

Zur Reaktion von Chlorsilanen mit Dialkylphosphonaten**

Kurt Kellner* und Lutz Rodewald

Fachbereich Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-O-4010 Halle (S.),
Bundesrepublik Deutschland

On the Reaction of Chlorosilanes with Dialkylphosphonates

Summary. The reaction of dichlorodiorganosilanes with dialkylphosphonates is described. Depending on the reaction conditions diorganosilyl-bis(O-alkylphosphonates) $R_2Si[OP(O)H(OR')]_2$ and diorganosilylphosphonates $[-R_2Si-OP(O)HO-]$, respectively, are formed.

Using this type of reaction, O-alkoxysilyl O'-alkylphosphonates can be obtained both by interaction of dialkylphosphonates with dichlorodialkoxysilanes or chlorodialkoxysilanes, respectively.

Keywords. Dialkylphosphonates; Dichlorodialkoxysilanes; Dichlorodiorganosilanes; O-Silyl O'-alkylphosphonates.

Einleitung

Derivate der O,O'-Dialkylphosphonsäureester $HP(O)(OR)_2$ finden in jüngster Zeit zunehmendes Interesse [1]. So weisen die Salze der Phosphonsäuremonoester mit einwertigen Metallionen oder Ammoniumionen fungizide und bakterizide Wirkungen auf [2, 3]. Ebenfalls biologische Wirkungen sind von den Aluminium- und Triorganozinnderivaten bekannt [4, 5]. Daneben stellen die Aluminium- und insbesondere die O-Alkyl-O'-Organostannylphosphonate infolge ihrer Donor- und Akzeptorzentren im Molekül interessante Verbindungen für koordinationschemische Untersuchungen dar [6, 7].

Zur Synthese der entsprechenden O-Alkyl-O'-organosilylphosphonate liegen wenig Informationen vor [8]. Sie können z. B. durch Reaktionen von Chlortriorganosilanen mit Salzen der Phosphonsäuremonoester erhalten werden [9]. Bei Umsetzungen von Halogentriorganosilanen mit Dialkylphosphonaten dagegen resultieren im Falle der Iodide und Bromide die O,O'-Bis(triorganosilyl)-phosphonate nahezu quantitativ, während in der gleichen Umsetzung mit entsprechenden Chloriden erst nach längeren Reaktionszeiten bei höheren Temperaturen die Bis(triorganosilyl)-phosphonate in mäßigen Ausbeuten gebildet werden [10, 11].

** Herrn Professor Dr. E. Hengge anlässlich seines 60. Geburtstages gewidmet

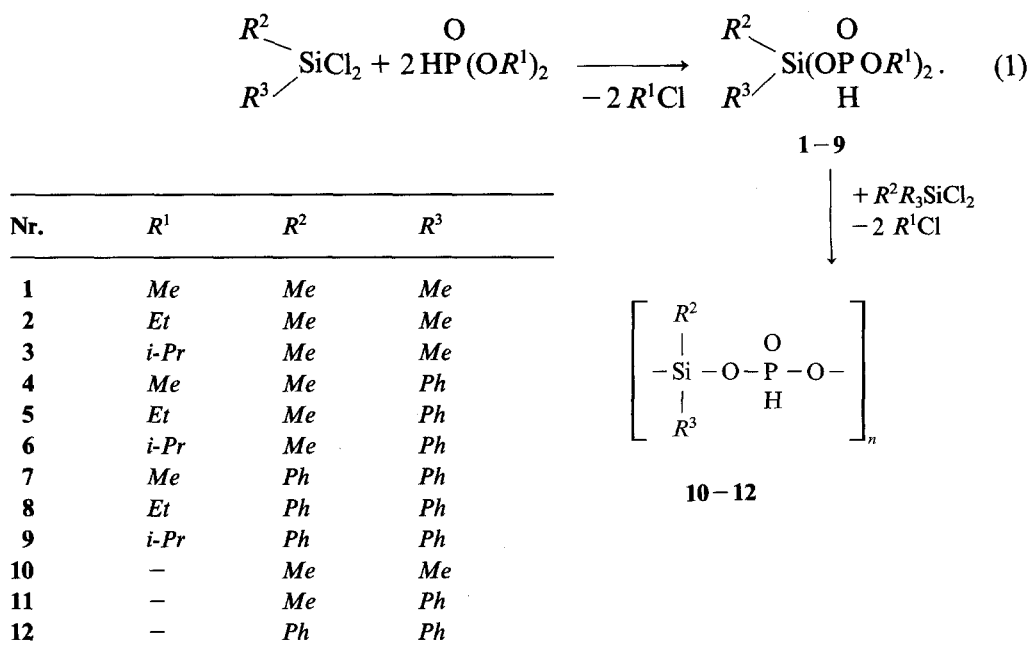
Dies entspricht dem Reaktionsverhalten von Triorganohalogensilanen bei Umsetzungen mit Phosphorsäure-, Phosphon- und Phosphinsäureestern unter Bildung der korrespondierenden Silylester [10]. Der für diese Silylierungen vorgeschlagene Mechanismus beginnt mit dem nucleophilen Angriff des Phosphorylsauerstoffs am Silicium, dem die Ablösung des Halogenids aus der pentakoordinierten Spezies und dessen nucleophilem Angriff an der Phosphoniumstruktur folgt [11]. Diese Phosphoniumderivate konnten in speziellen Fällen in Substanz [12] bzw. bei tiefen Temperaturen ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [13]. Bei Umsetzung von Triorganochlorsilanen mit $\text{P}=\text{O}$ -Nucleophilen ist die Bindung des Nucleophils am Silicium gegenüber der Stärke der SiCl -Bindung nur schwach ausgeprägt, so daß aus der pentakoordinierten Spezies kein Austritt des Chlorids erfolgt [12, 14].

Eine Substitution von Alkylgruppen in Chlortriorganosilanen durch elektronenziehende Reste führt zu einer erhöhten Elektrophilie des Siliciumatoms und sollte bei Wechselwirkung mit $\text{P}=\text{O}$ -Nucleophilen eine Aktivierung der Si-Cl -Bindung bewirken.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Umsetzungen von Dichlordiorganosilanen und Alkoxychlororganosilanen mit O , O' -Dialkylphosphonaten.

Ergebnisse und Diskussion

Bei Umsetzung von Dichlordimethylsilan mit 2 Äquivalenten Dimethylphosphonat bei Raumtemperatur wird die Entwicklung von Methylchlorid beobachtet. Nach 48 h lassen sich im Reaktionsgemisch neben der Ausgangsverbindung als Hauptprodukt Dimethylsilyl-bis(O-methylphosphonat) (**1**) und geringe Mengen Dimethylsilylphosphonat (**10**) nachweisen. Die Kontrolle des Reaktionsverlaufs mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt, daß die Umsetzung stufenweise verläuft. Erst nach ca. 50%igem Umsatz des Dimethylphosphonats zu **1** ist die Bildung von **10** zu be-



obachten. Danach ist die Zweitsilylierung des Phosphonats durch Dichlordiorganosilane langsam und dadurch das Monosilylierungsprodukt isolierbar. Diese Reaktion läßt sich auf weitere Dichlordiorganosilane und Dialkylphosphonate übertragen. Bei diesen Umsetzungen gehen stets beide Chloratome des Silans in die Reaktion ein, Gl. (1).

Eingehende Untersuchungen zeigen (Tab. 1), daß die Reaktivität der Alkylreste im Phosphonat bei Substitution durch die Diorganosilylgruppe in der Sequenz $Me > Et > i-Pr$ abnimmt. Bei einem äquimolaren Ansatz von Dimethylphosphonat und Dimethyldichlorsilan liegt nach 48 h bei Raumtemperatur das bis-silylierte Phosphonat **10** nahezu quantitativ vor, während Diethylphosphonat zu Silylalkylester **2** und Disilylester **10** umgesetzt ist. Bei Verwendung von Diisopropylphosphonat wird neben einem beträchtlichen Teil Ausgangs Verbindung vorwiegend der Silylalkylester **3** gebildet (Versuch 1–3). Eine Veränderung des Molverhältnisses Dichlorsilan zu Dialkylphosphonat (1:2) führt zu Verringerung des Diorganosilylphosphonatanteils (Versuch 4–6), bei einem Molverhältnis 1:3 ist neben dem Ausgangsprodukt nur die Verbindung **1** nachweisbar. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt bei äquimolarem Verhältnis der Reaktanden die vollständige Silylierung des Phosphonats (Versuch 9–11). Der Einsatz von Lösungsmitteln führt zur bevorzugten Bildung der Silylalkylphosphonate, wobei ein stärker polarer Charakter des Lösungsmittels günstig ist (Versuch 1, 7, 8, 12). Für Umsätze im molaren Verhältnis 1:3 bzw. 1:4 wird der zweite Reaktionsschritt nach Gl. (1) fast vollständig unterdrückt (Versuch 13–16).

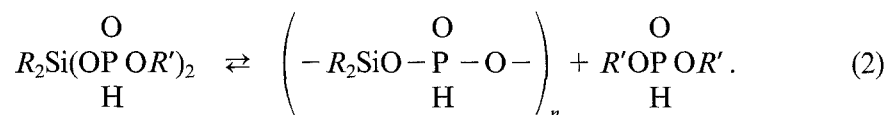
In Reaktionsansätzen mit überschüssigem Dialkylphosphonat ist vor der Aufarbeitung ^{31}P -NMR-spektroskopisch kein Diorganosilylphosphonat nachweisbar.

Tabelle 1. Produktverteilung nach Gl. (1) in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

Versuch	$R^2R^3SiCl_2$	O HP(OR') ₂	Si/P	T [°C] (LM)	Zeit [h]	Anteil [%]	
						DAP 1–9	10–12
1	<i>Me</i> ₂	<i>Me</i>	1:1	25	48	–	2 98
2	<i>Me</i> ₂	<i>Et</i>	1:1	25	48	5	55 40
3	<i>Me</i> ₂	<i>i-Pr</i>	1:1	25	48	32	54 14
4	<i>Me</i> ₂	<i>Me</i>	1:2	25	12	37	61 2
5	<i>Me</i> ₂	<i>Me</i>	1:2	25	24	26	60 14
6	<i>Me</i> ₂	<i>Et</i>	1:2	25	24	42	50 8
7	<i>Me</i> ₂	<i>Me</i>	1:1	80 (Benzen)	5	30	57 13
8	<i>Me</i> ₂	<i>Me</i>	1:1	60 (CH ₂ Cl ₂)	6	29	67 4
9	<i>Me</i> , <i>Ph</i>	<i>Me</i>	1:1	25	120	–	3 97
10	<i>Me</i> , <i>Ph</i>	<i>i-Pr</i>	1:1	25	120	44	50 6
11	<i>Me</i> , <i>Ph</i>	<i>Me</i>	1:1	100	3	–	12 88
12	<i>Me</i> , <i>Ph</i>	<i>Me</i>	1:1	80 (AN)	6	18	82 –
13	<i>Me</i> , <i>Ph</i>	<i>Me</i>	1:4	80	1	^a	>95 –
14	<i>Me</i> , <i>Ph</i>	<i>Et</i>	1:4	100	3	^a	92 8
15	<i>Ph</i> ₂	<i>Et</i>	1:4	100	3	^a	>95 –
16	<i>Ph</i> ₂	<i>i-Pr</i>	1:4	130	3	^a	94 6

^a Nur Verhältnis Dialkylsilyl-bis(O-alkylphosphonat)/Dialkylsilylphosphonat

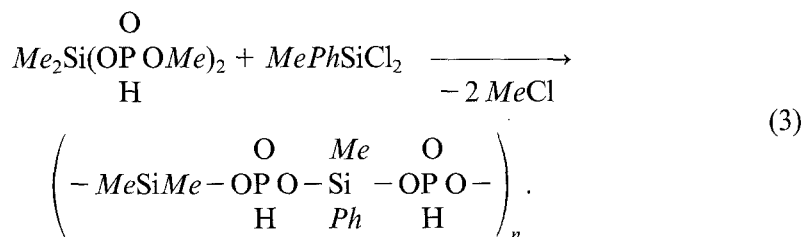
Die Entfernung des überschüssigen Dialkylphosphonats oder des Lösungsmittels sollte bei möglichst tiefen Temperaturen unter Vakuum erfolgen. Bei höheren Temperaturen wird zunehmend Diorganosilylphosphonat gebildet. Wir sehen die Ursache hierfür in einer für Phosphonate typischen Gleichgewichtseinstellung entsprechend Gl. (2), wobei das leichter flüchtige Dialkylphosphonat bei der Aufarbeitung aus dem Gleichgewicht entfernt wird [15]. Diese Dismutierung findet man auch bei der Darstellung gemischter Phosphonsäuren oder bei der Isolierung reiner Salze der Monoalkylester [16]. Bedingt durch diese Reaktion scheidet eine destillative Reinigung der Verbindungen **1–9** aus.



Die Reaktion nach Gl. (1) zeigt, daß eine erhöhte Elektrophilie des Siliciums durch zwei elektronenziehende Chloratome eine für die Ablösung eines Halogens hinreichend starke koordinative Wechselwirkung mit dem Dialkylphosphonat bewirkt. Die beobachtete verminderte Reaktivität der Diorganosilylphosphonate **1–9** gegenüber einer Zweitsubstitution läßt sich mit der geringeren elektronenliefernden Wirkung der Chlordialkylsilyl- oder der Alkoxyphosphonyldialkylsilylgruppe gegenüber dem Trimethylsilylrest begründen.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Umsetzung von Dichlordiorganosilanen mit 2 Äquivalenten Dialkylphosphonat in Methylenchlorid oder Acetonitril bzw. mit überschüssigem Dialkylphosphonat die Diorganosilyl-bis(O-alkylphosphonate) **1–9** in guten Ausbeuten in 90–95% Reinheit dargestellt werden können. Die Synthese der Diorganosilylphosphonate **10–12** erfolgt durch Umsetzung äquimolarer Mengen Dichlordiorganosilan und Dialkylphosphonat bei höheren Temperaturen, wobei die Verbindungen in 95–68% Ausbeute resultieren.

Die Darstellung der Diorganosilylphosphonate läßt sich auch zweistufig über isolierte Diorganosilyl-bisphosphate führen. Dabei können im ersten und zweiten Reaktionsschritt unterschiedlich substituierte Dichlordiorganosilane zum Einsatz kommen, Gl. (3).



13

Die Diorganosilyl-bis(monoalkylphosphonate) **1–9** sind farblose, teilweise ölige Flüssigkeiten, die in organischen Solventien gut löslich sind. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen zeigen gegenüber den Dialkylphosphonaten eine Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals um 8–10 ppm. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante ist gegenüber den Ausgangsphosphonaten geringfügig erhöht. Die IR-Daten weisen die ν_{PH} -, ν_{PO} - und ν_{POSi} -Absorptionen im Bereich der Dialkylphosphonate aus (Tab. 2). Die ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen Signale im Bereich um $\delta = -4$ ppm, die

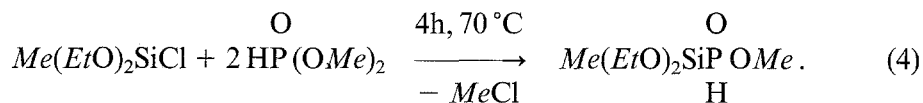
Tabelle 2. ^{31}P - und IR-Daten der Verbindungen **1**–**13**

	δ [ppm]	$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]	ν_{PH}	ν_{PO}	ν_{POSi}
1	-0.5	706	2410	1260	830
2	-4.2	705	2420	1280	820
3	-5.7	709	2410	1260	810
4	-0.1	708	2430	1265	800
5	-4.0	711	2430	1260	805
6	-5.4	712	2410	1260	810
7	-2.7	716	2430	1280	840
8	-4.9	710	2430	1270	810
9	-6.0	714	2420	1270	810
10	-13.9	730	2425	1270	820
11	-15.9	738	2430	1260	810
12	-16.1	744	2410	1265	820
13	-15.1	733	2430	1270	805

den chemischen Verschiebungen der Diorganodioxosilane entsprechen (**1**: δ -4,13; **10** δ -3,87) [17]. Die Verbindungen **10**–**13** sind farblose, zähe Öle, die in Benzen, Toluol, Chloroform u. ä. aprotischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Einführung eines zweiten Silylrestes im Phosphonat führt im ^{31}P -NMR-Spektrum gegenüber den Verbindungen **1**–**9** zu einer Hochfeldverschiebung um 9–14 ppm. Gleichzeitig wird eine Erhöhung der $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante um 20–30 Hz beobachtet. Die IR-Daten von **10**–**13** erfahren gegenüber denen der Verbindungen **1**–**9** keine Veränderungen. Die Verbindungen **10**–**13** liegen als Oligomere vor, wie Molmassebestimmungen (**12**: kryopisch in Benzen, $n=2,8$; **11**: osmotrisch in *THF*, $n=3,6$) zeigen.

Die ^{29}Si -, ^{31}P -NMR- sowie die IR-Daten schließen eine Koordination des Phosphorylsauerstoffs am Siliciumatom in den Verbindungen **1**–**13** aus.

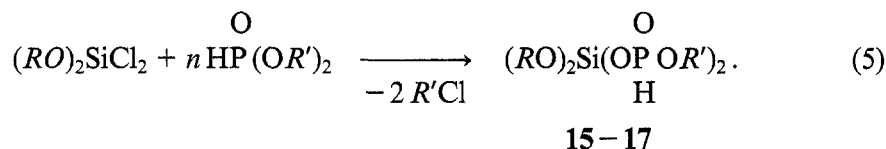
Die Reaktion von Trichlormethylsilan oder Trichlorsilan mit Dialkylphosphonaten in Methylenchlorid führt zu wenig löslichen Feststoffen, die auch bei Verwendung von Phosphonatüberschuß mono- und bissilylierte Phosphonatgruppen enthalten. Die beobachtete Differenzierung zwischen dem ersten und zweiten Schritt der Silylierung bleibt dagegen bei der Verwendung von Chlordialkoxyalkylsilanen erhalten. Bei Umsetzung von Chlordiethoxymethylsilan mit Dimethylphosphonat wird nach 4 h bei 70 °C das Phosphonat **14** in einer Ausbeute von 96% erhalten, Gl. (4).



14

Zur Silylierung von Dialkylphosphonaten lassen sich auch Dichlordialkoxyasilane nutzen. Dichlordimethoxysilan reagiert mit Dimethylphosphonat bei Raumtemperatur zu Dimethoxysilyl-bis(methylphosphonat) (**15**), während Dichlordiethoxysilan innerhalb von 2 h bei 50 °C in einer Ausbeute von ca. 90% zu **16** umgesetzt

wird. Dagegen wird Diisopropylphosphonat durch Dichlordiethoxysilan innerhalb von 2 h bei 100 °C nur zu 70% in das Silylbisphonat **17** überführt, Gl. (5). Die Verbindungen **15**–**17** lassen sich durch Zugabe von Ether zum Reaktionsansatz als Feststoffe isolieren. Sie enthalten 5–10% des entsprechenden Dialkoxysilylphosphonats.



Nr.	R	R'	n
15	Me	Me	2
16	Et	Me	4
17	Et	i-Pr	4

Die Verbindungen **14**–**17** sind in aprotischen Solventien, wie Benzen, Toluol oder Chloroform, löslich. Mit protischen Agenzien reagieren sie zu Mono- und Dialkylphosphonaten und oligomeren Siloxanen.

Die ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen weisen nur noch eine geringe Verschiebung des Phosphorsignals gegenüber dem Signal des Ausgangsphosphonats auf. Eine eindeutige Zuordnung läßt sich über die Aufspaltung des ³¹P-Signals durch die ³J_{PH}-Kopplung der Estergruppe des Phosphors treffen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß über das Konzept einer erhöhten Elektrophilie des Siliciums in Chlorsilanen durch weitere elektronenziehende Gruppen im Molekül auch Si-Cl-Verbindungen erfolgreich zur Silylierung von Phosphonaten eingesetzt werden können. Erste Untersuchungen weisen aus, daß die dargestellten Verbindungen durch ihre gegenüber Dialkyl- wie auch Disilylphosphonaten veränderte PH-Reaktivität interessante Bausteine darstellen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas durchgeführt.

Die C/H-Analysen wurden mit einem Elemental Analyzer 1102 der Firma Carlo Erba bestimmt. Der Phosphorgehalt wurde nach HNO₃/HClO₄-Aufschluß durch Titration mit La(NO₃)₃ ermittelt.

Die ¹H-, ³¹P- und ²⁹Si-NMR-Spektren wurden in Chloroform auf einem WP 200 bzw. AC 80 der Firma Bruker aufgenommen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte kapillar oder in Nujol (Festsubstanzen) mit einem Specord IR 75 der Firma Carl Zeiss Jena.

Darstellung der Verbindungen **1**–**9**

(A) Eine Mischung von 0.4 mol Dialkylphosphonat und 0.1 mol Dichlordiorganosilan wird unter Rühren 3 h unter Rückfluß (Me₂SiCl₂) oder auf 120 °C erhitzt. Das entweichende Alkylchlorid wird in einer Kühlfalle kondensiert.

(B) 0.2 mol Dialkylphosphonat und 0.1 mol Dichlordiorganosilan werden in Acetonitril oder Methylenchlorid 6 h unter Rückfluß erhitzt.

Zur Entfernung des Lösungsmittels bzw. überschüssigen Phosphonats wird der Reaktionsansatz bei 0.1 bis 0.01 Torr 3 h auf 50–80 °C erhitzt. Es resultieren Öle in Ausbeuten zwischen 95 und 66% d. Th. mit ca. 90% Reinheit. Der Anteil an Dialkylphosphonat und Disilylphosphonat liegt bei jeweils 5% (³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt) (Einzeldaten: Tab. 3).

Darstellung der Verbindungen 10–12

0.1 mol Dialkylphosphonat und 0.1 mol Dichlordialkoxysilan werden 4 h unter Rückfluß (max. 140 °C) erhitzt. Nachfolgend werden die leicht flüchtigen Bestandteile bei 0.1–0.01 Torr und 50 °C innerhalb 3 h abdestilliert. Es verbleiben zähe Öle in Ausbeuten zwischen 95 und 82%. Bei Einsatz von Dimethyl- oder Diethylphosphonat weisen diese ca. 5% Dialkylphosphonat und max. 5% Diorganosilyl-bisphosphonat als Verunreinigung auf. Im Falle des Isopropylphosphonats liegen nach 4 h noch größere Anteile an Diorganosilyl-bisphosphonat vor (ca. 20%).

Dimethylsilyl(methylphenylsilyl)bisphosphonat (13)

12.4 g (0.05 mol) Dimethylsilyl-bis(methylphosphonat) **1** und 9.5 g (0.05 mol) Dichlormethylphenylsilan werden 24 h auf 50 °C erwärmt. Nach Abdestillieren flüchtiger Bestandteile im Vakuum verbleibt ein zähes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.12 ppm (s, 6H), 0.45 (s, 3H), 6.86 (d, *J* = 733 Hz, 2H); ³¹P: –15.1 (*J* = 733 Hz).

Diethoxy(methyl)silyl(O-methylphosphonat) (14)

8.5 g (0.05 mol) Chlorethoxy(methyl)silan und 11 g (0.1 mol) Dimethylphosphonat werden 4 h auf 70 °C erwärmt, wobei MeCl entweicht. Der Überschuß an Phosphonat wird bei 50 °C im Vakuum entfernt. Es resultieren 10.9 g (96%) einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die ca. 5% Dimethylphosphonat und ca. 5% Bis(diethoxymethylsilyl)phosphonat (³¹P: –15.0 ppm, ¹*J* = 706 Hz) enthält.

³¹P (CDCl₃): δ 7.0 ppm (684 Hz).

Dimethoxysilyl-bis(O-methylphosphonat) (15)

16.1 g (0.1 mol) Dichlordimethoxysilan und 22.0 g (0.02 mol) Dimethylphosphonat werden bei Raumtemperatur 24 h gerührt, wobei gebildetes Methylchlorid entweicht. Flüchtige Bestandteile werden anschließend bei 0.1 Torr und 50 °C aus dem Reaktionsansatz entfernt. Durch Zugabe von 50 ml Ether wird **15** als feinkristalliner hygroskopischer Feststoff erhalten. Nach Filtration, waschen mit Ether und Vakuumtrocknung resultieren 25.7 g (92%). MG: 280.1; Analyse: C gef. 16.90% (ber. 17.15%), H 4.86 (5.04), P 22.40 (22.11).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.36 ppm (d, 9H, 6H), 3.47 (s, 6H), 6.45 (d, 691 Hz, 2H); ³¹P: 10.51 (706 Hz).

Diethoxysilyl-bis(O-alkylphosphonat) (16, 17)

7.6 g (0.04 mol) Dichlordiethoxysilan und 0.16 mol Dialkylphosphonat [17.6 g HPO(OMe)₂; 26.5 g HPO(OiPr)₂] werden 2 h auf 50 °C (**16**) bzw. auf 100 °C (**17**) erwärmt. Nach kurzer Zeit wird eine Trübung des Reaktionsgemisches beobachtet. Gebildetes Alkylchlorid und überschüssiges Dialkylphosphat werden bei 0.1–0.01 Torr und 50 °C entfernt. Der verbleibende gelartige Rückstand wird unter Ether in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum resultieren 11.1 g (90%) **16** bzw. 10.3 g (71%) **17**.

Tabelle 3. Einzeldaten der Verbindungen 1–9

Verb.	Ausb. [%]	Reinheit [%]	Analysen (%)		
			C gef. (ber.)	H gef. (ber.)	P gef. (ber.)
1	86	90	19.18 (19.37)	5.40 (5.64)	24.35 (24.97)
2	72	80	25.89 (26.11)	6.38 (6.52)	22.18 (22.44)
3	66	85	31.38 (31.61)	7.09 (7.24)	20.18 (20.37)
4	93	80	34.60 (34.86)	5.10 (5.16)	19.57 (19.97)
5	89	90	38.86 (39.07)	5.68 (5.91)	18.07 (18.32)
6	76	85	42.46 (42.65)	6.31 (6.56)	16.67 (16.92)
7	95	90	44.98 (45.19)	4.72 (4.84)	16.48 (16.65)
8	90	90	47.87 (48.03)	5.27 (5.50)	15.20 (15.48)
9	85	85	50.18 (50.50)	5.88 (6.07)	14.15 (14.47)

16: MG 308.1; Analyse: C gef. 23.28 (ber. 23.40), H 5.69 (5.84), P 19.89 (20.11).
 ^{31}P : δ 8.3 ppm (698 Hz).

17: MG 364.1; Analyse: C 32.81 (32.98), H 6.98 (7.14), P 16.87 (17.01).
 $\delta^{31}\text{P}$: 5.7 ppm (691 Hz).

Literatur

- [1] Troev K., Borisov G. (1987) Phosphorus and Sulfur **29**: 129
- [2] DE 2910 237 (04.10.1979)
- [3] DE 3133 190 (24.06.1982)
- [4] DE 2456 627 (1974)
- [5] Drabek J. (1982) EP-PS 0.046 730 (03.03.1982)
- [6] Panday J. N., Srivastava G. (1988) J. Organomet. Chem. **354**: 301
- [7] Kellner K., Rodewald L., Schenzel K. (im Druck) Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. Elements
- [8] Wozniak L., Chojnowski J. (1989) Tetrahedron **45**: 2465
- [9] Müller E. (ed.) Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie: (1964) Vol. 12/2, pp. 115, 117; (1982) Vol. E 1, p. 317. Thieme, Stuttgart
- [10] McKenna C. E., Schmidhauser J. (1979) J. Chem. Soc., Chem. Commun.: 739
- [11] Rabinovitz R. (1963) J. Org. Chem. **28**: 2975
- [12] Schmidbauer H., Seeler R. (1974) Chem. Ber. **107**: 1731
- [13] Borecka B., Chojnowski J., Cyprik M., Michalski J., Zielinska J. (1979) J. Organomet. Chem. **171**: 17
- [14] Bassindale A. R., Lau J. C.-Y., Taylor P. G. (1988) J. Organomet. Chem. **341**: 213
- [15] Moedritzer K., Burch G. M., van Wazer J. R., Hofmeister H. K. (1963) Inorg. Chem. **2**: 1152
- [16] Froneman M., Modro T. A. (1988) Tetrahedron Lett. **29**: 3327
- [17] Williams E. A. (1989) NMR-Spectroscopy of Organosilicon Compounds. In: Patai S., Rapoport R. (eds.) The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 1. Wiley, New York, p. 511

Eingegangen 21. Mai 1990. Angenommen 25. Juni 1990.