96 h bei Raumtemperatur wird analog Section 3.2 aufgearbeitet. Destillation des Rückstandes über eine kleine Vigreux-Kolonnen bei einem Druck von 17 Torr ergibt im Temperaturbereich von $61\text{--}90^\circ\text{C}$ vier Fraktionen die **4**, **5**, **6**

und **7** in unterschiedlichen Anteilen enthalten. Der maximale Gehalt an **7** beträgt in einer Fraktion (63–70°C) 46%. Aus dieser Fraktion läßt sich **7** durch präparative GC rein isolieren.

7: C₈H₂₄OSi₃ (220.54). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 220 (6) [M]⁺, 205 (16) [M – Me]⁺, 147 (100) [M – SiMe₃]⁺, 117 (7) [Me₃SiOSi]⁺, 73 (27) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR: δ = 0.04 (s, Me₃Si, 9H), 0.11 (s, Me₃SiO, 9H), 0.19 (s, Me₂Si, 6H) ppm. ¹³C-NMR: δ = –2.3 (Me₃Si), 1.5 (Me₂Si), 2.4 (Me₃SiO) ppm. ²⁹Si-NMR: δ = –23.3 [Si(CCCSi)], 4.3 [Si(CCOSi)], 7.2 [Si(CCCO)] ppm.

3.4. Umsetzung der Trimethylsiloxylchlorosilane **2** und **3** mit Lithium in THF bei –78°C oder in einer Trapp-Mischung bei –110°C sowie Abfangen gebildeter Lithiumsilanide mit Chlortrimethyl- und Chlordimethylsilan

Aufgrund der Analogien bei der experimentellen Durchführung wird für die Umsetzungen der Trimethylsiloxylchlorosilane **2** und **3** mit Lithium und die Abfangreaktionen eine allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben. Die Aufarbeitung der Rohprodukte ist gesondert beschrieben. Einige Details der Reaktionen sind in den Schemata 1 und 3 aufgeführt.

3.4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch von 0.14 mol Lithiumspänen und 70 ml THF oder 70 ml einer Trapp-Mischung (THF–Et₂O–*n*-Pentan im Volumenverhältnis 4:1:1) wird auf –78°C (Umsetzungen in THF) bzw. –110°C (Umsetzungen in der Trapp-Mischung) abgekühlt. Zu dem jeweiligen Gemisch werden unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 15 min 0.035 mol Trimethylsiloxylchlorosilan **2** oder **3**, gelöst in 30 ml THF oder Trapp-Mischung, getropft. Anschließend wird das Gemisch bei –78 oder –110°C bis zum vollständigem Umsatz des Siloxylchlorosilans gerührt (Reaktionszeiten für **2** in Schema 1, für **3** in Schema 3). Die Lösungen färbten sich dunkelbraun (Umsetzung von **2**) bzw. dunkelgrün (Umsetzung von **3**). Nach Verbrauch des Siloxylchlorosilans wird das überschüssige Lithium abgetrennt. Die Lithiumsilanidlösungen werden bei der jeweiligen Reaktionstemperatur unter Rühren mit 0.07 mol Abfangreagenz Me₃SiCl oder HMe₂SiCl versetzt und im Verlaufe von 30 min auf Raumtemperatur (~20°C) erwärmt. Danach werden die Reaktionsgemische 24 h bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Anschließend wird das THF bzw. das Lösungsmittelgemisch und das überschüssige Abfangreagenz im Vakuum bei 20°C abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml *n*-Pentan versetzt. Das unlösliche LiCl wird über eine mit trockenem Kieselgur belegte Fritte abfiltriert und zweimal mit wenig *n*-Pentan gewaschen. Vom Filtrat wird das *n*-Pentan unter leicht vermindertem Druck abgezo-

gen. Der jeweilige Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert.

Die abdestillierten Lösungsmittel enthalten in Abhängigkeit vom eingesetzten Abfangreagenz (Me₃Si)₂O oder HMe₂SiOSiMe₃.

Für die ²⁹Si-NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von **2** mit Lithium bei –80°C in THF (Locksubstanz C₆D₆) entsprachen Stöchiometrieverhältnis Li/**2** und Konzentration von **2** in THF den obigen Werten.

3.4.2. Abfangprodukte der Lithiumsilanide aus der Umsetzung von **2** mit Lithium

THF, –78°C, Abfangreagenz Me₃SiCl.

Destillation des Rückstandes über eine kleine Vigreux-Kolonnen (60–140°C/0.2 Torr) ergibt eine Fraktion aus reinem **14a** (130–132°C) und drei Fraktionen im Siedebereich von 60–125°C, die aus Gemischen von **12**, **14a** sowie sehr wenig **13a** und **16a** bestehen. Im Destillationsrückstand befinden sich neben unbekanntem Produkten **14a** und **15a**, wobei letzteres auf ~30% angereichert wurde.

Trapp-Mischung, –110°C, Abfangreagenz Me₃SiCl.

Das Ergebnis der fraktionierten Destillation entspricht dem obigen. Jedoch ist der Anteil von **13a** in den Mischfraktionen deutlich größer. Aus der Fraktion mit dem höchsten Gehalt an **13a** wird diese Verbindung durch präparative GC rein erhalten.

THF, –78°C, Abfangreagenz HMe₂SiCl.

Destillation des Rückstandes über eine Spaltrohrkolonne (Mikro-Spaltrohr-System D100, Fischer) im Temperaturbereich von 60–140°C bei einem Druck von 0.3 Torr führt zu drei Fraktionen, die aus **12** und **16b** (60–95°C), **12**, **16b** und **14b** (95–130°C) und reinem **14b** (135–136°C) bestehen. Der Destillationsrückstand enthält unbekanntem Produkte, **14b** sowie angereichert **15b** (~35%). Aus der zweiten Fraktion wird **16b** durch präparative GC rein gewonnen.

1-Trimethylsilyloxy-2-phenyl-2,3,3,3-tetramethyldisilan (**13a**) [37,38]: C₁₃H₂₆OSi₃ (282.61). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 282 (5) [M]⁺, 267 (6) [M – Me]⁺, 209 (100) [M – SiMe₃]⁺, 193 (36) [M – OSiMe₃]⁺, 135 (25), 73 (51) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR: δ = 0.12 (s, Me₃Si, 9H), 0.14 (s, Me₃SiO, 9H), 0.47 (s, MeSi, 3H), 7.20–7.57 (m, PhSi, 5H) ppm. ¹³C-NMR: δ = –2.2 (Me₃Si), 0.8 (MeSi), 2.2 (Me₃SiO); PhSi 133.2 (C-1), 129.3 (C-2), 128.3 (C-3), 127.8 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: δ = –22.7 [Si(CCCSi)], –4.1 [Si(CCOSi)], 8.6 [Si(C-CCO)] ppm.

1-Trimethylsilyloxy-1,2-dimethyl-1,2-diphenyl-3,3,3-trimethyl-trisilan (**14a**): Ausbeute: 2.9 g (21%). Sdp.: 130–132°C (0.2 Torr). GC: Diastereomeregemisch ca. 1.3:1. MS (EI, 70eV): m/z (%) = 402 (4) [M]⁺, 387 (3) [M – Me]⁺, 209 (100) [Me₃SiOSiMePh]⁺, 193 (61) [Me₃SiSiMePh]⁺, 178 (46), 73 (27) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR:

$\delta = 0.08, 0.09$ (s, Me₃Si, 9H), 0.10, 0.11 (s, Me₃SiO, 9H), 0.43, 0.44 (s, MeSiSi, 3H), 0.52, 0.56 (s, MeSiO, 3H), 7.12–7.52 (m, PhSi, 10H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -9.0, -8.8$ (MeSi), $-1.4, -1.4$ (Me₃Si), 1.4, 1.5 (MeSiO), 2.0, 2.0 (Me₃SiO); PhSi 134.6, 134.7 (C-1), 132.9, 133.0 (C-2), 128.9, 129.0 (C-3), 128.0, 128.0 (C-4); PhSi 140.4, 140.6 (C-1), 136.4, 136.5 (C-2), 134.6, 134.7 (C-3), 132.9, 133.0 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -49.3, -49.0$ [Si(CCSiSi)]; $-16.3, -16.2$ [Si(CCCSi)]; $-2.9, -2.5$ [Si(CCOSi)]; 9.2, 9.4 [Si(CCCO)] ppm. IR: $\nu(\text{SiOSi})$ 1049; $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1243, 1253, 1260; $\delta(\text{PhSi})$ 1407, 1428 cm⁻¹. Anal. gef. C, 59.45; H, 8.39. C₂₀H₃₄O₅Si₄ (402.837) ber.: C, 59.62; H, 8.51%.

1-Trimethylsiloxy-1,2,3-trimethyl-1,2,3-triphenyl-4,4,4-trimethyl-tetrasilan (**15a**): Me₃SiOSiMePhSi*MePhSiMePhSiMe₃: C₂₇H₄₂O₅Si₅ (523.07). GC: Diastereomerengemisch ca. 1:1.3. MS (EI, 70eV): m/z (%) = 522 (1) [M]⁺, 507 (2) [M - Me]⁺, 449 (17) [M - SiMe₃]⁺, 209 (42) [Me₃SiOSiMePh]⁺, 193 (48) [Me₃SiSiMePh]⁺, 135 (100) [SiPhMe₃]⁺, 73 (43) [Me₃Si]⁺. ¹H-NMR: $\delta = 0.09-0.15$ [breites Signal für (Me₃Si, 9H), (Me₃SiO, 9H) und (MePhSiO, 3H)], 0.65–0.67 (br, MePhSi*, 3H), 1.02–1.04 (br, MePhSi, 3H), 6.8–7.5 (m, PhSi, 15H) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -47.6, -47.4, -47.2, -47.1$ [Si(CCSi*Si)]; $-44.2, -44.1, -43.9, -43.6$ [Si*(CCSiSi)]; $-14.9, -14.8, -14.7, -14.6$ [Si(CCCSi)]; $-3.1, -2.9, -2.7, -2.6$ [Si(CCOSi)]; 9.2, 9.3, 9.4, 9.5 [Si(CCCO)] ppm.

1-Trimethylsiloxy-1,2-dimethyl-1,2-diphenyl-3-hydrido-3,3-dimethyl-trisilan (**14b**): Ausbeute: 4.4 g (65%). Sdp.: 135–136°C (0.3 Torr). GC: Diastereomerengemisch ca. 1.3:1. MS (EI, 70eV): m/z (%) = 388 (4) [M]⁺, 373 (5) [M - Me]⁺, 329 (5) [M - SiMe₂H]⁺, 209 (100) [Me₃SiOSiMePh]⁺, 178 (71) [Me₂SiSiMePh]⁺, 135 (41), 73 (18) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR: $\delta = 0.08, 0.10$ (s, Me₃SiO, 9H), 0.13, 0.15 (d, HMe₂Si, 6H), 0.45, 0.46 (s, MeSiSi, 3H), 0.54, 0.58 (s, MeSiO, 3H), 4.14 (septet, HSi, 1H), 7.10–7.57 (m, PhSi, 10H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -8.4, -8.2$ (MeSi), $-5.6, -5.5$ (Me₂HSi), 1.77, 1.81 (MeSiO), 2.33, 2.37 (Me₃SiO); PhSi 135.2, 135.2 (C-1), 133.4, 133.3 (C-2), 129.5, 129.4 (C-3), 128.1, 128.1 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -48.9, -48.7$ [Si(CCSiSi)]; $-37.2, -37.1$ [Si(CCHSi)]; $-3.4, -3.1$ [Si(CCOSi)]; 9.3, 9.4 [Si(CCCO)] ppm; $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 177.4$ Hz. IR: $\nu(\text{SiOSi})$ 1054; $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1245, 1253, 1260; $\delta(\text{PhSi})$ 1410, 1428; $\nu(\text{SiH})$ 2090 cm⁻¹. Anal. gef. C, 58.77; H, 8.25. C₁₉H₃₂O₅Si₄ (388.803) ber.: C, 58.69; H, 8.29%.

1-Trimethylsiloxy-1,2,3-trimethyl-1,2,3-triphenyl-4-hydrido-4,4-dimethyl-tetrasilan (**15b**): Me₃SiOSiMePhSi*MePhSiMePhSiMe₂H: C₂₆H₄₀O₅Si₅ (509.029). GC: Diastereomerengemisch ca. 1:1.5. MS (EI, 70eV): m/z (%) = 508 (3) [M]⁺, 493 (4) [M - Me]⁺, 449 (22) [M - SiMe₂H]⁺, 299 (8) [SiMePhSiMePhSiMe₂H]⁺, 222 (49) [SiMeSiMePhSiMe₂H]⁺, 209 (86) [Me₃SiOSiMePh]⁺, 135 (100), 73 (26) [Me₃Si]⁺. ¹H-NMR: $\delta = 0.14, 0.16$

(d, Me₂HSi, 6H), 0.18, 0.19 (s, Me₃SiO, 9H), 0.42–0.56 (MeSi, 9H), 4.11 (septet, HSi, 1H), 7.06–7.65 (m, PhSi, 15H) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -47.2$ [Si(CCSi*Si)]; -43.5 [Si*(CCSiSi)]; $-36.5, -36.4$ [Si(CCHSi)]; $-3.0, -2.9, -2.7, -2.6$ [Si(CCOSi)]; 9.5, 9.7 [Si(CCCO)] ppm; $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 177.3$ Hz. IR: $\nu(\text{SiOSi})$ 1051; $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1246, 1261; $\delta(\text{PhSi})$ 1409, 1428; $\nu(\text{SiH})$ 2122 cm⁻¹.

1-Hydrido-1,1,3,3,3-pentamethyl-2-methyl-2-phenyl-trisilan (**16b**): C₁₂H₂₄Si₃ (252.58). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 252 (9) [M]⁺, 237 (10) [M - Me]⁺, 193 (47) [M - SiMe₂H]⁺, 178 (86) [Me₃SiSiPh]⁺, 135 (100), 105 (21), 73 (47) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR: $\delta = 0.155$ (d, Me₂HSi, 6H), 0.161 (s, Me₃Si, 9H), 0.42 (s, MePhSi, 3H), 4.19 (septet, H Si, 1H), 7.13–7.51 (m, PhSi, 5H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -8.7$ (MeSi), -5.6 (Me₂HSi), -1.3 (Me₃Si); PhSi 134.9 (C-1), 133.6 (C-2), 129.9 (C-3), 128.4 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -46.0$ [Si(CCSiSi)], -37.6 [Si(CCHSi)], -16.1 [Si(CCCSi)] ppm; $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 176.3$ Hz.

3.4.3. Abfangprodukte der Lithiumsilanide aus der Umsetzung von **3** mit Lithium

THF, -78°C , Abfangreagenz Me₃SiCl.

Destillation des Rückstandes über eine kleine Vigreux-Kolonnen ergibt zwei Fraktionen (84–130°C/0.03 Torr), die **22**, **23a** und **25a** in unterschiedlichen Anteilen enthalten und zwei Fraktionen (130–160°C/0.03 Torr), die aus Gemischen von **23a**, **24a** und **25a** bestehen. Im Destillationsrückstand kristallisiert das Tetrasilan **26a** aus, das durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gereinigt wird. Durch präparative GC wird aus einer Fraktion **25a** rein gewonnen.

Trapp-Mischung, -110°C , Abfangreagenz Me₃SiCl. Destillation des öligen Rückstandes über eine Spaltrohrkolonne (90–160°C/0.03 Torr) ergibt vier Fraktionen, die **22** und **23a** (90–95°C), reines **23a** (95–97°C), **23a** und **25a** (97–130°C) sowie **23a**, **25a** und **24a** (130–160°C) enthalten. Im Destillationsrückstand kristallisiert **24a** aus. Umkristallisation aus *n*-Hexan führt zu reinem **24a**.

THF, -78°C , Abfangreagenz HMe₂SiCl.

Destillation des öligen Rückstandes über eine Spaltrohrkolonne (85–120°C/0.03 Torr) ergibt vier Fraktionen, die **22** und **23b** (85–89°C), reines **23b** (89–91°C), **23b** und **25b** (91–109°C) und reines **25b** (109–111°C) enthalten. Im Destillationsrückstand kristallisiert ein Gemisch von **24b** und **26b** aus. **24b** läßt sich durch Umkristallisation aus *n*-Hexan rein gewinnen.

1-Trimethylsiloxy-1,1-diphenyl-2,2,2-trimethyl-disilan (**23a**): Ausbeute: 2.7 g (22%). Sdp.: 95–97°C (0.03 Torr). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 344 (14) [M]⁺, 329 (10) [M - Me]⁺, 271 (100) [M - SiMe₃]⁺, 193 (95) [M - SiMe₃ - C₆H₆]⁺, 73 (12) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR: $\delta = 0.13$ (s, Me₃SiSi, 9H), 0.22 (s, Me₃SiO, 9H), 7.20–7.69 (m, PhSi, 10H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -1.6$

(Me₃Si), 2.2 (Me₃SiO); PhSi 136.6 (C-1), 134.2 (C-2), 129.4 (C-3), 127.8 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -22.3$ [Si(CCCSi)], -11.6 [Si(CCOSi)], 9.5 [Si(CCCO)] ppm. Anal. gef. C, 62.89; H, 8.25. C₁₈H₂₈OSi₃ (344.681) ber.: C, 62.72; H, 8.19%.

1-Trimethylsiloxy-1,1,2,2-tetraphenyl-3,3,3-trimethyl-trisilan (**24a**): Ausbeute: 2.4 g (13%). Schmp.: 221–222°C. MS (EI, 70eV): m/z (%) = 526 (4) [M]⁺, 511 (3) [M – Me]⁺, 453 (4) [M – SiMe₃]⁺, 376 (54) [M – SiMe₃ – Ph]⁺, 271 (100) [Me₃SiOSiPh₂]⁺, 73 (10) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR: $\delta = 0.15$ (s, Me₃Si, 9H), 0.22 (s, Me₃SiO, 9H), 7.15 – 7.77 (2 × m, PhSi, 20H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -0.5$ (Me₃Si), 2.3 (Me₃SiO); Ph₂SiO 137.1 (C-1), 136.9 (C-2), 129.9 (C-3), 128.1 (C-4); Ph₂Si 136.9 (C-1), 135.0 (C-2), 129.9 (C-3), 128.1 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -44.0$ [Si(CCSiSi)], -15.7 [Si(CCCSi)], -11.6 [Si(CCOSi)], 10.9 [Si(CCCO)] ppm. Anal. gef. C, 67.92; H, 7.21. C₃₀H₃₈OSi₄ (526.981) ber.: C, 68.38; H, 7.27%.

1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-diphenyl-trisilan (**25a**) [41,42]: C₁₈H₂₈Si₃ (328.68). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 328 (47) [M]⁺, 313 (14) [M – Me]⁺, 255 (100) [M – SiMe₃]⁺, 178 (80) [Me₃SiSiPh]⁺, 73 (30) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR: $\delta = 0.23$ (s, Me₃Si, 18H), 7.17 – 7.59 (m, PhSi, 10H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -0.4$ (Me₃Si); PhSi 136.3 (C-1), 134.5 (C-2), 128.7 (C-3), 128.3 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -39.1$ [Si(CCSiSi)], -16.4 [Si(CCCSi)] ppm.

1,1,1,4,4,4-Hexamethyl-2,2,3,3-tetraphenyl-tetrasilan (**26a**) [22,42]: Die analytischen Daten stimmen mit denen in [22] und [42] überein.

1-Trimethylsiloxy-1,1-diphenyl-2-hydrido-2,2-dimethyl-disilan (**23b**): Ausbeute: 1.6 g (14%). Sdp.: 89–91°C (0.3 Torr). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 330 (9) [M]⁺, 315 (7) [M – Me]⁺, 271 (96) [M – SiMe₂H]⁺, 193 (100) [M – SiMe₂H – C₆H₆]⁺, 135 (15). ¹H-NMR: $\delta = 0.12$ (s, Me₃SiO, 9H), 0.20 (d, Me₂HSi, 6H), 4.22 (septet, HSi, 1H), 7.14 – 7.66 (m, PhSi, 10H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -6.2$ (Me₂HSi), 2.3 (Me₃SiO); PhSi 134.5 (C-1), 134.4 (C-2), 129.8 (C-3), 128.3 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -43.7$ [Si(CCHSi)], -11.7 [Si(CCOSi)], 10.1 [Si(CCCO)] ppm; $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 176.2$ Hz. IR: $\nu(\text{SiOSi})$ 1064; $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1252, 1261; $\delta(\text{PhSi})$ 1428; $\nu(\text{SiH})$ 2090 cm⁻¹. Anal. gef. C, 61.66; H, 7.80. C₁₇H₂₆OSi₃ (330.648) ber.: C, 61.75; H, 7.93%.

1-Trimethylsiloxy-1,1,2,2-tetraphenyl-3-hydrido-3,3-dimethyl-trisilan (**24b**): Ausbeute: 2.3 g (13%). Schmp.: 81–82°C. MS (EI, 70eV): m/z (%) = 512 (2) [M]⁺, 497 (3) [M – Me]⁺, 453 (3) [M – SiMe₂H]⁺, 375 (19) [M – SiMe₂H – C₆H₆]⁺, 271 (100) [Me₃SiOSiPh₂]⁺, 240 (76) [Me₂SiSiPh₂]⁺, 193 (90) [M – SiPh₂SiMe₂H – C₆H₆]⁺, 135 (19). ¹H-NMR: $\delta = 0.15$ (s, Me₃SiO, 9H), 0.22 (d, Me₂HSi, 6H), 4.43 (septet, HSi, 1H), 7.14 – 7.75 (2 × m, PhSi, 20H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -5.2$ (Me₂HSi), 2.4 (Me₃SiO) ppm. PhSi 136.9 (C-1), 135.0 (C-2), 128.4 (C-3), 128.2 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -44.1$ [Si(CC-

SiSi)], -37.0 [Si(CCHSi)], -12.1 [Si(CCOSi)], 10.8 [Si(CCCO)] ppm; $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 179.4$ Hz. IR: $\nu(\text{SiOSi})$ 1067; $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1252, 1259; $\delta(\text{PhSi})$ 1428, 1460; $\nu(\text{SiH})$ 2095 cm⁻¹. Anal. gef. C, 67.14; H, 6.98. C₂₉H₃₆OSi₄ (512.945) ber.: C, 67.91; H, 7.07%.

1-Hydrido-1,1,3,3,3-pentamethyl-2,2-diphenyl-trisilan (**25b**): Ausbeute: 1.2 g (11%). Sdp.: 109–111°C (0.3 Torr). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 314 (20) [M]⁺, 299 (11) [M – Me]⁺, 255 (41) [M – SiMe₂H]⁺, 240 (100) [Me₂SiSiPh₂]⁺, 197 (48), 135 (74), 73 (22) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR: $\delta = 0.24$ (s, Me₃Si, 9H), 0.24 (d, Me₂HSi, 6H), 4.36 (septet, HSi, 1H), 7.11 – 7.61 (m, PhSi, 10H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -5.2$ (Me₂HSi), -0.5 (Me₃Si); PhSi 136.3 (C-1), 135.5 (C-2), 128.9 (C-3), 128.4 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -39.4$ [Si(CCSiSi)], -38.4 [Si(CCHSi)], -16.2 [Si(CCCSi)] ppm; $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 177.4$ Hz. IR: $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1246, 1261; $\delta(\text{PhSi})$ 1428; $\nu(\text{SiH})$ 2086 cm⁻¹. Anal. gef. C, 64.80; H, 8.19. C₁₇H₂₆Si₃ (314.649) ber.: C, 64.89; H, 8.33%.

1,4-Dihydrido-1,1,4,4-tetramethyl-2,3-tetraphenyl-tetrasilan (**26b**): C₂₈H₃₄Si₄ (482.93). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 482 (2) [M]⁺, 467 (3) [M – Me]⁺, 423 (5) [M – SiMe₂H]⁺, 346 (53) [HMe₂SiSiPh₂SiPh]⁺, 241 (59) [HMe₂SiSiPh₂]⁺, 197 (84), 135 (62), 105 (100). ¹H-NMR: $\delta = 0.24$ (d, Me₂HSi, 12H), 4.45 (septet, HSi, 2H), 7.15 – 7.71 (m, PhSi, 20H) ppm. ¹³C-NMR: $\delta = -5.1$ (Me₂HSi); PhSi 138.8 (C-1), 135.9 (C-2), 128.8 (C-3), 128.4 (C-4) ppm. ²⁹Si-NMR: $\delta = -38.3$ [Si(CC-SiSi)], -36.1 [Si(CCHSi)] ppm; $J(^{29}\text{Si}-^1\text{H}) = 179.4$ Hz.

3.5. Umsetzung eines Gemisches von **2** und Chlortrimethylsilan im Molverhältnis 1:2 mit Lithium

Zu 0.14 mol Li-Spänen in 70 ml THF wird unter starkem Rühren bei -78°C ein Gemisch von 0.035 mol **2** und 0.07 mol Me₃SiCl, gelöst in 30 ml THF, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei -78°C (**2** wurde völlig umgesetzt) wird von der dunkelbraunen Lösung das überschüssige Lithium abgetrennt. Zu der Lösung werden bei -78°C unter Rühren 0.07 mol Me₃SiCl getropft. Dann wird die Lösung 4.5 h bei -78°C und 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches analog Section 3.4 führt zu einem öligen Rückstand. Destillation des Rückstandes über eine kleine Vigreux-Kolonnen ergibt drei Fraktionen (53–70°C/0.1 Torr), die **12**, **13a** und **16a** in unterschiedlichen Anteilen enthalten. Zwei weitere Fraktionen (125–150°C/0.1 Torr) bestehen aus Gemischen von **14a** und **17**. Durch präparative GC gelingt die Abtrennung von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-methyl-2-phenyl-trisilan (**16a**) aus den Gemischen mit **12** und **13a**.

16a [43,44]: C₁₃H₂₆Si₃ (266.61). MS (EI, 70eV): m/z (%) = 266 (10) [M]⁺, 251 (5) [M – Me]⁺, 193 (51) [M – SiMe₃]⁺, 135 (25), 73 (100) [SiMe₃]⁺. ¹H-NMR: $\delta = 0.01$ (s, Me₃Si, 18H), 0.41 (s, MeSi, 3H), 7.08 – 7.56

(m, PhSi, 5H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -8.9$ (MeSi), -1.0 (Me₃Si); PhSi 137.6 (C-1), 134.7 (C-2), 129.3 (C-3), 127.6 (C-4) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -46.5$ [Si(CCSiSi)], -16.2 [Si(CCCSi)] ppm.

3.6. Umsetzung eines Gemisches von 2 und Me₃SiCl im Molverhältnis 1:6 mit Lithium, Darstellung von 1-Trimethylsiloxy-1-[3,4,5,6-tetrakis(trimethylsilyl)cyclohex-1-enyl]-tetramethyl-disilan (17)

Zu 0.25 mol Li-Spänen in 70 ml THF wird unter starkem Rühren bei -78°C ein Gemisch von 0.04 mol **2** und 0.24 mol Me₃SiCl, gelöst in 30 ml THF, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei -78°C wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, das nicht umgesetzte Lithium abgetrennt und die Lösung analog Section 3.4 aufgearbeitet. Fraktionierte Destillation des nach Aufarbeitung erhaltenen Rohproduktes führt zu einer Fraktion mit reinem **17**.

17: Ausbeute: 4.1 g (18%). Sdp.: $149\text{--}151^\circ\text{C}$ (0.02 Torr). GC: Diastereomerenmischung ca. 1.5:1. MS (EI, 70eV): m/z (%) = 574 (5) [M]⁺, 559 (81) [M - Me]⁺, 501 (5) [M - SiMe₃]⁺, 355 (51), 205 (100) [Me₃SiOSiMeSiMe₃]⁺, 73 (58) [SiMe₃]⁺. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.12\text{--}0.15$ (Me₃SiSi, 9H); $0.16\text{--}0.22$ (MeSi, Me₃SiO, 12H); $0.24\text{--}0.32$ (Me₃SiC, 36H); $1.14\text{--}2.44$ (HCSi, 4H); 5.93, 6.18 (2 × d, 1.5: 1, HC=C, 1H) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -22.5$, -22.3 [Si(CCCSi)]; -8.2 , -7.8 [Si(CCOSi)]; -1.2 bis 3.3 [Si(CCCC)]; 7.0, 7.2 [Si(CCCO)] ppm. Anal. gef. C, 52.05; H, 10.71. C₂₅H₆₂O₇Si₇ (575.374) ber.: C, 52.19; H, 10.86%.

3.7. Umsetzung eines Gemisches von 3 und Me₃SiCl im Molverhältnis 1:10 mit Lithium, Darstellung von 1,1-Bis[3,4,5,6-tetrakis(trimethylsilyl)cyclohex-1-enyl]-1-trimethylsiloxy-trimethyl-disilan (27)

Zu 0.33 mol Li-Spänen in 70 ml THF wird unter Rühren bei -78°C ein Gemisch von 0.03 mol **3** und 0.30 mol Me₃SiCl, gelöst in 30 ml THF, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei -78°C (**3** war nicht mehr nachweisbar) werden nicht umgesetztes Lithium und partiell ausgefallenes LiCl abgetrennt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Die hellgelbe Lösung wird analog Section 3.4 aufgearbeitet. Aus dem öligen Rückstand kristallisiert teilweise **27** aus. Die Kristalle werden abfiltriert und mit wenig *n*-Pentan gewaschen und aus *n*-Heptan umkristallisiert. Das Filtrat wird über eine kleine Vigreux-Kolonnen destilliert ($78\text{--}168^\circ\text{C}/0.02$ Torr). Es werden Fraktionen mit Gemischen von **22** und **23a** sowie von **24a** und **27** erhalten. Im Destillationsrückstand liegt noch weiteres **27** vor.

27: Ausbeute: 2.8 g (10%). Schmp.: $197\text{--}198^\circ\text{C}$. GC: Diastereomerenmischung ca. 1:1.5. MS (EI, 70eV): m/z (%) = 928 (2) [M]⁺, 913 (5) [M - Me]⁺, 855 (11) [M -

SiMe₃]⁺, 559 (32) [M - C₆H₅(SiMe₃)₄]⁺, 73 (100) [SiMe₃]⁺. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.18$ (s, Me₃SiSi, 9H); 0.20 (s, Me₃SiO, 9H); $0.24\text{--}0.44$ (Me₃SiC, 72H); $1.15\text{--}2.45$ (HCSi, 8H); 6.04 (d, $J = 5.6$ Hz), 6.0 (d, $J = 5.6$ Hz), 6.18 (d, $J = 5.9$ Hz), 6.20 (d, $J = 5.4$ Hz) (4 HC=C, 2H) ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -22.1$, -21.7 [Si(CCCSi)]; -18.7 , -18.0 [Si(CCOSi)]; -1.0 , -0.9 , 0.9, 1.0, 3.0, 3.1, 3.3, 3.4 [Si(CCCC)]; 5.7, 6.1 [Si(CCCO)] ppm. IR: $\nu(\text{SiOSi})$ 1031; $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$ 1249; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1585 cm^{-1} . Anal. gef. C, 54.11; H, 10.63. C₄₂H₁₀₀O₅Si₁₁ (930.211) ber.: C, 54.23; H, 10.84%.

Anerkennung

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

Literatur

- [1] G. Köbrich, *Angew. Chem.* 84 (1972) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 473.
- [2] D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2046.
- [3] H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* 106 (1982) 55.
- [4] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 30.
- [5] P. v. Rague Schleyer, T. Clark, A.J. Kos, G.W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K.W. Houk, W.G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6467.
- [6] G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Halter, J.C.W. Lohrenz, C. Tümmeler, W. Koch, *Chem. Ber.* 125 (1992) 2265.
- [7] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* 105 (1993) 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1032.
- [8] A. Maercker, *Angew. Chem.* 105 (1993) 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1023.
- [9] G. Boche, F. Bosold, J.C.W. Lohrenz, A. Opel, R. Zulauf, *Chem. Ber.* 126 (1993) 1873.
- [10] M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachon, J. Gawronski, K. Gawronska, V. Goedken, H.M. Walborsky, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 546.
- [11] A. Müller, M. Marsch, K. Harms, J.C.W. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1518.
- [12] M. Shimizu, T. Hata, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 4591.
- [13] M. Braun, *Angew. Chem.* 110 (1998) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 430.
- [14] P. Beak, W.J. Zajdel, *Chem. Rev.* 84 (1984) 471.
- [15] W.H. Pearson, A.C. Lindbeck, J.W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2622.
- [16] A.F. Burchat, J.M. Chang, S.B. Park, *Tetrahedron Lett.* 34 (1993) 51.
- [17] I. Goldham, R. Hutton, D.J. Snowden, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 5322.
- [18] J. Ortiz, A. Guijarro, M. Yus, *Tetrahedron* 55 (1999) 4831.
- [19] K. Tamao, A. Kawachi, *Adv. Organomet. Chem.* 38 (1995) 1.
- [20] A. Kawachi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997) 945.
- [21] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 3989.

- [22] K. Tamao, A. Kawachi, *Organometallics* 14 (1995) 3108.
- [23] A. Kawachi, N. Doi, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 233.
- [24] I. Rietz, E. Popowski, H. Reinke, M. Michalik, *J. Organomet. Chem.* 556 (1998) 67.
- [25] A. Kawachi, K. Tamao, *Organometallics* 15 (1996) 4653.
- [26] K. Tamao, A. Kawachi, *Angew. Chem.* 107 (1995) 886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 818.
- [27] Y. Tanaka, M. Hada, A. Kawachi, K. Tamao, *Organometallics* 17 (1998) 4573.
- [28] P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrisciel, K.R. Anderson, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1355.
- [29] T. Tsumuraya, S.A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* 103 (1991) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 902.
- [30] R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, F. Soulairol, N. Auner, R. Probst, R. Conlin, Ch. Tan, *J. Organomet. Chem.* 466 (1994) 55.
- [31] P.D. Lickiss, C.M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* 145 (1995) 75.
- [32] H. Gilman, R.L. Harrell, C.L. Smith, K. Shiina, *J. Organomet. Chem.* 5 (1966) 387.
- [33] D. Reyx, J.M. Martins, I. Campistron, F. Huet, *Bull. Soc. Chim. France* 131 (1994) 1007.
- [34] M.V. George, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* 5 (1969) 89.
- [35] G.A. Razuvaev, V.V. Semenov, T.N. Brevnova, A.N. Kornev, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 884.
- [36] G.A. Razuvaev, T.N. Brevnova, V.V. Semenov, A.N. Kornev, M.A. Lopatin, N.A. Egorochkin, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 375.
- [37] V.V. Semenov, T.V. Brevnova, S.Ya. Khorshev, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 2085.
- [38] V.V. Semenov, A.N. Kornev, T.N. Brevnova, G.A. Razuvaev, *Zh. Obshch. Khim.* 59 (1989) 151.
- [39] M. Kumada, M. Ishikawa, M. Sajiro, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 473.
- [40] M.A. Cook, C. Eaborn, D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 85.
- [41] R.A. Jackson, Ch.J. Rhodes, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 45.
- [42] U. Baumeister, K. Schenzel, R. Zink, K. Hassler, *J. Organomet. Chem.* 543 (1997) 117.
- [43] E. Popowski, N. Holst, H. Kelling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 494 (1982) 166.
- [44] R. West, P. Nowakowski, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5620.
- [45] T.N. Brevnova, V.V. Semenov, G.A. Razuvaev, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 2010.
- [46] G. Bakassian, A. Bazouin, *US-Pat.* 3646088 (1972); *CA* 76 (1972) 153921.