

## Silaheterocyclen XXXVII.☆

Die Kombination Alkeninylhalogensilan/Lithium-*tert*-Butyl als  
Synthesebaustein zum Aufbau von Silaheterocyclen mit  
kumulierten CC-Doppelbindungen

Norbert Auner\*, Martin Grasmann

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany*

Eingegangen am 21 September 2000; akzeptiert am 21 September 2000

Professor Dr Henri Brunner zum 65. Geburtstag gewidmet

---

**Abstract**

A series of differently substituted alkeneinylhalogensilanes  $R_2Si(X)-C\equiv C-C(Me)=CH_2$  ( $X = Cl$ :  $R = Me$  (**2**),  $Cl$  (**3**),  $Ph$  (**4**);  $X = F$ :  $R = Me$  (**5**),  $Mes$  (**6**),  $Tip$  (**7**)) is reacted with *t*-BuLi in solvents of different polarity to give mainly *E/Z*-isomeric 2,4-bispentenylidene-1,3-disilacyclobutanes (**11**, **23** and **31**) and *E/Z*-isomeric 2,4,6-trispentenylidene-1,3,5-trisilacyclohexanes (**12** and **24**) competitively. Obviously the four- and six-membered silacycles are formed stepwise by intermolecular coupling reactions of the lithiated precursors  $R_2Si(X)C(Li)=C=C(Me)-t-Bu$  which preliminary result from the 1,4-addition of the lithium organyle to the alkeneinylhalogensilanes. Alternatively, silacumulene formation ( $R_2Si=C=C=C(Me)CH_2-t-Bu$ ) might be discussed, but the isolation of  $Cl_3Si-C(=C=C(Me)CH_2-t-Bu)-C\equiv C-C(Me)=CH_2$  (**22**) as coupling product starting from trichlorosilane **3** and *t*-BuLi and high molecular multistep coupling products starting from the fluorinated precursors **5** and **7** strongly favour the coupling reactions over silacumulene formation. Consequently, all attempts to isolate a stable silacumulene from the silicon sterically overcrowded starting compounds **6** and **7** failed. © 2001 Published by Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Silaheterocycles; Alkeneinylhalogensilanes/lithium-*tert*-butyl; CC-double bonds

---

**Zusammenfassung**

Eine Reihe verschiedenartig substituierter Alkeninylhalogensilane  $R_2Si(X)-C\equiv C-C(Me)=CH_2$  ( $X = Cl$ :  $R = Me$  (**2**),  $Cl$  (**3**),  $Ph$  (**4**);  $X = F$ :  $R = Me$  (**5**),  $Mes$  (**6**),  $Tip$  (**7**)) wird mit *t*-BuLi in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität umgesetzt. Es entstehen hauptsächlich *E/Z*-isomere 2,4-Bispentenyliden-1,3-disilacyclobutane (**11**, **23** und **31**) und *E/Z* isomere 2,4,6-Trispentenyliden-1,3,5-trisilacyclohexane (**12** und **24**) in wechselnden Verhältnissen. Offensichtlich bilden sich die vier- und sechsgliedrigen Silacyklen stufenweise durch intermolekulare Kopplungsreaktionen der lithiierten Zwischenverbindungen  $R_2Si(X)C(Li)=C=C(Me)-t-Bu$ , welche sich zuvor aus der 1,4-Addition des Lithiumorganyls an die Alkeninylhalogensilane ergeben. Alternativ könnte die Bildung von Silacumulenen ( $R_2Si=C=C=C(Me)CH_2-t-Bu$ ) diskutiert werden. Die Isolierung von (a)  $Cl_3Si-C(=C=C(Me)CH_2-t-Bu)-C\equiv C-C(Me)=CH_2$  (**22**), resultierend aus der Carbometallierung von Trichlorsilan **3** mit *t*-BuLi, sowie (b) in mehrstufigen Carbometallierungen gebildete Produkte ausgehend von den fluorierten Verbindungen **5** und **7**, sprechen jedoch für die Kopplungsreaktion und gegen die intermediäre Bildung von Silacumulenen. In Übereinstimmung hiermit schlugen alle Versuche fehl, ein stabiles Silacumulen ausgehend von sterisch überfüllten Siliciumverbindungen **6** und **7** zu gewinnen. © Published by 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

---

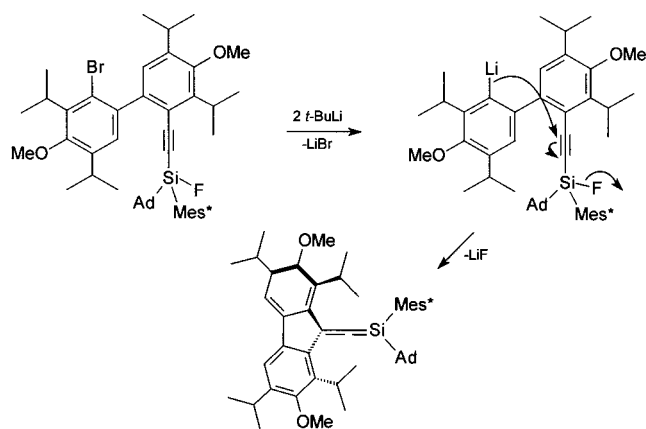
\* See also, N. Auner, M. Grasmann, B. Herrschaft, M. Hummer *Can. J. Chem.* 78 (2000) 1445.

\* Corresponding author. Tel.: +49-69-79829591; fax: +49-69-79829188.

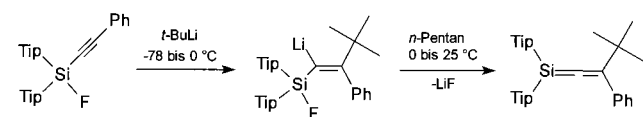
*E-mail address:* auner@chemie.uni-frankfurt.de (N. Auner).

## 1. Einleitung

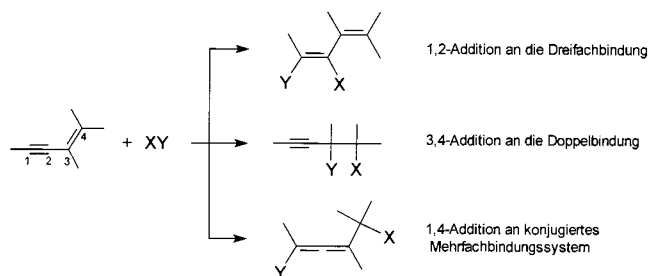
Silapropadiene und -butatriene sind aufgrund ihrer kumulierten Doppelbindungen zum Silicium durch einen einzigartigen strukturellen Aufbau und sehr ungewöhnliche elektronische Eigenschaften gekennzeichnet. Beide Verbindungsklassen, die 1-Silapropadiene  $R_2Si=C=CR_2$  [1–4] und 1-Silabutatriene  $R_2Si=C=C=CR_2$  [5],



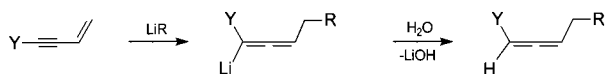
Schema 1. Erste Synthese eines stabilen 1-Silapropadiens durch R. West.



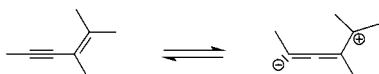
Schema 2. Synthese eines stabilen 1-Silapropadiens durch 1,2-Addition von *t*-BuLi.



Schema 3. Verschiedene Additionsmöglichkeiten von XY an 1,3-Enine.



Schema 4. 1,4-Addition von Organolithiumverbindungen an 1,3-Enine und anschließende Hydrolyse.



Schema 5. Polarisierung von 1,3-Eninen.

aber auch 2-Silallene  $R_2C=Si=CR_2$  [6], werden seit einigen Jahren als hochreaktive Zwischenstufen in Photolyse- und Pyrolyse-Reaktionen postuliert. Der direkte Nachweis eines intermediär erzeugten 1-Silapropadiens erfolgte 1997 durch W.J. Leigh, der durch Laser-Flash-Photolyse eines Ethynylsilans eine Reihe reaktiver Intermediate erzeugte: Neben Dimethylsilylen wird auch ein 1-Silapropadien durch UV-Absorptionsspektroskopie nachgewiesen [3]. Schließlich war R. West 1993 erstmalig mit der Darstellung eines stabilen, sterisch stark überladenen 1-Silapropadiens erfolgreich [7] (Schema 1).

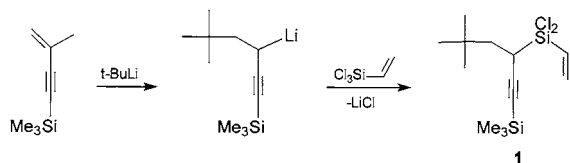
Eine besondere Relevanz zu unseren Arbeiten zeigt die 1,2-Addition von *t*-BuLi an eine CC-Dreifachbindung eines Alkynylsilans [8] (Schema 2).

Über 1-Silabutatriene wird in der Literatur deutlich weniger berichtet. 1983 beschrieben Ishikawa und Kumada die Thermolyse bzw. Photolyse von Bismethyldensilacyclobutanen. Über eine 1,3-Silylgruppen-Wanderung erfolgt die Bildung eines Ethenylen-1,2-disilacyclobutans, das thermisch in eine Reihe hochreaktiver Intermediate, die unter anderem auch ein 1-Silabutatrien enthalten, isomerisiert. In Gegenwart geeigneter Fängerreagenzien wird dieses als [4 + 2]-Cycloaddukt abgefangen; ohne Fängerreagenzien bildet sich ein Cyclodimerisierungsprodukt [5].

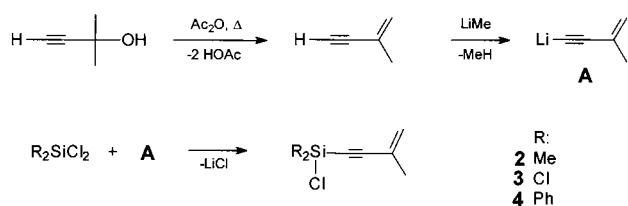
Seit mehreren Jahren beschäftigen wir uns in unserer Arbeitsgruppe mit dem Synthesepotential von Mischungen aus Vinylchorsilanen und Li-*t*-Bu [9]. Besondere präparative Bedeutung kommt dabei dem Reagenz 'Trichlorvinylsilan/Li-*t*-Bu' zu, das mit 1,3-Butadienen [10] oder diorganosubstituierten Acetylenen [11] als sehr effizienter Baustein zu Si-C-Vierringverbindungen abreagiert; dabei müssen die lithiierte Si=C-Vorstufe  $Cl_3SiCH(Li)CH_2-t-Bu$  ebenso wie auch das Dichlorneopentylsilan,  $Cl_2Si=CHCH_2-t-Bu$ , als Reagenz zum Aufbau der Silaheterocyclen in Betracht gezogen werden [12]. Auf der Basis unserer Untersuchungen übertragen wir dieses Synthesekonzept auf Alkeninylhalogensilane  $R_2Si(X)-C\equiv C-C(R)=CH_2$ . Die Addition einer polaren Verbindung  $X^{\delta-}-Y^{\delta+}$  an einen 1,3-Enin-substituenten kann zwar prinzipiell auf drei verschiedenen Wegen erfolgen (Schema 3), jedoch zeigen Literaturergebnisse, daß die 1,4-Addition von Organolithiumverbindungen an konjugierte Enine unter Bildung von Allenen die bevorzugte Reaktionsrichtung sein sollte (Schema 4) [13–15].

Diese Orientierung ist aus der Polarisierung des Vinylacetylen zu erwarten, Substituenteneinflüsse vermögen diese nur sehr selten umzupolen [16] (Schema 5).

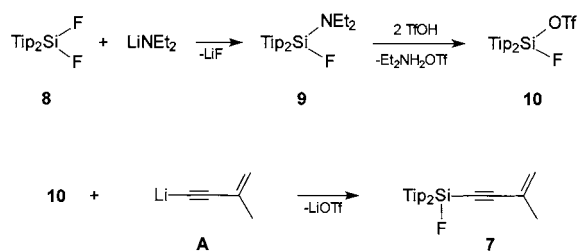
Die 1,4-Addition von *t*-BuLi an ein diorganosilyl-substituiertes Alkeninylhalogensilan  $R_2Si(X)-C\equiv C-C(R)=CH_2$  sollte daher im ersten Schritt zu einem  $\alpha$ -lithiierten Allenylhalogensilan führen, das unter intramolekularer LiX-Eliminierung in ein 1-Silabutatrien übergehen kann. Durch die Wahl geeigneter Sub-



Schema 6. 1,2-Addition von *t*-BuLi an *t*-Bu-1-en-3-ynyltrimethylsilan unter Bildung von Kopplungsprodukt **1**.



Schema 7. Synthese der Alkenynylchlorosilane **2**, **3** und **4**.



Schema 8. Darstellung des triisopropylphenylsilylsubstituierten Alkenynylfluorosilans **7**.

stituenten am Siliciumatom sollte die Reaktivität des 1-Silabutatriens oder seiner lithiierten Vorstufe beeinflussbar sein; über diese Untersuchungen berichtet die vorliegende Arbeit.

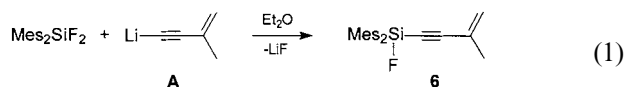
## 2. Synthese von Akenynylhalogensilanen $R_2Si(X)-C\equiv C-C(R')=CH_2$

Die Synthese der Akenynylhalogensilane erfolgte durch Umsetzung von Butenynyl-lithiumverbindungen **A** mit diorganosubstituierten Halogensilanen (Schema 7). Dies ist ein präparativ einfacher Zugang und erlaubt die Einführung unterschiedlicher Substituenten am Siliciumatom.

Der Butenynylrest darf in C3-Stellung keinen vinylischen Wasserstoff tragen, da dieser nach der Addition der Organolithiumverbindung in den acideren allenischen (oder cumulenischen) Wasserstoff übergehen und dann leicht von überschüssigem LiR oder dem intermediär gebildeten Allenyllithiumderivat deprotoniert werden kann. Auch zeigen Vorversuche, daß (But-1-en-3-ynyl)-trimethylsilan,  $Me_3Si-C\equiv C-CH=CH_2$ , mit *t*-BuLi unerwünscht durch 1,2-Addition an die Vinylgruppe abreagiert und z.B. durch Trichlorvinylsilan als Kopplungsprodukt **1** abgefangen werden kann (Schema 6).

Daher werden Methyl-Gruppen als C3-Substituenten gewählt. Die gute Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien sowie eine schnelle und unkomplizierte Synthese gaben den Ausschlag zur Verwendung des 2-Methylbut-1-en-3-yns ( $HC\equiv C-C(Me)=CH_2$ ). Dieses ist aus 3-Methylbut-1-ol durch Dehydratation mit Acetanhydrid unter Katalyse von *p*-Toluolsulfonsäure erhältlich und wird direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert [17]. Die Alkenynylchlorosilane (R: Me (**2**), Cl (**3**), Ph (**4**)) werden durch Reaktion der Butenynyl-lithiumverbindung **A** mit einem großen Überschuß des entsprechenden Chlorosilans zugänglich (Schema 7).

Das Alkenynylfluorosilan  $Me_2Si(F)C\equiv C-C(Me)=CH_2$  (**5**) ist in sehr guten Ausbeuten durch Umsetzung des Chlorosilans **2** mit Antimon(III)fluorid in Mesitylen erhältlich. Die Darstellung des dimesitylsubstituierten Alkenynylchlorosilans ist nach dieser Syntheseroute problematisch, da auch bei einem großen Überschuß an Chlorosilan eine Mono- und Disubstitution der Chlorosubstituenten erfolgt; destillative Trennung ist aufgrund der ähnlichen und hochliegenden Siedepunkte der Produkte nicht möglich. Die Synthese eines entsprechenden Alkenynylfluorosilans gelingt nach Gl. (1) jedoch problemlos und führt bei sehr langsamer Zugabe der Lithiumverbindung **A** zu Dimesityldifluorsilan selektiv zum Monosubstitutionsprodukt **6**.

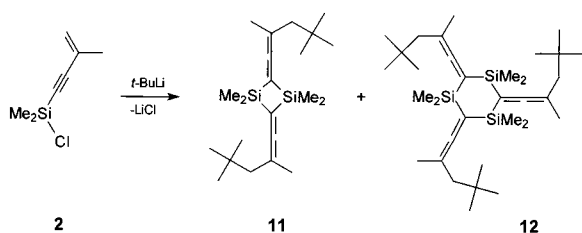


Im Gegensatz zur Darstellung von **6** ist das triisopropylphenylsubstituierte Alkenynylfluorosilan **7** nicht aus direkter Umsetzung von Butenynyllithium mit Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)difluorsilan zugänglich, da die erhöhte sterische Abschirmung des Siliciums die Geschwindigkeit der Substitutionsreaktion so stark herabsetzt, daß **7** trotz eines mehrfachen Überschusses an Lithiumverbindung nur in geringen Ausbeuten erhalten wird. Eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen durch Erhöhung der Reaktionstemperatur bzw. durch Einsatz polarer Lösungsmittel (THF) führt zur Zersetzung des Lithiumorganyls.

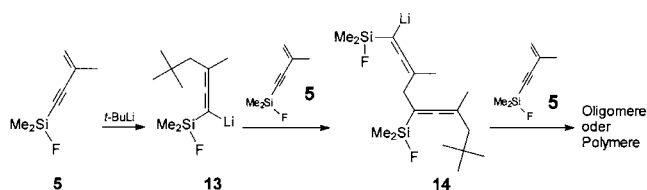
Ein eleganter Zugang zu **7** eröffnet sich aber über die von W. Uhlig beschriebene 'Triflatroute' [18]: So führt die Umsetzung von Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)difluorsilan (**8**) mit Lithiumdiethylamid in THF und in der Siedehitze zum Aminofluorosilan **9**. Die Si-N-Bindung wird durch Zugabe von zwei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure (TfOH) gespalten und es entsteht das Silyltriflat **10**. Dieses reagiert mit Butenynyllithium (**A**) zum gewünschten Alkenynylfluorosilan **7**. Die Substitution beider Halogenatome am Silicium wird auch mit einem großen Überschuß an Lithiumdiethylamid nicht beobachtet. Die Reinigung von **7** erfolgt durch Destillation im Hochvakuum; dabei fällt das Produkt als nahezu farblose, hochviskose Verbindung an (Schema 8).

### 3. Reaktionen der Alkeninylhalogensilane mit *t*-BuLi

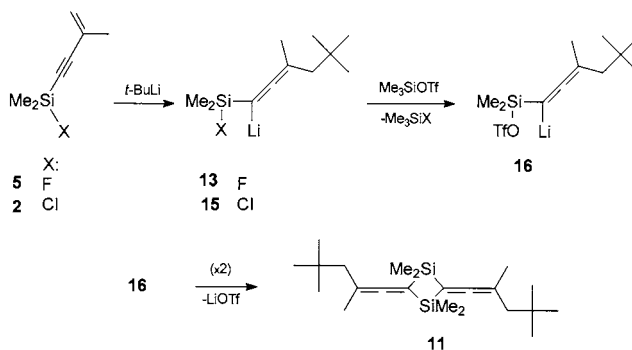
Das Studium der Reaktivität von Alkeninylhalogensilanen  $R_2Si(X)-C\equiv C-C(Me)=CH_2$  (R: Me, Cl, Ph; X: F, Cl) gegenüber *t*-BuLi erfolgt in Anlehnung an Untersuchungen über Neopentylsilene. Reaktive Zwischenstufen, wie beispielsweise  $\alpha$ -lithiierte Allenylsilane und 1-Silabutatriene, werden durch indirekte Nachweismethoden verifiziert: Abfangreaktionen mit Trimethylsilyltriflat und mit Methoxytrimethylsilan geben Hinweise auf ein intermediär auftretendes Organolithium-



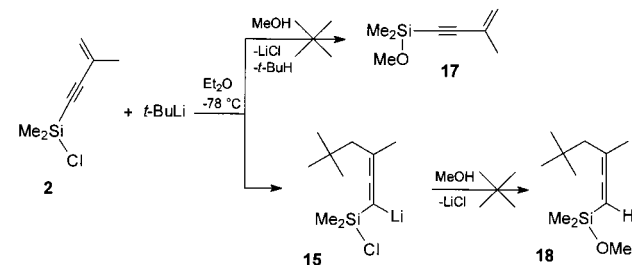
Schema 9. Reaktionen des Alkenyldimethylchlorosilans **2** mit *t*-BuLi.



Schema 10. Reaktionen des Alkenyldimethylfluorsilans **5** mit *t*-BuLi.



Schema 11. Reaktionen der Alkenylhalogensilane **2** und **5** mit *t*-BuLi und  $Me_3SiOTf$ .



Schema 12. Versuch des Nachweises der Methoxyderivate **17** bzw. **18**.

umderivat ( $CHLi \rightarrow CH$ -Triflat) oder das 1-Silabutatrien (Einschub der  $Si=C$  in die  $Si-O$ -Bindung) [19].

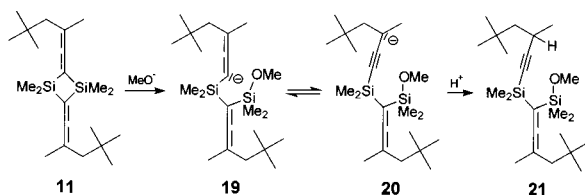
Die Reaktion von Alkenyldimethylchlorosilan **2** und *t*-BuLi führt bei  $-78^\circ C$  in Diethylether spontan zu einer intensiv gelben Färbung der Reaktionslösung. Zwischen  $-45$  und  $-35^\circ C$  erfolgt Eliminierung von  $LiCl$ , während die gelbe Färbung der Reaktionslösung langsam verblaßt. Als Reaktionsprodukte werden neben dem *E/Z*-isomeren formalen Kopf-Schwanz-Dimerisierungsprodukt 2,4-Bispentenyliden-1,3-disilacyclobutan **11** (58% Ausbeute) auch geringe Mengen des trimeren *E/Z*-isomeren 2,4,6-Trispentenyliden-1,3,5-trisilacyclohexans **12** (9% Ausbeute) isoliert (Schema 9).

**11** wird destillativ gereinigt, während **12** unzersetzt über eine Kieselsäule chromatographiert werden kann. Bei vergleichbarer Reaktionsführung, jedoch in *n*-Pentan als Lösungsmittel, nimmt die Reaktionslösung erst ab  $10^\circ C$  mit beginnender  $LiCl$ -Eliminierung eine gelbe Farbe an, die jedoch mit Fortschreiten der Reaktion ebenfalls wieder verblaßt. Als Reaktionsprodukte werden **11** (54%) und ein mit 4% Ausbeute deutlich geringerer Anteil an **12** isoliert.

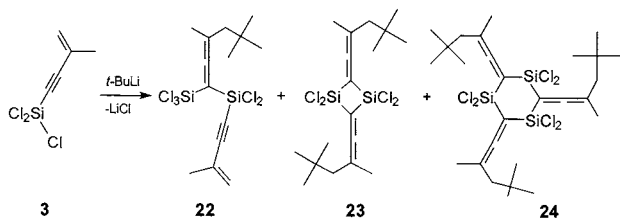
Das Alkenyldimethylfluorsilan **5** zeigt ein deutlich unterschiedliches Reaktionsverhalten. In beiden Solvenzien färbt sich die Reaktionslösung nach Zugabe des *t*-BuLi intensiv gelb (Ether:  $-78^\circ C$ , *n*-Hexan: ab  $10^\circ C$ ). Die Eliminierung von  $LiF$  wird jedoch nur in *n*-Hexan als schwache Trübung der Reaktionslösung sichtbar. GC/MS- und NMR-Untersuchungen an den Reaktionsrückständen zeigen eine vollständige Umsetzung des Edukts und die Bildung sehr geringer Mengen der beiden Cyclodimerisierungs- und -trimerisierungsprodukte **11** und **12** an, die in annähernd gleichem Verhältnis gebildet werden. Offensichtlich entsteht zwar das  $\alpha$ -lithiierte Allenylfluorsilan **13** — ersichtlich an der intensiven Gelbfärbung der Reaktionslösungen —, der bevorzugte Reaktionsweg ist jedoch die Addition an weiteres Alkenylfluorsilan **5** unter Bildung von **14**; weitere Kopplungsreaktionen führen letztendlich zu oligomeren oder polymeren Produkten (Schema 10).

Gibt man zu äquivalenten Mischungen der Alkeninylhalogensilane  $Me_2Si(X)-C\equiv C-C(Me)=CH_2$  (X: F (**5**), Cl (**2**)) und *t*-BuLi bei  $-78^\circ C$  in Diethylether als Lösungsmittel nach 30 min Reaktionszeit einen leichten Überschuß an Trimethylsilyltriflat, führt dies zur fast sofortigen Entfärbung der Reaktionslösungen; unmittelbar danach setzt die Eliminierung von Lithiumtriflat ein. NMR-Untersuchungen an den Reaktionsmischungen belegen jedoch nicht die Bildung des erwarteten Abfangprodukts  $Me_2Si(X)-C(SiMe_3)=C=C(Me)t-Bu$ , sondern es entsteht 2,4-Bispentenyliden-1,3-disilacyclobutan **11** und  $Me_3SiF$  bzw.  $Me_3SiCl$ .

Zur Deutung dieses Befundes wird folgender Reaktionsweg vorgeschlagen: Nach der Addition von *t*-BuLi erfolgt am  $\alpha$ -lithiierten Allenylhalogensilan **13** bzw. **15** ein Halogen  $\rightarrow$  Triflat-Austausch und die Bildung von



Schema 13. Ringöffnungsreaktion des Disilacyclobutans **11** mit Methanol.



Schema 14. Reaktionen des Alkeninyltrichlorsilans **3** mit *t*-BuLi.

$\text{Me}_3\text{SiX}$ , gefolgt von der Eliminierung von Lithiumtriflat aus **16**; offensichtlich ist  $\text{TfO}^-$  eine deutlich bessere Abgangsgruppe als  $\text{F}^-$  oder  $\text{Cl}^-$  (Schema 11).

Die Zugabe von Trimethylsilyltriflat oder auch von Trimethylchlorsilan zu eliminierungstabilen fluorsilylsubstituierten  $\alpha$ -Silyllithium-Zwischenstufen, ist eine in der Literatur oft beschriebene Methode, um die Lithiumsalz-Eliminierung unter Ausbildung von Silenen [20] oder Silaniminen [21] zu initiieren. Diese Versuche sind erfolglos, auch in *n*-Pentan gelingt es nicht,  $\text{Me}_2\text{Si(X)-C(SiMe}_3\text{)=C(Me)-}t\text{-Bu}$  als Reaktionsprodukt nachzuweisen; es werden gaschromatographisch nur die bereits in Diethylether gebildeten Produkte detektiert.

Zur weiteren Untersuchung der Existenz der  $\alpha$ -lithiierten Allenylhalogensilane **13** bzw. **15** werden eine Reihe von Abfangreaktionen mit Methanol durchgeführt: Setzt man einer Reaktionsmischung aus Alkeninylchlorsilan **2** und *t*-BuLi nach 30 min Reaktionszeit bei  $-78^\circ\text{C}$  in Diethylether einen leichten Überschuß an Methanol zu, beginnt sich die Reaktionslösung ab  $-50^\circ\text{C}$  langsam unter gleichzeitiger Entfärbung einzutrüben. In der Reaktionslösung werden jedoch weder die Methoxyderivate **17** bzw. **18** noch die Cyclodimerisierungs- und -trimerisierungsprodukte nachgewiesen (Schema 12).

Als einziges Reaktionsprodukt wird die Ringöffnungsverbindung **21** isoliert (Schema 13).

Ihre Bildung erklärt sich über einen nucleophilen Angriff des Methoxid-Anions am Siliciumatom des Disilacyclobutans **11** unter gleichzeitiger Ringöffnung und Ausbildung eines allenischen  $\alpha$ -Silylcarbanions **19**. Dieses lagert sich in das Propargyl-Anion **20** um, das dann zu **21** protoniert wird. Die Gründe für die vergleichsweise hohe Reaktivität des Disilacyclobutans **11** gegenüber Methanol sind hauptsächlich auf die hohe Winkelspannung des Ringes und die Polarität der endocyclischen Si–C-Bindung zurückzuführen. Die Ab-

sicherung des Reaktionsweges erfolgt durch ein gezieltes Experiment: Die Umsetzung von **11** mit einer äquimolaren Menge Methanol führt bereits nach wenigen Minuten zur vollständigen Bildung von **21**.

Versuche, das  $\alpha$ -lithiierte Allenylhalogensilan **15** in *n*-Pentan durch Methanol bei Temperaturen zwischen  $-78$  und  $5^\circ\text{C}$  abzufangen, blieben erfolglos. Nach GC/MS-Untersuchungen an den Reaktionslösungen bestehen diese überwiegend aus Edukt und einem geringen Anteil an Ringöffnungsprodukt **21**. Dies läßt folgende Schlußfolgerungen zu: (a) Die 1,4-Addition des *t*-BuLi an den Eninsubstituenten erfolgt in unpolarem Medium erst bei Temperaturen oberhalb von  $5^\circ\text{C}$ . Die damit verbundene intensive Gelbfärbung der Reaktionslösung gilt als wichtiges Indiz für die Ausbildung  $\alpha$ -lithiierten Allenylsilane [8]. (b) Parallel dazu setzt LiCl-Eliminierung ein, so daß **15** auch durch Zugabe von Methanol in dieser Phase der Reaktion nicht abgefangen werden kann; es bildet sich lediglich **21** als Produkt der methanolischen Ringöffnung am 1,3-Disilacyclobutan. (c) Die Zugabe eines polaren Reagenzes (Methanol) initiiert offensichtlich die 1,4-Addition des *t*-BuLi und die nachfolgende LiCl-Eliminierung, obwohl der Großteil des *t*-BuLi zweifellos in der sehr schnellen Konkurrenzreaktion  $\text{MeOH} + t\text{-BuLi} \rightarrow \text{Li-OMe} + t\text{-BuH}$  verbraucht wird.

Es ist aus der Literatur bekannt, daß die Stabilität der  $\alpha$ -lithiierten Spezies  $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si(X)-C(Li)R}^3\text{R}^4$  [20] bzw. von  $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si(X)-N(Li)R}^3$  [21] in Solvenzien zunehmender Basisizität, d.h. mit steigendem Lösungsvermögen für LiX (*n*-Pentan <  $\text{Et}_2\text{O}$  < THF) wächst, gleichzeitig erweisen sich Fluorsilane als erheblich eliminierungsstabiler als Chlorsilane. Aus vornehmlich diesen Gründen sollte das  $\alpha$ -lithiierte Allenylfluorsilan **13** zur Derivatisierung mit Methanol besser geeignet sein.

Die Zugabe von Methanol zu der etherischen Reaktionslösung aus Alkeninylfluorsilan **17** und *t*-BuLi führt jedoch schon bei  $-78^\circ\text{C}$  zu unkontrollierten Kopplungsreaktionen offensichtlich lithiierten Spezies. Unter einer Vielzahl von Produkten werden nur das 2,4-Bispentenyliden-1,3-disilacyclobutan **11** und sein Ringöffnungsprodukt **21** sicher identifiziert.

Methoxytrimethylsilan gilt als effizienter polarer Silen-fänger. Diese Reaktion dient als charakteristischer Nachweis für intermediär gebildete Neopentylsilene und führt in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Abfangprodukten [22]. Wird einem äquimolaren Gemisch aus Alkeninylchlorsilan **2** und *t*-BuLi in Diethylether oder *n*-Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  ein Überschuß an Methoxytrimethylsilan zugesetzt, erfolgt LiCl-Eliminierung zwischen  $-45$  und  $-35^\circ\text{C}$ . Nach Erwärmen der Mischung auf Raumtemperatur findet sich jedoch kein entsprechendes Abfangprodukt. Stattdessen werden wieder die beiden Cyclodi- und tri-merisierungsprodukte **11** und **12** in vergleichbaren Anteilen nachgewiesen. Das Alkeninylfluorsilan

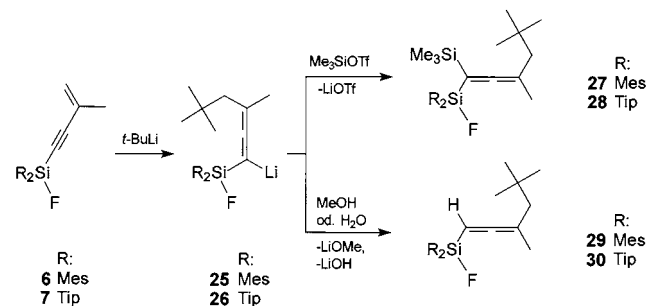
5/Li-*t*-Bu-Gemisch zeigt auch in Gegenwart von Me<sub>3</sub>SiOMe das in Schema 10 beschriebene Reaktionsverhalten unter Bildung oligo- und polymerer Kopplungsprodukte, das Alkoxysilan greift nicht in das Reaktionsgeschehen ein.

#### 4. Reaktionen von Cl<sub>3</sub>Si–C≡C–C(Me)=CH<sub>2</sub> (3) mit *t*-BuLi

Im Reaktionsverhalten des Alkeninyltrichlorsilans **3** gegenüber *t*-BuLi finden sich Parallelen, aber auch deutliche Unterschiede zu demjenigen des Alkeninyl-dimethylchlorsilans **2**. In unpolaren Lösungsmitteln werden aus der Mischung **3**/*t*-BuLi in Abwesenheit von Abfangreagenzien drei Hauptprodukte destillativ isoliert: Das Kopplungsprodukt **22** in 36%, das Cyclodimerisierungsprodukt **23** in 19% und das Trisilacyclohexan **24** in 15% Ausbeute (Schema 14).

Die hohe Ausbeute an Kopplungsprodukt **22** spricht für eine bevorzugte, u.U. sogar ausschließliche Beteiligung des  $\alpha$ -lithiierten Allenylchlorsilans am Reaktionsgeschehen. Die Bildung eines solchen Kopplungsproduktes wird als Zwischenprodukt auf dem Weg zu den beiden Cyclisierungsprodukten **23** und **24** gewertet. Diese Befunde sind nicht neu: schon durch frühere Arbeiten wurde gezeigt, daß die Bildung von 1,3-Disilacyclobutanen als Cyclodimerisierungsprodukte stark polarer Silene, bzw. deren korrespondierenden lithiierten Vorstufen offensichtlich stufenweise erfolgt [23].

Für die Beteiligung einer Organolithium-Spezies spricht auch der Reaktionsverlauf. In der Regel ist die LiCl-Eliminierung bei Reaktionen von Vinylchlorsilanen mit Li-*t*-Bu beim Erwärmen des Reaktionsgemisches von –78°C auf Raumtemperatur nach einigen Stunden vollständig abgeschlossen. Im vorliegenden Fall verzögert sich diese Reaktion oftmals, so daß selbst nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur noch keine Lithiumchlorid-Abscheidung beobachtet wird. Es bedarf dann einer mehrstündigen Erwärmung auf 55°C, um die Reaktion einzuleiten. Die Verwendung von *n*-Hexan als Lösungsmittel ist *n*-Pentan daher vorzuziehen.



Schema 15. Abfangreaktionen der  $\alpha$ -lithiierten Silylverbindungen **25** und **26**.

Bei vergleichbarer Reaktionsdurchführung, jedoch in Diethylether als Lösungsmittel, werden als Reaktionsprodukt gaschromatographisch ausschließlich geringe Mengen an 1,3,5-Trisilacyclohexan **24** nachgewiesen. Die erhöhte Stabilität der  $\alpha$ -lithiierten Spezies in Diethylether macht sich verstärkt in Kopplungsreaktionen bemerkbar, die zu oligomeren oder polymeren Produkten führen. Der indirekte massenspektroskopische Nachweis des lithiierten Allenyltrichlorsilans erfolgt jedoch auch hier durch eine Abfangreaktion mit Trimethylsilyltriflat; eine resultierende Si=C-Spezies läßt sich mit Methoxtrimethylsilan weder in Diethylether noch in *n*-Pentan als Lösungsmittel nachweisen.

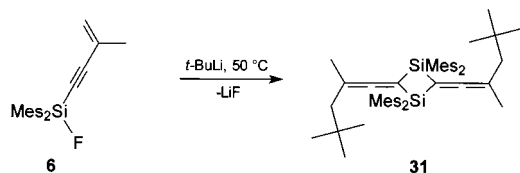
#### 5. Versuche zur Darstellung von stabilen 1-Silabutatrienen

Eine notwendige Maßnahme zur kinetischen Stabilisierung von Silenen liegt in der Anbindung raumerfüllender Substituenten an zumindest *eines* der ungesättigten Zentren. Als Beispiel dient das von N. Wiberg synthetisierte Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)(*t*-Bu<sub>2</sub>) [24], das im Gegensatz zu Verbindungen von A.G. Brook [25] und Y. Apeloig [26] über keine raumerfüllenden Substituenten am Silicium verfügt. Dagegen sollte die Stabilisierung eines 1-Silabutatriens nur durch sterisch möglichst anspruchsvolle Substituenten am Siliciumatom erreichbar sein, da die benachbarten ungesättigten Kohlenstoffatome relativ ‘nackt’ sind und keinerlei Beitrag zur Erhöhung der sterischen Spannung in einem potentiellen Dimerisierungsprodukt leisten [26]. Als sterisch abschirmende Substituenten am Siliciumatom bieten sich Mesityl- und Triisopropylphenylreste [7,8] an, die Synthesen der Edukte R<sub>2</sub>Si(F)–C≡C–C(Me)=CH<sub>2</sub> (R: Mes (**6**), Tip (**7**)) sind vorlaufend beschrieben.

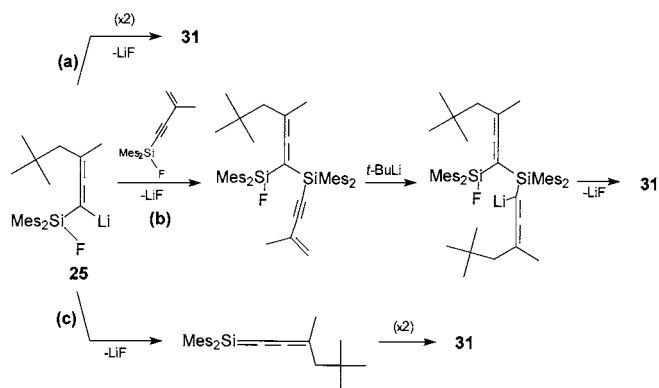
Die Zugabe von *t*-BuLi zu etherischen Lösungen der beiden Alkeninylfluorsilane führt bei –78°C spontan zur Ausbildung der lithiierten  $\alpha$ -Silylverbindungen. Setzt man den Reaktionsmischungen dann Trimethylsilyltriflat zu, werden die lithiierten Verbindungen **25** und **26** zu den entsprechenden Produkten **27** und **28** abgefangen (Schema 15).

Auch die Zugabe von protischen Reagenzien wie Methanol oder Wasser führt bei –78°C zur sofortigen Entfärbung der Reaktionslösungen und Bildung der Allenylfluorsilane **29** und **30**. Durch GC/MS-Analysen der Reaktionslösungen lassen sich daneben aber noch erheblich Anteile an Edukt detektieren, d.h., die Addition des *t*-BuLi an den Eninsubstituenten erfolgt keinesfalls quantitativ, sondern nur zu etwa 50 bis 60%. Dies korreliert sehr gut mit literaturbekannten Werten [13] bzw. mit der Ausbeute an  $\alpha$ -lithiiertem Alkeninylchlordimethylsilan **15**, die über die Anteile der isolierten Verbindungen **11** und **12** bestimmt wurde.

Ohne Zugabe von Fängerreagenzien bleibt die orangefarbene Farbe der Reaktionsgemische über mehrere



Schema 16. Reaktion des Alkenyldimesitylfluorsilans **6** mit *t*-BuLi in *n*-Hexan.



Schema 17. Plausible Reaktionswege zur Bildung des Cyclodimerisierungsprodukts **31**.

Tage hinweg bestehen; die Eliminierung von LiF wird auch nach einem Wechsel zu einem unpolaren Lösungsmittel ( $\text{Et}_2\text{O} \rightarrow n\text{-Pentan}$ ) nicht beobachtet. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von **7**/*t*-BuLi zeigt neben dem zum Edukt gehörigen Dublett bei  $-25.6$  ppm ein neues Dublett bei  $-7.5$  ppm. Dabei handelt es sich um das Hydrolyseprodukt **30** des  $\alpha$ -lithiierten Allenylfluorsilans **26**. Weitere Dubletts werden bei  $-25.0$  [ $^1J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F}) = 303.43$  Hz] und  $-25.8$  ppm [ $^1J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F}) = 279.03$  Hz] registriert und sind offensichtlich oligomeren 1,4-Additionsprodukten von  $\alpha$ -lithiierten Allenylfluorsilanen zuzuordnen (s. Schema 10 mit  $\text{R} = \text{Tip}$ ). Alle registrierten Resonanzsignale sind jedoch nur von geringer Intensität. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen ( $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR) gestalten sich schwierig. In dem sehr intensitätsschwachen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden zwar die typischen Resonanzsignale für Triisopropylphenyl-, Methyl- und *t*-Butylsubstituenten, sowie auch für Methylengruppen und quartäre Allenkohlenstoffkerne registriert, Aussagen über die genauere Konstitution der oligomeren Verbindungen können jedoch nicht getroffen werden, da auch eine chromatographische Reinigung des Reaktionsrückstandes über eine Kieselgelsäule ohne Erfolg bleibt [27].

Die Reaktionsmischung **6**/*t*-BuLi zeigt ein ähnliches Reaktionsverhalten: neben dem Signal für das Edukt und für das Allenylfluorsilan **28** werden im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Probe weitere, jedoch nur sehr intensitätsschwache Signale zwischen  $-18$  und  $-24$  ppm registriert. Diese Befunde sind durch einen Reak-

tionsverlauf analog Schema 10 (anstelle  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R} = \text{Mes}$ ) durch intermolekulare Kopplung lithiiertes Vorstufen unter Bildung oligomerer und/oder polymerer Produkte zu verstehen.

Wie vorläufig bereits erwähnt, sollte die LiF-Eliminierung aus  $\alpha$ -lithiierten Fluorsilanen durch eine Reaktionsführung in unpolaren Lösungsmitteln beschleunigt werden. Allerdings ist auch dann erst nach mehrstündiger Erwärmung der Reaktionsmischung aus **6** und *t*-BuLi auf  $50^\circ\text{C}$  in *n*-Hexan eine Trübung der Lösung durch LiF-Eliminierung festzustellen. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Probe weisen zwei Resonanzsignale bei  $-18.9$  und  $-19.0$  ppm auf die Bildung des Cyclodimerisierungs- oder Trimerisierungsprodukts hin. Eine Bestätigung erbringt die säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionsmischung: Neben geringen Anteilen an Allenylfluorsilan **29** wird das 1,3-Disilacyclobutan **31** in 15% Ausbeute von der Kieselgelsäule eluiert (Schema 16).

In vergleichbarer Reaktionsführung ist aus einer Mischung von Bis(triisopropylphenyl)fluorsilan **7** und *t*-BuLi jedoch auch nach mehrtägigem Erwärmen auf  $60^\circ\text{C}$  keine Eliminierung von LiF nachzuweisen. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Reaktionsrückstandes ergeben keine Hinweise auf die Bildung eines Disilacyclobutans oder höherer Cyclisierungsprodukte, dafür zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum im Bereich von 22 bis 27 ppm Dubletts mit typischen  $^1J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F})$ -Kopplungen zwischen 280 und 305 Hz, die oligomeren 1,4-Additionsprodukten des  $\alpha$ -lithiierten Allenylfluorsilans **26** zuzuordnen sind. Diese Befunde werden auch durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Probe bestätigt.

Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse lassen Rückschlüsse auf unterschiedliche Reaktionswege des  $\alpha$ -lithiierten Allenylfluorsilans **25** in *n*-Hexan als Lösungsmittel zu (Schema 17).

Nach Reaktionsweg **a** und **b** sollten die unter intermolekularer LiF-Eliminierung verlaufenden Kopplungsreaktionen  $\alpha$ -lithiiertes Allenylfluorsilane stark von der Größe und dem sterischen Anspruch der Substituenten am Siliciumatom beeinflusst werden. Die intramolekulare LiF-Eliminierung unter Bildung eines 1-Silabutatriens nach **c** sollte dagegen davon unabhängig sein und unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen für beide  $\alpha$ -lithiierten Allenylfluorsilane **24** und **25** nachgewiesen werden. Aus dem Befund, daß eine LiF-Eliminierung ausschließlich in der Reaktion von **6** – nicht aber aus **7** – mit *t*-BuLi erfolgt, läßt sich auf einen Reaktionsverlauf nach **a** oder **b**, nicht aber unter Si=C-Bildung (**c**) schließen.

Zur Generierung von Si=E-Systemen aus eliminierungsstabilen  $\alpha$ -lithiierten Fluorsilanen werden oftmals 'Hilfsreagenzien' verwendet, wie beispielsweise  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ( $\text{F} \rightarrow \text{Cl}$ -Austausch am Siliciumatom) [28] Donoren (z.B.  $\text{NR}_3$ ; Komplexierung des  $\text{Li}^+$  als  $\text{Li}(\text{NR}_3)_4^+$ ) [20] oder 12-Krone-4 (Bildung von unlöslichem  $\text{Li}[12\text{-Krone-4}]$ ) [29]. Mit keinem der genan-

nten Reagenzien gelang es jedoch, die 1,4-Addition zurückzudrängen und die Si=C-Bildungsreaktion in die gewünschte Richtung zu lenken. So wird bei Zugabe von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  lediglich das Abfangprodukt der  $\alpha$ -lithiierten Spezies erhalten und auch die Zugabe von Donoren zeigt keine Wirkung. Der wirkungsvolle Einsatz des Kronenethers wird durch die Unlöslichkeit von 12-Krone-4 in *n*-Pentan und in Diethylether verhindert (die Verwendung von THF als Lösungsmittel bzw. dessen nachträgliche Zugabe führte zur sofortigen Polymerisation der Reaktionsmischung).

Der grundlegende Unterschied zwischen den hier beschriebenen Alkeninyldiarylfluorsilan/*t*-BuLi-Systemen einerseits und der Vinylfluorsilan/*t*-BuLi-Umsetzung von G. Delpon-Lacaze und C. Couret (zum raumtemperaturstabilen  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2-t\text{-Bu}$ ) [30] sowie den Alkinyldiarylfluorsilan/*t*-BuLi-Studien von R. West [8] ist daher offensichtlich in der nahezu quantitativen Ausbildung der  $\alpha$ -Silyllithiospezies in den beiden letztgenannten Systemen zu suchen. Auch berichten beide Autoren übereinstimmend über eine erst bei Raumtemperatur einsetzende intramolekulare LiF-Eliminierung (die in *n*-Hexan deutlich schneller verläuft als in Diethylether) unter Ausbildung der entsprechenden stabilen Si=C-Spezies. Zu diesem Zeitpunkt hat jedoch das  $\alpha$ -lithiierte Allenylfluorsilan aus unseren Alkeninyldiarylfluorsilan/*t*-BuLi-Umsetzungen bereits vollständig unter 1,4-Addition an den Eninsubstituenten des Edukts abreagiert.

## 6. Spektroskopischer Teil

### 6.1. Spektroskopische Charakterisierung der Alkeninylhalogensilane

Die Konstitution der alkyl- und arylsubstituierten Alkeninylhalogensilane wird durch ihre Protonen- und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren, sowie durch GC/MS-Untersuchungen bewiesen.

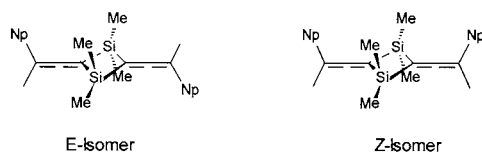


Abb. 1. *E*- und *Z*-Isomere des 2,4-Bisneopentyliden-1,3-disilacyclobutans **11**.

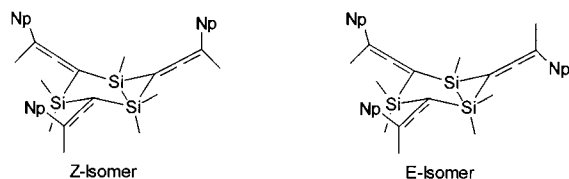


Abb. 2. *E/Z*-Isomere des Trisilacyclohexans **12**.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Alkeninylhalogensilane ähneln sich stark. Die Identität der silylsubstituierten acetylenischen Kohlenstoffatome wird anhand der  $^{13}\text{C}^{19}\text{F}$ -Kopplungen [ $^2J(\text{C1},\text{F}) \approx 27$  Hz,  $^3J(\text{C2},\text{F}) \approx 5$  Hz,  $^4J(\text{C3},\text{F}) \approx 1.5$  Hz] für die Fluorsilane **5**, **6** und **7** nachgewiesen und kann wegen der nahezu unveränderten Signallagen auch auf die Verbindungen **2**, **3** und **4** übertragen werden. Der große Verschiebungunterschied der *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatome wird in der Literatur durch Beteiligung polarisierter Grenzstrukturen am Grundzustand der Trialkylsilyl-ethine erklärt [31]. Eine detaillierte Auflistung der NMR-Parameter der Verbindungen **2–6** und **7** findet sich im experimentellen Teil.

### 6.2. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **11**, **12** und von **21**

Die Konstitution des *E/Z*-2,4-Bisneopentyliden-1,3-disilacyclobutans **11** und des *E/Z*-2,4,6-Trisneopentyliden-1,3,5-trisilacyclohexans **12** ergibt sich zweifelsfrei aus der Analyse der  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. IR- und GC/MS-analytische Untersuchungen an den Verbindungen vervollständigen den Strukturbeweis.

Für das 2,4-Bisneopentyliden-1,3-disilacyclobutan werden zwei Isomere erwartet. (s. Abbildung 1). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt für das *Z*-Isomer zwei Resonanzsignale im Verhältnis von 1:1 für die zu den Neopentylgruppen *trans*- bzw. *cis*-stehenden  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen. Im *E*-Isomer sind die  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen aufgrund des Inversionszentrums identisch und ergeben nur ein Resonanzsignal. Die restlichen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale fallen für beide Isomere auf gleiche Verschiebungswerte zusammen.

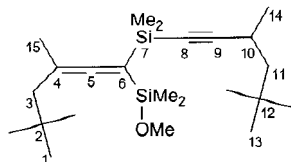
Die Zuordnung der allenischen Kohlenstoffatome C2 und C4 gestaltet sich auch unter Anwendung der Inkrementenregel [32,33] problematisch. Sie wird jedoch durch den direkten Vergleich der entsprechenden Signallagen mit denen des Trisilacyclohexans **12** vereinfacht. Wegen ihrer vergleichbaren chemischen Umgebung zeigen beide C4-Kohlenstoffatome sehr ähnliche Verschiebungswerte ( $\delta = 85\text{--}86.5$  ppm). Das C2-Kohlenstoffatom ist als Bestandteil des Si-C-Vierringes jedoch etwas stärker abgeschirmt ( $\delta = 78.72$  ppm) als das Analogon im Trisilacyclohexanring ( $\delta \approx 82$  ppm).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Intensitätsverhältnis der  $\text{SiCH}_3$ -Resonanzsignale nahezu exakt 6:6:12, so daß ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 1:1 gefolgert werden kann. Auch die Signalintensitäten für die Methyl-, Methylen- und *t*-Butylgruppen sind damit konsistent.

Für das 2,4,6-Trisneopentyliden-1,3,5-trisilacyclohexan werden ebenfalls zwei Isomere erwartet (s. Abbildung 2).

Das *Z*-Isomer zeigt jeweils drei zu den Neopentylgruppen *cis*- bzw. *trans*-stehende  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen im





21

Schema 18.

Verhältnis von 1:1. Die  $\text{SiCH}_3$ -, Methyl-, Methylen-, *t*-Butyl- und Allengruppen sind aufgrund der  $\text{C}_3$ -Achse magnetisch äquivalent. Das *E*-Isomer wird durch vier unterschiedliche  $\text{SiCH}_3$ -Gruppen im Verhältnis von 2:2:1:1 charakterisiert. Von den restlichen Bausteinen im *E*-Isomer (Methyl-, Methylen-, *t*-Butyl-) sind, ebenso wie die allenischen Kohlenstoffatome, jeweils zwei magnetisch äquivalent, so daß ein Signalintensitätsverhältnis von insgesamt 2:1 resultiert. Wegen der großen strukturellen Ähnlichkeit der beiden Isomere fallen allerdings viele Resonanzsignale sowohl im  $^{13}\text{C}$ -NMR- als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zusammen, was eine exakte Bestimmung des *E/Z*-Isomerenverhältnisses erschwert.

Aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Datensatz für **12** läßt sich das Isomerenverhältnis *E/Z* von 1: 3 abschätzen. Darüber hinaus zeigen die Signale für den Trisilacyclohexanring ( $\delta = -9.8$  (*E*);  $-9.6$ ,  $-9.9$  (*Z*) ppm) eine im Vergleich zum Disilacyclobutan **11** ( $\delta = -1.6$  (*E/Z*) ppm) ausgeprägte Verschiebung zu höherem Feld. Die Werte liegen dabei in relativ guter Übereinstimmung zu literaturbekannten Daten für 1,3-Disilacyclobutane ( $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}=\text{CH}_2$ )<sub>2</sub> ( $\delta = -6.8$  ppm) und 1,3,5-Trisilacyclohexane ( $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}=\text{CH}_2$ )<sub>3</sub> ( $\delta = -9.0$  ppm) [34] (Schema 18).

Für das Ringöffnungsprodukt **21** zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum im allenischen bzw. acetylenischen Bereich insgesamt 5 Resonanzsignale. Die beiden bei tiefem Feld registrierten werden zweifelsfrei dem zentralen allenischen C5-Kohlenstoffatom ( $\delta = 214.77$  ppm) und dem acetylenischen C9-Kohlenstoffatom ( $\delta = 114.38$  ppm) zugeordnet. Die beiden allenischen Kohlenstoffatome C4 und C6 sowie das quartäre

acetylenische Kohlenstoffatom C8 werden zwischen 82.9 und 84.2 ppm registriert und können nicht unterschieden werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett der Methoxygruppe das Signal des Methinprotons H10 bei tiefstem Feld. Es wird durch vicinale Kopplungen mit der Methylgruppe H14 ( $^3J = 7.16$  Hz) zu einem Quartett und mit den beiden diastereotopen Methylenprotonen H11 ( $^3J = 9.79$ ,  $3.39$  Hz) zu zwei Dubletts aufgespalten. Die Methylenprotonen H11 werden darüberhinaus durch die geminale Kopplung ( $^2J = 13.94$  Hz) in Dubletts von Dubletts aufgespalten, wogegen für die beiden anderen diastereotopen Methylenprotonen H3 nur ein einzelnes Singulett registriert wird.

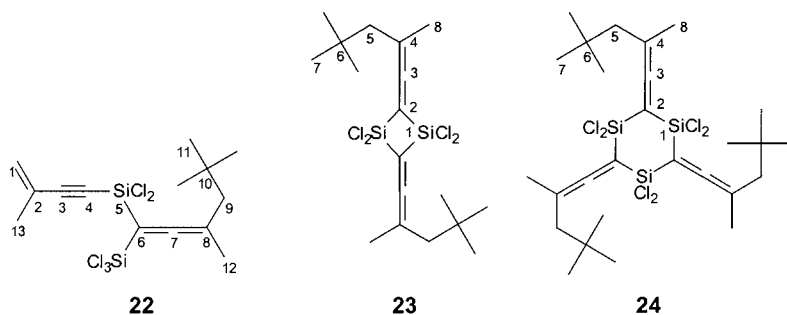
Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ist mit der aus  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgeleiteten Zusammensetzung von **21** konsistent: Das Signal der  $(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}$ -Gruppe findet sich bei 9.0 ppm, während das durch das sp-Kohlenstoffatom C8 stark abgeschirmte Signal der  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe bei  $-25.7$  ppm registriert wird.

### 6.3. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **22**, **23** und von **24**

Für das Kopplungsprodukt **22** erfolgt die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzsignale für die allenischen- und acetylenischen Kohlenstoffatome in Anlehnung an NMR-Untersuchungen am Alkeninyltrichlorosilan **3** bzw. am Trisilacyclohexan **24** (Schema 19).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale werden für die olefinischen Methylenprotonen H1 bei tiefstem Feld registriert und sind durch die geminale Kopplung zu Dubletts und durch die allylische Kopplung zur Methylgruppe H13 zu Quartetts aufgespalten. Die diastereotopen aliphatischen Methylenprotonen H9 werden nur als Singulett registriert.

Für die Anzahl der zu erwartenden Isomere für das 1,3-Disilacyclobutan **23** und für das 1,3,5-Trisilacyclohexan **24** gelten die für die Verbindungen **11** und **12** gemachten Aussagen. Jedoch wird für beide *E/Z*-Isomere von **23** im  $^{13}\text{C}$ -NMR- und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils nur ein Signalsatz registriert. Da auch mit Hilfe



Schema 19.

gaschromatographischer Untersuchungsmethoden nur ein Isomer nachgewiesen wird, verbleibt zur Überprüfung des Befundes lediglich die Überführung von **23** in das NMR-spektroskopisch vollständig charakterisierte tetramethylsubstituierte Disilacyclobutan **11**; dies gelingt durch Umsetzung der tetrachlorierten Verbindung mit Methylmagnesiumchlorid. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Produkts lassen unter der Voraussetzung eines Reaktionsverlaufs unter Konfigurationserhalt auf ein *E/Z*-Isomerenverhältnis für **23** von 1:1 schließen.

Für das 1,3,5-Trisilacyclohexan **24** ist eine Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Datensätze zu den beiden Isomeren nicht möglich. Aus den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzsignalen läßt sich in Übereinstimmung zur Analyse des methylsubstituierten Analogons ein Isomerenverhältnis *E/Z* von 1:3 abschätzen.

Bedingt durch die Chlorsubstitution der Siliciumatome erfahren die allenischen Resonanzsignale C2, C3 und C4 von **23** und **24** gegenüber denjenigen der methylsubstituierten Cyclodimerisierungs- und Cyclotrimerisierungsprodukte **11** und **12** eine deutliche Tieffeldverschiebung, die für die C3- und C4-Kohlenstoffatome mit 6–7 ppm besonders ausgeprägt ist.

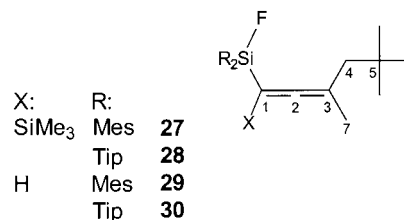
Die vollständigen NMR-Datensätze für **22**, **23** und **24** sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

#### 6.4. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **27**, **28**, **29**, **30** und von **31**

Die  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren des Allen-Kohlenstoffgerüsts der Abfangprodukte **27** und **28** unterscheiden sich in den chemischen Verschiebungen der allenischen Kohlenstoffatome C1, C2 und C3 charakteristisch von denjenigen der Allenylfluorsilane **29** und **30**. Bedingt durch den an C1 gebundenen Trimethylsilylsubstituenten in **27** und **28**, sind die Resonanzsignale für C1 ( $\delta \sim 82$  ppm) und C2 ( $\delta \sim 211$  ppm) um etwa 2–5 ppm gegenüber denjenigen der Allenylfluorsilane **29** und **30** tieffeldverschoben. Eine exakte Zuordnung der allenischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzsignale wird durch die  $^{13}\text{C}^{19}\text{F}$ -Kopplungen möglich, die für  $^2J(\text{C1},\text{F})$ -Kopplungen im Bereich von 19–20 Hz und für die  $^3J(\text{C2},\text{F})$ -Kopplungen bei 3–4 Hz liegen (Schema 20).

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden die charakteristischen Resonanzsignale der allenischen Protonen H1 für die beiden Hydrolyseprodukte **29** und **30** bei tiefem Feld registriert. Diese spalten durch eine  $^4J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung mit den diastereotopen Methylenprotonen H4 der Neopentylgruppe zu Multipletts auf. Eine weitere Kopplung zu der Methylgruppe H7 wird in beiden Verbindungen nicht registriert.

Auf der Basis der für die Verbindungen **11**, **12**, **23** und **24** gemachten Aussagen, werden für die *E*- und *Z*-Isomere des Disilacyclobutans **31** maximal zwei Resonanzsignalsätze erwartet, die ein Intensitätsverhältnis



Schema 20.

von etwa 1:1 aufweisen sollten—ähnlich demjenigen für das 1,3-Disilacyclobutan **11**. Für ein 1,3,5-Trisilacyclohexan werden ebenfalls maximal zwei Signalsätze für das *E*- und *Z*-Isomer erwartet, dabei sollten sich die Signalintensitäten des *E*-Isomers allerdings wie 2:1 verhalten. Die beiden annähernd intensitätsgleichen Signalsätze, die für **31** im  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum registriert werden, weisen daher ganz offensichtlich auf ausschließliche Bildung des 1,3-Disilacyclobutans hin. Eine alternative Interpretation der NMR-Spektren würde eine genaue — und damit sehr unwahrscheinliche — Überlappung der Signallagen des *E*- und *Z*-Isomers des 1,3,5-Trisilacyclohexans verlangen, d. h., der vollständige Signalsatz des *Z*-Isomers müßte gerade so unter demjenigen des *E*-Isomers liegen, daß dessen Intensitätsverhältnis von 2:1 ein Gesamtisomerenverhältnis von 1:1 widerspiegelt.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen wurden in trockenen, ausgeheizten, mehrfach evakuierten und mit Inertgas gefüllten Glasgeräten durchgeführt. Als Schutzgas kamen Stickstoff und Argon zum Einsatz, welche über Kupferkatalysator und Molekularsieb (4 Å) nachgereinigt bzw. getrocknet wurden. Geschlossene Apparaturen waren über Quecksilber- bzw. Silikonölrückschlagventile an die Abgasleitung angeschlossen.

Für eine chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte wurden luftgekühlte oder thermostatisierte Säulen verwendet (Dimensionen  $l = 55$  cm,  $d = 4.5$  cm;  $l = 45$  cm,  $d = 2.5$  cm). Stationäre Phase: Kieselgel 60 (Merck, 0.063–0.200 mm, 70–230 mesh, ASTM), 22 h im Hochvakuum entwässert und mit Stickstoff beladen.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Erhitzen zum Sieden in Umlaufapparaturen absolutiert und mit Stickstoff oder Argon gesättigt. Trockenmittel: Natrium/Kalium-Legierung bzw. Natrium-Draht (Tetrahydrofuran, Diethylether, Mesitylen, Toluol);  $\text{LiAlH}_4$  bzw.  $\text{CaH}_2$  (*n*-Pentan, *n*-Hexan);  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bzw.  $\text{CaH}_2$  (Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff). Den über Natrium und Natrium/Kalium-Legierung absolutierten Lösungsmit-

teln wurde Benzophenon als H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>-Indikator zugesetzt. Die verwendeten Chlorsilane wurden frisch destilliert eingesetzt.

## 7.2. Spektroskopische Untersuchung der Verbindungen

Die für die Aufnahme der Kernresonanzspektren verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden mit Natrium/Kalium-Legierung (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) und Molekularsieb (CDCl<sub>3</sub>) getrocknet. Chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm. Für <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde das Restsignal der deuterierten Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) als interner Standard verwendet [ $\delta(^1\text{H}) = 7.24$ ,  $\delta(^{13}\text{C}) = 77.00$  für CDCl<sub>3</sub> bzw.  $\delta(^1\text{H}) = 7.15$ ,  $\delta(^{13}\text{C}) = 128.00$  ppm für C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>]. <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: TMS [ $\delta(^{29}\text{Si}) = 0$  ppm].

Zur Aufnahme der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren standen ein FT-NMR-Spektrometer Bruker AMX (<sup>29</sup>Si) und ein FT-NMR-Spektrometer Bruker DPX 300 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, DEPT-135, <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-HSQC, <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-COSY, HMBC) zu Verfügung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzsignale erfolgte mit dem DEPT-135 Meßverfahren sowie zweidimensionalen Meßtechniken (<sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-HSQC, HMBC).

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wurden dieselben absolutierten Lösungsmittel verwendet, die auch präparativ eingesetzt wurden. Lösungen der Verbindungen wurden in Flüssigkeitsküvetten bzw. als kapillare Filme zwischen KBr-Platten aufgenommen. Die Infrarotspektren wurden auf einem Bruker IFS 55 FT-IR-Spektrometer (mit Trockenspülung des Probenraumes) und auf einem Perkin-Elmer 1650 FT-IR-Spektrometer aufgenommen.

Die Massenspektren wurden auf einem Hewlett Packard 599A (Elektronenstoßionisation (EI), Ionisierungsenergie 70 eV) aufgenommen. GC/MS-Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma Finigan MAT ITD 800, gekoppelt mit einem Gaschromatographen Chrompack CP 9000 (Kapillarsäule Chrompack CP-Sil/5CB,  $d = 0.25$  mm,  $l = 12.5$  m), durchgeführt. Aufnahmebedingungen: Elektronenstoßionisation (EI), Ionisierungsenergie 70 eV. Chemische Ionisation (CI) erfolgte mit Methanol als Reaktandgas. Das MALDI-TOF der Verbindung **31** wurde dankenswerterweise bei der Firma Wacker Chemie (Burghausen) aufgenommen.

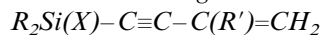
Elementaranalysen wurden in der elementaranalytischen Abteilung der Humboldt-Universität Berlin angefertigt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden an einem Varian Star 3400 CX Gaschromatograph (Säule: J&W Scientific DB<sup>TM</sup>-1,  $d = 0.32$  mm,  $l = 15$  m) durchgeführt.

## 7.3. Reagenzien und Laborpräparate

Zur Darstellung organischer und metallorganischer Verbindungen wurden Chemikalien der handelsüblichen Qualität eingesetzt. Die Chlorsilane und lithiumorganischen Verbindungen wurden über Spenden der Firmen Wacker (Burghausen) und Chemetal (Frankfurt/Main) bezogen. Nicht käuflich erworbene Chemikalien sind entweder mit den Literaturzitate der angewandten Arbeitsvorschrift versehen oder ihre Darstellung gesondert beschrieben.

### 7.3.1. Darstellung der Alkeninylhalogensilane



2-Methylbut-1-en-3-in [HC≡C–C(Me)=CH<sub>2</sub>] wird nach Literaturvorschrift [17] dargestellt.

### 7.3.2. 2-Methyl-1-buten-3-inyllithium (A)

201 mmol (131.2 ml, 1.6 mol in Diethylether) Methyllithium werden tropfenweise zu einer auf –50°C gekühlten Lösung von 220 mmol (14.5 g, 21.5 ml) 2-Methyl-1-buten-3-in [16] in 150 ml Diethylether gegeben (teilweise heftige CH<sub>4</sub>-Entwicklung!). Die Lösung wird ohne Aufreinigung eingesetzt.

### 7.3.3. Chlordimethyl-(3-methylbut-3-en-1-inyl)-silan (2)

Die leicht trübe Lösung des 2-Methyl-1-buten-3-inyllithiums (A) wird mittels einer Kanüle in eine auf –78°C gekühlte Lösung aus 600 mmol Dichlordimethylsilan (77.44 g, 72.33 ml) und 200 ml Diethylether überführt. Die Eliminierung von LiCl erfolgt bereits während der Zugabe von A. Nach dem Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur werden Diethylether und Dichlordimethylsilan abdestilliert. Der Rückstand wird zweimal mit 100 ml *n*-Pentan extrahiert und das LiCl über eine D4-Schutzgasfritte abfiltriert. Das *n*-Pentan wird destillativ entfernt und **2** über eine 40 cm Vigreux Kolonne unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert.

Farblose, klare Flüssigkeit, 0.91 g cm<sup>-3</sup>; Sdp. 55–57°C/25 mbar; 140.7 mmol/22.32 g (70%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.55$  [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.32 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.41 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.67$  [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 22.75 (–CH<sub>3</sub>), 88.48 (Si–C≡), 108.02 (≡C–), 124.78 (–CH<sub>2</sub>), 125.90 [–C(Me)=]. <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.1$ . *m/z* (CI, MeOH): 160 (19.0%) [M<sup>+</sup> + 1], 125 (100) [M<sup>+</sup> – Cl]. Anal. gef.: C, 52.19; H, 7.49; Cl, 21.43. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ClSi ber.: C, 52.98; H, 6.98; Cl, 22.36; Si, 17.68%. MG: 158.70.

### 7.3.4. (3-Methylbut-3-en-1-inyl)-trichlorsilan (3)

Eine Lösung aus 900 mmol (152.68 g, 103.11 ml) Tetrachlorsilan wird in 200 ml Diethylether bei –78°C vorgelegt und 220 mmol A zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **2** beschrieben.

Farblose, klare Flüssigkeit, 1.17 g cm<sup>-3</sup>, Sdp. 73°C/17 mbar, 125.4 mmol/25.02 g (57%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.93 (m, <sup>4</sup>J = 1.50 Hz, <sup>4</sup>J = 1.13 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 5.54 (dq, <sup>2</sup>J = 3.39 Hz, <sup>4</sup>J = 1.13 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.63 (dq, <sup>2</sup>J = 3.39 Hz, <sup>4</sup>J = 1.50 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.05 (-CH<sub>3</sub>), 83.88 (Si-C≡), 109.69 (≡C-), 124.47 [-C(Me)=], 128.42 (=CH<sub>2</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -30.9. *m/z* (CI, MeOH): 199 (7.5%) [M<sup>+</sup> + 1], 163 (49.2) [M<sup>+</sup> - Cl], 128 (34.8) [M<sup>+</sup> - 2Cl]. Anal. gef.: C, 28.03; H, 3.16; Cl, 51.21. C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>Si ber.: C, 30.09; H, 2.52; Cl, 53.30; Si, 14.09%. MG: 199.53.

### 7.3.5. Chlordiphenyl-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)-silan (4)

Eine Lösung aus 300 mmol (75.96 g, 62.2 ml) Diphenyldichlorsilan in 100 ml Diethylether wird bei -78°C vorgelegt und 100 mmol A zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie für 2 beschrieben. Für die destillative Reinigung von 4 empfiehlt sich die Verwendung einer Kurzwegdestillationsapparatur und ein sehr gutes Vakuum (Sdp. von 4 < 100°C; Ölbadtemperatur < 135°C), da bei höheren Siede- bzw. Ölbadtemperaturen eine stark vermehrte Bildung hochviskoser Zersetzungsprodukte beobachtet wird. 4 wird bei -35°C aufbewahrt.

Farblose, klare, viskose Flüssigkeit, 1.01 g cm<sup>-3</sup>, Sdp. 93–94°C/2 × 10<sup>-4</sup> mbar, 50.9 mmol/14.39 g (51%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.85 (tr, <sup>4</sup>J = 0.75 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 5.30 (dq, <sup>2</sup>J = 1.51 Hz, <sup>4</sup>J = 0.75 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.45 (d, <sup>2</sup>J = 1.50 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 7.27–7.67 (m, 10H, CH<sub>aromat.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.75 (-CH<sub>3</sub>), 85.83 (Si-C≡), 111.09 (≡C-), 125.65 (=CH<sub>2</sub>), 125.82 [-C(Me)=], 128.51 (C<sub>m</sub>), 130.97 (C<sub>p</sub>), 132.53 (C<sub>i</sub>), 134.38 (C<sub>o</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -19.4. *m/z* (EI, 70 eV) 282 (54.5%) [M<sup>+</sup>], 269 (5.4) [M<sup>+</sup> - Cl], 217 (10.8) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 205 (23.7) [M<sup>+</sup> - Ph]. Anal. gef.: C, 71.59; H, 5.01; Cl, 12.18. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClSi ber.: C, 72.19; H, 5.34; Cl, 12.53; Si, 9.94%. MG: 282.84.

### 7.3.6. Dimethylfluor-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)-silan (5)

50.0 mmol (8.93 g) wasserfreies, fein gepulvertes SbF<sub>3</sub> werden zusammen mit 50.4 mmol (8.00 g, 8.79 ml) 2 in 60 ml Mesitylen für 8 bis 9 h unter kräftigem Rühren auf 80°C erwärmt. Die ausgefallenen Salze werden über eine D3-Schutzgasfritte abgetrennt und das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt. Der Reaktionsrückstand wird mit zweimal mit 100 ml *n*-Pentan extrahiert und filtriert. 5 wird direkt aus dem Filtrat über eine 40 cm vakuumverspiegelte Vigreux Kolonne abdestilliert und bei -35°C aufbewahrt.

Farblose, klare Flüssigkeit, 0.82 g cm<sup>-3</sup>, Sdp.: 126°C, 46.4 mmol/6.60 g (92%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.20 [d, <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H<sup>19</sup>F) = 6.79 Hz, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.65 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 5.01 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.33 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.17 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 16.71 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 22.68 (-CH<sub>3</sub>), 89.38 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 25.43

Hz, Si-C≡], 108.02 [d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 5.09 Hz, ≡C-], 124.63 (=CH<sub>2</sub>), 126.42 [-C(Me)=]. <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.7 [d, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>19</sup>F) = 261.01 Hz]. *m/z* (EI, 70 eV) 142 (32.3%) [M<sup>+</sup>], 127 (23.2) [M<sup>+</sup> - Me], [123 (57.1) [M<sup>+</sup> - F]. Anal. gef.: C, 58.23; H, 7.14. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>FSi ber.: C, 59.11; H, 7.79; F, 13.35; Si, 19.75%. MG: 142.25.

### 7.3.7. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-fluor-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)-silan (6)

24.5 mmol (7.46 g) Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-difluorsilan in 50 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur sehr langsam mit 31.8 mmol A versetzt. Die LiF-Eliminierung beginnt etwa nach Zugabe von 10–15 mmol A. Nach Beendigung der Reaktion (GC-Kontrolle) wird das LiF über eine D4-Schutzgasfritte abfiltriert und der Diethylether vom Filtrat abkondensiert. Der viskose Rückstand wird in einer Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert und zur weiteren Reinigung bei -35°C in *n*-Hexan umkristallisiert. 6 fällt als weißer kristalliner Feststoff an, der bei -35°C aufbewahrt wird.

Sdp. 148°C/10<sup>-4</sup> mbar, 13.2 mmol/4.63 g (54%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.94 (dd, <sup>4</sup>J = 1.50 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 6H, CH<sub>3aromat.</sub>), 2.49, 2.50 (s, 6H, CH<sub>3aromat.</sub>), 5.36 (dq, <sup>2</sup>J = 1.89 Hz, <sup>4</sup>J = 1.50 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.45 (d, <sup>2</sup>J = 1.89 Hz, 1H, =CH<sub>2</sub>), 6.88 (s, 4H, CH<sub>aromat.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.45 (-CH<sub>3</sub>), 21.10, 23.38, 23.42 (CH<sub>3aromat.</sub>), 90.84 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 26.88 Hz, Si-C≡], 109.27 [d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 4.36 Hz, ≡C-], 124.14 (=CH<sub>2</sub>), 126.39 [d, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 1.45 Hz, -C(Me)=], 128.67 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 16.71 Hz, C<sub>i</sub>], 129.32 (C<sub>m</sub>), 140.40 (C<sub>p</sub>), 144.48 (C<sub>o</sub>). <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -146.5 [d, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F<sup>29</sup>Si) = 272.03 Hz]. <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -23.9 [d, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>19</sup>F) = 275.53 Hz]. *m/z* (EI, 70 eV) 350 (87.2%) [M<sup>+</sup>], 335 (47.2) [M<sup>+</sup> - Me], 331 (100) [M<sup>+</sup> - F], 231 (27.2) [M<sup>+</sup> - Mes]. Anal. gef.: C, 78.07; H, 7.51%. C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>FSi ber.: C, 78.80; H, 7.76; F, 5.41; Si, 8.03%. MG: 350.55.

### 7.3.8. Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-*N,N*-diethylaminofluorsilan (9)

21.17 mmol (10.00 g) Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-difluorsilan [35] in 30 ml THF werden bei -25°C langsam zu einer Lösung aus 27.52 mmol Lithium-*N,N*-diethylamid in 70 ml THF (aus 27.52 mmol (2.01 g) *N,N*-Diethylamin und 26.00 mmol MeLi bei -60°C in THF) getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für 12 h zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (GC-Kontrolle) wird das THF abkondensiert und der dunkelbraune, viskose Reaktionsrückstand in einer Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert. 9 fällt als gelber, glasartiger Feststoff an [8].

Sdp. 155°C/10<sup>-5</sup> mbar, 14.0 mmol / 7.35 g (66%). <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sup>8</sup>-Toluol, 90°C): δ = 1.05 [d, <sup>3</sup>J = 6.62 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.08 [tr, <sup>3</sup>J = 7.36 Hz, 6H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.12 [d, <sup>3</sup>J = 6.62 Hz, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],

1.18 [d,  $^3J = 6.61$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.76 [sep,  $^3J = 6.62$  Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.10 [q,  $^3J = 7.36$  Hz, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 3.53 [sep,  $^3J = 6.61$  Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 7.02 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $d^8$ -Toluol,  $90^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14.71$  [ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 23.82, 23.87, 24.54, 25.10 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 33.19, 34.74 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 40.43 [ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ], 122.14 ( $\text{C}_m$ ), 131.20 [d,  $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 18.65$  Hz,  $\text{C}_i$ ], 151.29 ( $\text{C}_p$ ), 156.17 ( $\text{C}_o$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -128.6$  [ $^1J(^{19}\text{F}^{29}\text{Si}) = 280.67$  Hz].  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -18.5$  [d,  $^1J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F}) = 279.02$  Hz].  $m/z$  (EI, 70 eV) 525 (27.4%) [ $\text{M}^+$ ], 482 (16.9) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 322 (32.4) [ $\text{M}^+ - \text{Tip}$ ], 321 (69.6) [ $\text{M}^+ - \text{TipH}$ ]. Anal. gef.: C, 77.12; H, 10.19; N, 2.79.  $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{FNSi}$  ber.: C, 77.72; H, 10.74; F, 3.61; N, 2.66; Si, 5.27%. MG: 525.47.

### 7.3.9. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-fluor-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)-silan (7)

Zu 12.02 mmol (6.32 g) **9** in 80 ml Diethylether werden bei Raumtemperatur langsam 24.04 mmol (3.60 g, 2.10 ml in 25 ml Diethylether) Trifluormethansulfonsäure getropft. Die Reaktionslösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und dann für 20 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgefällte Diethylammoniumtriflat über eine D4-Schutzgasfritte abfiltriert. Zu der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung des Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)fluorsilyltriflats werden langsam 16.00 mmol **A** (Darstellung s. **2**) getropft. Die braune Reaktionslösung wird 18 h bei Raumtemperatur (GC-Kontrolle) gerührt und dann im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Reaktionsrückstand wird dreimal mit je 50 ml *n*-Pentan extrahiert, filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat abkondensiert. Die Destillation des hochviskosen Rückstands erfolgt in einer Kugelrohrdestillationsapparatur. **7** wird bei  $-35^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

Klare, hochviskose Flüssigkeit, Sdp.  $150^\circ\text{C}/10^{-4}$  mbar, 7.2 mmol/3.74 g (60%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06$  [d,  $^3J = 6.03$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.08 [d,  $^3J = 6.03$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.23 [d,  $^3J = 7.15$  Hz, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.91 (dd,  $^4J = 1.51$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.85 [sep,  $^3J = 7.15$  Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.61 [sep,  $^3J = 6.03$  Hz, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 5.31 (dq,  $^2J = 1.89$  Hz,  $^4J = 1.51$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.40 (m,  $^2J = 1.89$  Hz, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 6.99 (s, 4H,  $\text{CH}_{\text{aromat.}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.78$  ( $-\text{CH}_3$ ), 23.37, 23.77, 23.79 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 33.06, 33.09, 34.28 [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 91.36 [d,  $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 27.62$  Hz,  $\text{Si}-\text{C}\equiv$ ], 108.86 [d,  $^3J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 5.08$  Hz,  $\equiv\text{C}-$ ], 121.45 ( $\text{C}_m$ ), 123.85 ( $=\text{CH}_2$ ), 126.49 [d,  $^4J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 1.45$  Hz,  $-\text{C}(\text{Me})=$ ], 128.83 [d,  $^2J(^{13}\text{C}^{19}\text{F}) = 15.99$  Hz,  $\text{C}_i$ ], 151.02 ( $\text{C}_p$ ), 154.79 ( $\text{C}_o$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -142.6$  [ $^1J(^{19}\text{F}^{29}\text{Si}) = 278.44$  Hz].  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -25.6$  [d,  $^1J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F}) = 279.01$  Hz].  $m/z$  (EI, 70 eV) 518 (14.0%) [ $\text{M}^+$ ], 499 (9.3) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ], 315 (50.6) [ $\text{M}^+ - \text{Tip}$ ], 314 (100.0) [ $\text{M}^+ - \text{TipH}$ ]. Anal. gef.: C, 80.56; H, 9.59.  $\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{FSi}$  ber.: C, 81.02; H, 9.91; F, 3.66; Si, 5.14%. MG: 518.87.

### 7.3.10. E/Z-2,4-Bis(2',4',4'-trimethylpentenyliden)-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (11)

(A) Zu 34.5 mmol (5.49 g) **2** in 50 ml Diethylether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren 34.5 mmol (20.3 ml, 1.7 molar in *n*-Pentan) *t*-BuLi getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Anschließend wird der LiCl-Niederschlag über eine D4-Fritte abfiltriert, das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert und erneut filtriert. Nach Entfernung des *n*-Pentans im Vakuum wird der viskose Rückstand im Hochvakuum destilliert.

(B) Zu 34.5 mmol (5.49 g) **2** in 50 ml *n*-Pentan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren 34.5 mmol (20.3 ml, 1.7 molar in *n*-Pentan) *t*-BuLi getropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung von **11** erfolgt wie unter (A) beschrieben.

Weißer, kristalliner Feststoff, Sdp.  $65^\circ\text{C}/10^{-4}$  mbar, aus  $\text{Et}_2\text{O}$ : 10.1 mmol/3.64 g (58%); aus *n*-Pentan: 9.0 mmol/3.24 g (52%), Isomerenverhältnis: **11-E**:**11-Z** = 1:1. IR (kapillarer Film;  $\text{cm}^{-1}$ ): 1921 ( $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ ). **11-E**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.33$  [s, 12H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.91 [s, 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.65 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-t\text{-Bu}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 20.31 ( $-\text{CH}_3$ ), 29.97 [ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.95 [ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 47.66 ( $-\text{CH}_2-t\text{-Bu}$ ), 78.72 [ $(\text{Si}_2)-\text{C}=\text{C}$ ], 86.36 [ $=\text{C}(\text{Me})-\text{Np}$ ], 209.08 ( $=\text{C}=\text{C}$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.6$ . **11-Z**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.31$ , 0.35 (s, 6H,  $2\text{SiCH}_3$ ), 0.91 (s, 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.65 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-t\text{-Bu}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], 20.31 ( $-\text{CH}_3$ ), 29.97 [ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.95 [ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 47.66 ( $-\text{CH}_2-t\text{-Bu}$ ), 78.72 [ $(\text{Si}_2)-\text{C}=\text{C}$ ], 86.36 [ $=\text{C}(\text{Me})-\text{Np}$ ], 209.08 ( $=\text{C}=\text{C}$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1.6$ .  $m/z$  (CI, MeOH) 360 (62.3%) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 345 (11.8) [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ], 303 (53.4) [ $\text{M}^+ - t\text{-Bu}$ ]. Anal. gef.: C, 73.19; H, 11.06.  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Si}_2$  ber.: C, 73.25; H, 11.17; Si, 15.58%. MG: 360.73.

### 7.3.11. E/Z-1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-2,4,6-tris(2',4',4'-trimethylpentenyliden)-1,3,5-trisilacyclohexan (12)

Darstellung s. **11**. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie des Destillationsrückstandes von **11** an Kieselgel ( $20^\circ\text{C}$ , Laufmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester: 50/1).

Farblose, hochviskose Flüssigkeit, Sdp.  $105^\circ\text{C}/10^{-4}$  mbar, aus  $\text{Et}_2\text{O}$  0.8 mmol/0.43 g (7%); aus *n*-Pentan 0.7 mmol/0.38 g (6%), Isomerenverhältnis: **12-E**:**12-Z** = 25:75. IR (kapillarer Film;  $\text{cm}^{-1}$ ): 1922 ( $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ ). **12-Z**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.15$ , 0.16 (s, 9H,  $3\text{SiCH}_3$ ), 0.92 [s, 27H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.65 (s, 9H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.80 (s, 6H,  $-\text{CH}_2-t\text{-Bu}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.60$ , 0.17 ( $\text{SiCH}_3$ ), 20.36 ( $-\text{CH}_3$ ), 29.99 [ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.36 [ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 47.51 ( $-\text{CH}_2-t\text{-Bu}$ ), 82.07 [ $(\text{Si}_2)-\text{C}=\text{C}$ ], 85.08 ( $=\text{C}-\text{Np}$ ), 211.58 ( $=\text{C}=\text{C}$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -9.8$ . **12-E**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.14$ , 0.17 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.15, 0.16 (s, 6H,  $2\text{SiCH}_3$ ), 0.92 [s, 27H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.64

(s, 3H,  $-CH_3$ ), 1.65 (s, 6H,  $-CH_3$ ), 1.80 (s, 6H,  $-CH_2-t$ -Bu).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -1.37$ ,  $-0.61$  ( $SiCH_3$ ), 0.24, 0.50 ( $2SiCH_3$ ), 20.33 ( $-CH_3$ ), 29.88, 30.24 [ $-C(CH_3)_3$ ], 32.36 [ $-C(CH_3)_3$ ], 47.46, 47.59 ( $-CH_2-t$ -Bu), 81.96, 82.01 [ $(Si_2)-C\equiv$ ], 84.89, 84.98 [ $=C(Me)-Np$ ], 211.76 ( $=C\equiv$ ).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -9.6$  [ $2Si(CH_3)_2$ ],  $-9.9$  [ $Si(CH_3)_2$ ].  $m/z$  (CI, MeOH) 540 (19.5%) [ $M^+ + 1$ ], 525 (2.4) [ $M^+ - Me$ ], 483 (40.9) [ $M^+ - t$ -Bu], 57 (100) [ $M^+ - C_{20}H_{51}Si_3$ ]. Anal. gef.: C, 73.01; H, 10.93.  $C_{33}H_{60}Si_3$  ber.: C, 73.25; H, 11.17; Si, 15.58%. MG: 541.09.

### 7.3.12. 2,2,4,7,7,10,12,12-Octamethyl-6-dimethylmethoxysilyl-7-silatrideca-4,5-dien-8-in (21)

Zu einer Lösung von 2.80 mmol (1.01 g) **11-E/Z** in 20 ml *n*-Pentan oder  $Et_2O$  wird die äquimolare Menge an Methanol gegeben und für etwa 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der vollständigen Umsetzung (GC-Kontrolle) wird das Lösungsmittel abkondensiert. **21** bedarf keiner weiteren Reinigung.

Farblose, viskose Flüssigkeit, 2.8 mmol/1.10 g (99%).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.19$ , 0.20, 0.21, 0.21 (s, 3H,  $SiCH_3$ ), 0.92 [s, 18H,  $H1$ ,  $-C(CH_3)_3$ ], 1.16 (d,  $^3J = 7.16$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ), 1.19 (dd,  $^2J = 13.94$  Hz,  $^3J = 3.39$  Hz, 1H,  $-CH_2-t$ -Bu), 1.51 (dd,  $^2J = 13.94$  Hz,  $^3J = 9.79$  Hz, 1H,  $-CH_2-t$ -Bu), 1.66 (s, 3H,  $-CH_3$ ), 1.81 (s, 2H,  $-CH_2-t$ -Bu), 2.45 [ddq,  $^3J = 9.79$  Hz,  $^3J = 7.16$  Hz,  $^3J = 3.39$  Hz, 1H,  $-CH(Me)-Np$ ], 3.14 (s, 3H,  $OCH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -0.87$ ,  $-0.83$ , 0.21, 0.29, ( $SiCH_3$ ), 20.24 [ $-CH(Me)-Np$ ], 23.11, 23.48 ( $-CH_3$ ), 29.85, 30.03 [ $-C(CH_3)_3$ ], 31.02, 32.35 [ $-C(CH_3)_3$ ], 47.40, 50.81 ( $-CH_2-t$ -Bu), 50.51 ( $OCH_3$ ), 82.96, 83.51, 84.20 [ $=C(Me)-Np$ , ( $Si_2)-C\equiv$ ,  $Si-C\equiv$ ], 114.38 ( $\equiv C-C$ ), 214.77 ( $=C\equiv$ ).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 9.0$  [ $Si(CH_3)_2OCH_3$ ],  $-25.7$  [ $Si(CH_3)_2$ ].  $m/z$  (EI, 70 eV) 392 (2.5%) [ $M^+$ ], 377 (7.2) [ $M^+ - Me$ ], 335 (100) [ $M^+ - t$ -Bu], 269 (56.3) [ $M^+ - C_9H_{14}$ ]. Anal. gef.: C, 70.26; H, 11.21.  $C_{23}H_{44}OSi_2$  ber.: C, 70.33; H, 11.29; O, 4.07; Si, 14.31%. MG: 392.77.

### 7.3.13. 10,10,12,13-Tetramethyl-6-trichlorsilyl-5-silaundeca-1,6,7-trien-3-in (22)

Zu 16.3 mmol (3.25 g) **3** in 50 ml *n*-Hexan werden bei  $-78^\circ C$  unter Rühren 16.3 mmol (9.6 ml, 1.7 molar in *n*-Pentan) *t*-BuLi getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für mehrere Stunden auf  $55^\circ C$  erwärmt. Anschließend wird das ausgefällte LiCl über eine D4-Schutzgasfritte abfiltriert, das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die erste Fraktion besteht aus **22** und **23**, die zweite Fraktion aus **24**.

Gelber, kristalliner Feststoff, Sdp.  $125^\circ C/10^{-4}$  mbar, 3.3 mmol/1.39 g (40%).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.98$  [s, 9H,  $-C(CH_3)_3$ ], 1.84 (s, 3H,  $-CH_3$ ), 1.91 (m,  $^4J = 1.50$  Hz,  $^4J = 1.13$  Hz, 3H,  $-CH_3$ ), 2.00 (s, 2H,  $-CH_2-t$ -Bu), 5.47 (dqu,  $^2J = 3.39$  Hz,  $^4J = 1.13$  Hz, 1H,  $=CH_2$ ), 5.55 (dqu,  $^2J = 3.39$  Hz,  $^4J = 1.50$  Hz, 1H,  $=CH_2$ ).  $^{13}C$ -NMR

( $CDCl_3$ ):  $\delta = 19.16$  ( $-CH_3$ ), 22.07 ( $-CH_3$ ), 29.91 [ $-C(CH_3)_3$ ], 32.26 [ $-C(CH_3)_3$ ], 46.48 ( $-CH_2-t$ -Bu), 84.71, 86.35 [ $Si-C\equiv$ ,  $=C(Me)-Np$ ], 95.46 [ $(Si_2)-C\equiv$ ], 110.68 ( $-C\equiv$ ), 125.02 [ $=C(Me)-$ ], 127.20 ( $=CH_2$ ), 221.09 ( $=C\equiv$ ).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -7.4$  ( $SiCl_3$ ),  $-26.3$  ( $SiCl_2$ ).  $m/z$  (EI, 70 eV) 418 (48.4%) [ $M^+ + 1$ ], 483 (28.6) [ $M^+ - Cl$ ], 361 (42.27) [ $M^+ - t$ -Bu], 348 (39.2) [ $M^+ - 2Cl$ ]. Anal. gef.: C, 38.39; H, 4.94; Cl, 40.21.  $C_{14}H_{19}Cl_5Si_2$  ber.: C, 39.97; H, 4.55; Cl, 42.13; Si, 13.35%. MG: 420.73.

### 7.3.14. E/Z-2,4-Bis(2',4',4'-trimethylpentenyliden)-1,1,3,3-tetrachlor-1,3-disilacyclobutan (23)

**23** kristallisiert nach einigen Tagen aus der Mischung von **22** und **23** in Form gelber Kristalle aus.

Gelber, kristalliner Feststoff, Sdp.  $125^\circ C/10^{-4}$  mbar, 1.5 mmol/0.66 g (18%). Isomerenverhältnis: **23-E:23-Z** = 1:1. IR (kapillarer Film;  $cm^{-1}$ ): 1934 ( $\nu_{C=C-C}$ ). **23-E/Z**:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.96$  [s, 18H,  $-C(CH_3)_3$ ], 1.79 (s, 6H,  $-CH_3$ ), 1.95 (s, 4H,  $-CH_2-t$ -Bu).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 18.94$  ( $-CH_3$ ), 29.87 [ $-C(CH_3)_3$ ], 31.96 [ $-C(CH_3)_3$ ], 46.68 ( $-CH_2-t$ -Bu), 88.13 [ $(Si_2)-C\equiv$ ], 92.20 [ $=C(Me)-Np$ ], 218.09 ( $=C\equiv$ ).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -4.0$ ,  $-4.2$ .  $m/z$  (EI, 70 eV) 442 (67.1%) [ $M^+ + 1$ ], 405 (58.1) [ $M^+ - Cl$ ], 385 (19.3) [ $M^+ - t$ -Bu], 372 (76.1) [ $M^+ - 2Cl$ ]. Anal. gef.: C, 46.49; H, 5.83; Cl, 31.21.  $C_{18}H_{28}Cl_4Si_2$  ber.: C, 48.87; H, 6.39; Cl, 32.05; Si, 12.69%. MG: 442.39.

### 7.3.15. E/Z-1,1,3,3,5,5-Hexachlor-2,4,6-tris(2',4',4'-trimethylpentenyliden)-1,3,5-trisilacyclohexan (24)

Darstellung, Aufarbeitung und Reinigung von **24** erfolgt wie für **22** beschrieben. Gelbe, hochviskose Flüssigkeit, Sdp.  $215^\circ C/10^{-4}$  mbar, 0.9 mmol/0.59 g (16%). Isomerenverhältnis: **24-E:24-Z** = 25:75. IR (kapillarer Film;  $cm^{-1}$ ): 1930 ( $\nu_{C=C-C}$ ). **24-E/Z**:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.94$ , 0.95, 0.96 [s,  $-C(CH_3)_3$ ], 1.76 (s,  $-CH_3$ ), 1.80, 1.81 (s,  $-CH_2-t$ -Bu).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 19.06$ , 19.09, 19.12 ( $-CH_3$ ), 29.95, 29.97 [ $-C(CH_3)_3$ ], 31.99, 32.10, 32.39 [ $-C(CH_3)_3$ ], 46.44, 46.72, 46.89 ( $-CH_2-t$ -Bu), 86.78, 86.83 [ $(Si_2)-C\equiv$ ], 93.66, 93.75, 93.81 [ $=C(Me)-Np$ ], 217.59, 217.66, 217.71 ( $=C\equiv$ ).  $^{29}Si$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -14.5$ ,  $-14.9$ ,  $-15.2$ .  $m/z$  (EI, 70 eV) 660 (21.7%) [ $M^+$ ], 625 (17.9) [ $M^+ - Cl$ ], 603 (34.2) [ $M^+ - t$ -Bu], 590 (43.3) [ $M^+ - 2Cl$ ], 555 (49.3) [ $M^+ - 3Cl$ ]. Anal. gef.: C, 45.93; H, 6.10; Cl, 34.23.  $C_{27}H_{42}Cl_6Si_3$  ber.: C, 48.87; H, 6.38; Cl, 32.05; Si, 12.70%. MG: 663.59.

### 7.3.16. Dimesitylfluor-(1-trimethylsilyl-3,5,5-trimethyl-1,2-hexadienyl)-silan (27)

Zu 1.00 mmol (0.35 g) **6** in 10 ml *n*-Hexan werden bei  $-78^\circ C$  unter Rühren 1.00 mmol (0.59 ml, 1.7 molar in *n*-Pentan) *t*-BuLi getropft. Nach 30 min werden bei  $-65^\circ C$  1.1 mmol (0.24 g, 0.21 ml) Trimethylsilyltriflat zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf 5 ml abkondensiert, der Rückstand mit etwas Kieselgel aufgenommen und im Vakuum getrocknet. Die

Reinigung von **27** erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (20°C, Laufmittel: *n*-Hexan/*t*-Butylmethylether: 50/1).

Farblose, viskose Flüssigkeit, 0.58 mmol/0.28 g (58%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.02 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.99 [s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.52 (d, <sup>2</sup>J = 9.42 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 1.53 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.78 (d, <sup>2</sup>J = 9.42 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 2.25, 2.33, 2.38 (18H, CH<sub>3</sub><sub>aromat.</sub>), 6.78 (m, 4H, CH<sub>aromat.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.54 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 21.59 (-CH<sub>3</sub>), 23.34 [qu, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 2.17 Hz, 4C, CH<sub>3</sub><sub>aromat.</sub>], 23.57 (CH<sub>3</sub><sub>aromat.</sub>), 31.12 [-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.49 [-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 46.28 (-CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 84.18 [=C(Me)-Np], 84.38 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 18.16 Hz, (Si<sub>2</sub>)-C=], 129.01 (C<sub>m</sub>), 134.07 (C<sub>p</sub>), 138.31 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 16.06 Hz, C<sub>i</sub>], 144.09 (C<sub>o</sub>), 216.67 d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 3.43 Hz, =C=]. <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.8 [d, <sup>3</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>19</sup>F) = 2.53 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], -5.4 [d, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>19</sup>F) = 283.31 Hz, SiMes<sub>2</sub>F]. *m/z* (EI, 70 eV) 480 (45.3%) [M<sup>+</sup>], 461 (63.5) [M<sup>+</sup>-F], 423 (37.9) [M<sup>+</sup>-*t*-Bu], 361 (67.5) [M<sup>+</sup>-Mes]. MG: 480.86 (C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>FSi<sub>2</sub>).

### 7.3.17. Dimesitylfluor-(3,5,5-trimethyl-1,2-hexadienyl)-silan (**29**)

Zu 1.00 mmol (0.35 g) **6** in 10 ml *n*-Hexan werden bei -78°C unter Rühren 1.00 mmol (0.59 ml, 1.7 molar in *n*-Pentan) *t*-BuLi getropft. Nach 30 min werden bei -65°C 1.1 mmol (0.03 g) Methanol zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reinigung und Aufarbeitung von **29** erfolgt wie für **27** beschrieben.

Farblose, viskose Flüssigkeit, 0.52 mmol/0.21 g (52%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82 [s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.50 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.53 (d, <sup>2</sup>J = 9.41 Hz, <sup>4</sup>J = 3.76 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 1.76 (d, <sup>2</sup>J = 9.41 Hz, <sup>4</sup>J = 3.76 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 2.29, 2.38, 2.39 (18H, CH<sub>3</sub><sub>aromat.</sub>), 5.36 (m, <sup>4</sup>J = 3.76 Hz, 1H, Si-CH=), 6.82 (m, 4H, CH<sub>aromat.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.02 (-CH<sub>3</sub>), 23.56 [qu, <sup>4</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 2.18 Hz, 4C, CH<sub>3</sub><sub>aromat.</sub>], 24.61 (2C, CH<sub>3</sub><sub>aromat.</sub>), 29.64 [-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.35 [-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 46.83 (-CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 81.31 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 19.63 Hz, Si-CH=], 92.13 [=C(Me)-Np], 128.98 (C<sub>m</sub>), 134.06 (C<sub>p</sub>), 138.30 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 15.98 Hz, C<sub>i</sub>], 144.35 [d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 7.99 Hz, C<sub>o</sub>], 212.25 [d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 3.63 Hz, =C=]. <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -5.1 [d, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>19</sup>F) = 281.06 Hz]. *m/z* (EI, 70 eV) 408 (17.2%) [M<sup>+</sup>], 389 (8.6) [M<sup>+</sup>-F], 351 (75.8) [M<sup>+</sup>-*t*-Bu], 285 (100) [M<sup>+</sup>-Mes]. MG: 408.67 (C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>FSi).

### 7.3.18. Bis(1,3,5-triisopropylphenyl)-fluor-(1-trimethylsilyl-3,5,5-trimethyl-1,2-hexadienyl)-silan (**28**)

Zu 1.00 mmol (0.52 g) **7** in 10 ml *n*-Hexan werden bei -78°C unter Rühren 1.00 mmol (0.59 ml, 1.7 molar in *n*-Pentan) *t*-BuLi getropft. Nach 30 min werden bei -65°C 1.1 mmol (0.24 g, 0.21 ml) Trimethylsilyltriflat zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Reinigung und Aufarbeitung von **28** erfolgt wie für **27** beschrieben.

Farblose, viskose Flüssigkeit, 0.56 mmol/0.37 g (56%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.02 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.97 [s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.01 [d, <sup>3</sup>J = 6.51 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.09 [d, <sup>3</sup>J = 6.51 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.21 [d, <sup>3</sup>J = 6.61 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.38 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.61 (d, <sup>2</sup>J = 9.89 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 1.82 (d, <sup>2</sup>J = 9.89 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 2.87 [sep, <sup>3</sup>J = 6.61 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.43 [sep, <sup>3</sup>J = 6.51 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.92 (s, 4H, CH<sub>aromat.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.89 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 20.39 (-CH<sub>3</sub>), 23.31, 23.64, 23.85, [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 32.71, 33.12, 34.37 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 46.19 (-CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 84.21 [=C(Me)-Np], 85.32 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 19.48 Hz, (Si<sub>2</sub>)-C=], 122.34 (C<sub>m</sub>), 129.43 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 14.47 Hz, C<sub>i</sub>], 150.36 (C<sub>p</sub>), 154.32 (C<sub>o</sub>), 217.43 [d, <sup>3</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 3.21 Hz, =C=]. <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -7.1 [d, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>19</sup>F) = 286.04 Hz, SiTip<sub>2</sub>F], -1.4 [d, <sup>3</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>19</sup>F) = 2.31 Hz, SiMe<sub>3</sub>]. *m/z* (EI, 70 eV) 648 (23.4%) [M<sup>+</sup>], 629 (76.3) [M<sup>+</sup>-F], 605 (45.6) [M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], 445 (37.9) [M<sup>+</sup>-Tip], 444 (100) [M<sup>+</sup>-TipH]. Anal. gef.: C, 76.96; H, 10.98. C<sub>42</sub>H<sub>69</sub>FSi<sub>2</sub> ber.: C, 77.71; H, 10.71; F, 2.93; Si, 8.65%. MG: 649.18.

### 7.3.19. Bis(1,3,5-triisopropylphenyl)-fluor-(3,5,5-trimethyl-1,2-hexadienyl)-silan (**30**)

Zu 1.00 mmol (0.52 g) **7** in 10 ml *n*-Hexan werden bei -78°C unter Rühren 1.00 mmol (0.59 ml, 1.7 molar in *n*-Pentan) *t*-BuLi getropft. Nach 30 min werden bei -65°C 1.1 mmol (0.03 g) Methanol zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reinigung und Aufarbeitung von **30** erfolgt wie für **27** beschrieben.

Farblose, viskose Flüssigkeit, 0.49 mmol/0.28 g (49%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.06 [d, <sup>3</sup>J = 6.54 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.08 [d, <sup>3</sup>J = 6.54 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.23 [d, <sup>3</sup>J = 6.62 Hz, 12H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.41 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.67 (d, <sup>2</sup>J = 15.71 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 1.88 (d, <sup>2</sup>J = 15.71 Hz, 1H, -CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 2.83 [sep, <sup>3</sup>J = 6.62 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.39 [sep, <sup>3</sup>J = 6.54 Hz, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5.43 (m, 1H, Si-CH=), 6.97 (s, 4H, CH<sub>aromat.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.24 (-CH<sub>3</sub>), 23.37, 23.79, 23.83, [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 32.89, 33.03, 34.22 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 45.48 (-CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 82.34 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 20.32 Hz, Si-CH=], 92.39 [=C(Me)-Np], 121.49 (C<sub>m</sub>), 128.62 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 16.21 Hz, C<sub>i</sub>], 151.31 (C<sub>p</sub>), 154.62 (C<sub>o</sub>), 210.56 [d, <sup>2</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>19</sup>F) = 3.43 Hz, =C=]. <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -6.8 [d, <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si<sup>19</sup>F) = 286.00 Hz]. *m/z* (EI, 70 eV) 576 (23.8%) [M<sup>+</sup>], 557 (14.8) [M<sup>+</sup>-F], 519 (32.9) [M<sup>+</sup>-*t*-Bu], 373 (45.6) [M<sup>+</sup>-Tip]. MG: 576.99 (C<sub>39</sub>H<sub>61</sub>FSi).

### 7.3.20. *E/Z*-1,1,3,3-Tetra(2,4,6-trimethylphenyl)-2,4-bis(2',4',4'-trimethylpentenylyden)-1,3-disilacyclobutan (**31**)

Zu 3.00 mmol (1.05 g) **6** in 100 ml *n*-Hexan werden unter Rühren bei Raumtemperatur 3.00 mmol (1.76 ml, 1.7 molar in *n*-Pentan) *t*-BuLi getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung für 3 h auf 50°C erwärmt. Anschließend wird das ausgefällte LiCl abfiltriert, das Lösungsmittel bis auf 3 ml abkondensiert, der Rückstand mit etwas Kieselgelaugenommen,

und im Vakuum getrocknet. Die Reinigung von **31** erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (20°C, Laufmittel: *n*-Hexan/*t*-Butylmethylether: 100/1).

Weißer Feststoff, 0.23 mmol/0.18 g (15%). Isomerenverhältnis: **31-E**:**31-Z** = 1:1. IR (kapillarer Film; cm<sup>-1</sup>): 1921 (ν<sub>C=C</sub>). **31-E/Z**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.65, 0.75 (s, 18H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.41, 1.51 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.73, 1.78 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 2.20, 2.21, 2.25, 2.25, 2.29, 2.34 (CH<sub>3</sub><sub>aromat.</sub>), 6.67–6.70 (m, 8H, CH<sub>aromat.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.03, 18.21 (-CH<sub>3</sub>), 21.09, 24.14 (CH<sub>3</sub><sub>aromat.</sub>), 29.67, 29.96 [-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.66, 31.75 [-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.82, 47.97 (-CH<sub>2</sub>-*t*-Bu), 83.23, 83.52 [(Si<sub>2</sub>)-C=], 93.13, 93.19 [=C(Me)-Np], 128.49, 128.54, 128.65 (C<sub>m</sub>), 133.18, 134.73 (C<sub>p</sub>), 138.27, 139.72 (C<sub>i</sub>), 143.45, 143.59, 143.66 (C<sub>o</sub>), 210.45, 210.58 (=C=). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -18.9, -19.0. MALDI-TOF: Probe: 1–10 mg ml<sup>-1</sup> in THF. Matrix: 2,5-Dihydroxybenzoesäure, 15 mg ml<sup>-1</sup> in Methanol/Wasser. Je 10 µl Matrix- und Probenlösung gemischt, davon 0.5 µl aufgetragen. Kalibrierung: linear, extern. Kalibriersubstanzen: Angiotensin I, Renin. Meßbedingungen: Betriebsart: Reflektron. Ionisierung: positiv. Source: 20 kV, Extraction: 19 950 V, Pulse: 2000 V, Focus: 16.5 kV, Linear Detect.: 1000 V, Reflectron Detect.: 1750 V, Reflectron: 26 kV. *m/z* 776 (100%) [M<sup>+</sup>], 761 (4.1) [M<sup>+</sup>-Me], 719 (38.5) [M<sup>+</sup>-*t*-Bu]. Anal. gef.: C, 82.01; H, 8.78. C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>Si<sub>2</sub> ber.: C, 82.83; H, 7.94; Si, 9.23%. MG: 777.33.

## Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der German-Israeli Foundation for Scientific Research and Development (GIF), dem Fonds der Chemischen Industrie und Dow Corning Corporation (Midland/MI, USA) für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

## Literatur

- [1] M. Ishikawa, Y. Yuzuriha, T. Horio, A. Kunai, J. Organomet. Chem. 402 (1991) C20.
- [2] M. Ishikawa, T. Horio, Y. Yuzuriha, A. Kunai, T. Tsukihara, H. Naitou, Organometallics 11 (1992) 597.
- [3] C. Kerst, C.W. Rogers, R. Ruffolo, W. Leigh, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 466.
- [4] M. Ishikawa, S. Matsuzawa, H. Sugisawa, F. Yano, S. Kamitori, T. Higuchi, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 7706.
- [5] M. Ishikawa, K. Nishimura, H. Ochiai, M. Kumuda, J. Organomet. Chem. 7 (1982) 236.
- [6] G. Bertrand, G. Manuel, P. Mazarolles, Tetrahedron 34 (1951) 1978.
- [7] G.E. Miracle, J.L. Ball, D.R. Powell, R. West, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11598.
- [8] M. Trommer, G.E. Miracle, B.E. Eichler, D.R. Powell, R. West, Organometallics 16 (1997) 5737.
- [9] Über Reaktionen diorganosubstituierter Vinylchlorsilane und *t*-BuLi siehe: (a) P.R. Jones, T.F.O. Lim, R.A. Pierce, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 4970. (b) P.R. Jones, T.F.O. Lim, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 8447. (c) P.R. Jones, T.F.O. Lim, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 2013.
- [10] N. Sewald, W. Ziche, A. Wolff, N. Auner, Organometallics 12 (1993) 4123.
- [11] (a) N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, Angew. Chem. 103 (1992) 1172; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 1151. (b) N. Auner, C.-R. Heikenwälder, C. Wagner, Organometallics 12 (1993) 4135.
- [12] Ab initio Berechnungen über konkurrierende Reaktionswege von (Neopentyl)silenen und ihre korrespondierenden lithiierten Vorstufen werden gegenwärtig durchgeführt: N. Auner, Y. Apeloig, T. Müller, M. Bendikov, Organometallics (2001) abgenommen.
- [13] V.A. Korner, A.A. Petrov, J. Gen. Chem. USSR 30 (1960) 231.
- [14] V.A. Korner, A.A. Petrov, I.G. Savich, Zh. Obshch. Khim. 30 (1960) 3845.
- [15] A.A. Petrov, I.A. Maretina, V.A. Korner, J. Gen. Chem. USSR 33 (1963) 407.
- [16] M. Murray, Allene bzw. Kumulene, in: Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, (Hrsg. Müller), G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, 5/2a, S. 1024.
- [17] L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [18] W. Uhlig, C. Tretner, J. Organomet. Chem. 31 (1994) 467.
- [19] N. Auner, A. Wolff, Chem. Ber. 126 (1993) 575.
- [20] (a) N. Wiberg, H. Köpf, J. Organomet. Chem. 9 (1986) 315. (b) N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn, Chem. Ber. 67 (1993) 126.
- [21] N. Wiberg, K. Schurz, J. Organomet. Chem. 145 (1988) 341.
- [22] (a) G. Maier, G. Mihm, H.P. Reisenauer, Angew. Chem. 615 (1981) 93; Angew. Chem. Ed. Int. Engl. 597 (1981) 20. (b) I.M.T. Davidson, I.T. Wood, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982) 550. (c) P.R. Jones, A.H.B. Cheng, T.E. Albanesi, Organometallics 3 (1982) 78. (d) A.H.B. Cheng, P.R. Jones, M.E. Lee, P. Roussi, Organometallics 4 (1985) 581.
- [23] A. Wolf, Dissertation, Technische Universität München, 1991.
- [24] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, Angew. Chem. 97 (1995) 220; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 229.
- [25] A.G. Brook, S.C. Abdesaken, F. Nyburg, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R.K. Kallury, Y.C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 5667.
- [26] Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yuzevovich, M. Nakash, D. Bravo-Zhivotovskii, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 12228.
- [27] Testläufe mit Bis(triisopropylphenyl)methylfluorsilan ergaben, daß Monofluorsilane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten durchaus in guten Ausbeuten von der Kieselgelsäule eluiert werden können. Leider lassen sich im vorliegenden Fall nur das Edukt **7** und das Allenylfluorsilan **30** eluieren, die oligomeren Verbindungen verbleiben auf der Säule.
- [28] N. Wiberg, T. Passler, K. Polborn, J. Organomet. Chem. 531 (1997) 47.
- [29] N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, Organometallics 6 (1987) 35.
- [30] G. Delpon-Lacaze, C. Couret, J. Organomet. Chem. 480 (1994) C14.
- [31] G.C. Levy, D.M. White, J.D. Corgioli, J. Magn. Res. 8 (1972) 280.
- [32] W. Runge, Phys. Org. Chem. 13 (1981) 315.
- [33] R.H.A.M. Janssen, R.J.J.Ch. Lousberg, M.J.A. de Bie, Recueil 100 (1981) 85.
- [34] T.J. Barton, J. Lin, S. Ijadi-Maghsoodi, M.D. Power, X. Zhang, Z. Ma, H. Shimizu, M.S. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 11695.
- [35] Y. Nakadaira, K. Oharu, H. Sakurai, J. Organomet. Chem. 309 (1985) 247.