

## DIE CHEMIE DER SCHWEREN CARBEN-ANALOGEN $R_2M$ , $M = Si, Ge, Sn$

### X \*. 7-SILA-NORBORNADIENE: REAKTIONEN MIT HALOGENEN UND THERMOLYSE IN GEGENWART VON METALLORGANISCHEN ODER ORGANISCHEN HALOGENIDEN

HUBERTUS APPLER \*\* und WILHELM P. NEUMANN\*

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. 6, D-4600 Dortmund 50 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 9. Mai 1986)

#### Summary

The 7-sila-norbornadienes (I–IV) react rapidly with halogens at  $-20$  to  $+20^\circ\text{C}$  to yield  $\text{Me}_2\text{SiHal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$ ) and the naphthalene or benzene derivatives (V–VIII). Bromine in  $\text{CCl}_4$  at  $0^\circ\text{C}$ , however, caused surprising rearrangement in I giving the 2-bromosilylated naphthalene (IX), since an attack at the alkene group seemed to be preferred. Methylation and methoxylation of IX gave respectively X and XI. Careful hydrolysis of IX yielded the disiloxane XII. Insertions of  $\text{Me}_2\text{Si}$  into the Si–Hal, Si–H, Si–C, or Sn–C bonds were not observed at  $160$ – $200^\circ\text{C}$ , whereas insertions into Sn–Cl or Sn–H bonds occurred smoothly via a one-step mechanism. Halogen is abstracted from different C–Hal bonds leading to  $\text{Me}_2\text{SiHal}_2$  and sometimes to  $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Hal}_2$ . The degradation of the silylene precursors in these cases is always first order and resembles that of spontaneous thermolysis.

#### Zusammenfassung

Die 7-Sila-norbornadiene (I–IV) bilden mit Halogenen bei  $-20$  bis  $+20^\circ\text{C}$  sehr rasch  $\text{Me}_2\text{SiHal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$ ) und die Naphthalin- bzw. Benzolderivate (V–VIII). Brom in  $\text{CCl}_4$  bei  $0^\circ\text{C}$  führt dagegen mit I nach einer überraschenden Umlagerung zum 2-bromosilylierten Naphthalin-Derivat (IX), da hier offenbar ein Primärangriff an der Alken-Gruppierung bevorzugt ist. IX wird durch Methylierung (X), Methoxylierung (XI), sowie schonende Hydrolyse zum Disiloxan (XII) charakterisiert. Insertionen von  $\text{Me}_2\text{Si}$  in Si–Hal-, Si–H-, Si–C- oder Sn–C-Bindungen werden bei  $160$ – $200^\circ\text{C}$  nicht beobachtet, glatt verlaufen dagegen solche in Sn–Cl- und Sn–H-Bindungen, und zwar in einem Synchronprozess. Halogenabstraktion tritt bei C–Hal-Bindungen auf, wobei  $\text{Me}_2\text{SiHal}_2$  entsteht, mitunter auch

\* Für IX. Mitteilung, siehe Lit. 1.

\*\* Teil der Dissertation, siehe Lit. 2.

$\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Hal}_2$ . Der Zerfall der Silylenquellen ist hierbei stets erster Ordnung und somit unbeeinflusst gegenüber der Eigethermolyse.

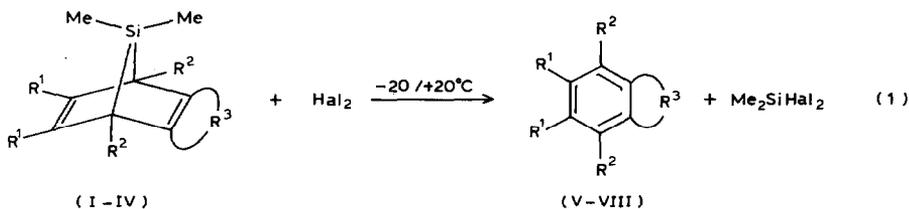
### (A) Einleitung

Silylene  $\text{R}_2\text{Si}$  haben als reaktive Zwischenstufen in den letzten Jahren wachsendes Interesse gewonnen. Als thermische Silylenquellen haben sich seit den grundlegenden Arbeiten von H. Gilman et al. ab 1964 Derivate des 7-Sila-norbornadiens (7-Silabicyclo[2.2.1]heptadiens) bewährt (siehe Lit. [1] für Zusammenfassung und Diskussion der Literatur). Die bis vor kurzem bekannten Derivate dieses Ringsystems zerfallen allerdings erst oberhalb  $200^\circ\text{C}$ , z.B. ab  $225$  oder sogar ab  $300^\circ\text{C}$  mit präparativ brauchbarer Geschwindigkeit. Dies brachte eine Einschränkung der Anwendung bei thermolabilen Partnern. Nach systematischen Studien der Beziehungen zwischen Struktur und Mechanismus, auch anhand von 29 neuen Verbindungen dieses Typs, fanden wir Derivate, die schon bei  $160$ – $200^\circ\text{C}$  spontan unter Silylenbildung zerfallen [1]. Hierdurch werden die synthetischen Möglichkeiten der Silylenchemie erheblich erweitert, und wir wenden uns in dieser und den folgenden Mitteilungen der präparativen Anwendung der Silylenbildner I–IV zu.

### (B) Reaktionen von 7-Sila-norbornadienen mit Chlor, Brom und Iod

Bevor Thermolysen von 7-Sila-norbornadienen I–IV in Gegenwart von halogenhaltigen Substraten durchgeführt werden, gilt es das Verhalten der Silylenquellen gegenüber Halogenen zu studieren. Dieses ist hier von Interesse, um später Silylen von anderen Reaktionen abgrenzen zu können. So könnten z.B. die Quellen I–IV – gegenüber dem Angriff der Halogene inert sein, so dass im Verlauf einer Thermolyse [1] lediglich  $\text{Me}_2\text{Si}$  zu  $\text{Me}_2\text{SiHal}_2$  abgefangen wird; – das Halogen an C=C-Gruppen addieren und somit in Norbornen-Derivate übergehen, deren Zerfallscharakteristika zu berücksichtigen sind; – am Brücken-Si-Atom angegriffen werden unter Spaltung zu  $\text{Me}_2\text{SiHal}_2$  und dem entsprechenden Naphthalin- oder Benzol-Derivat und somit nicht als Silylenquellen fungieren.

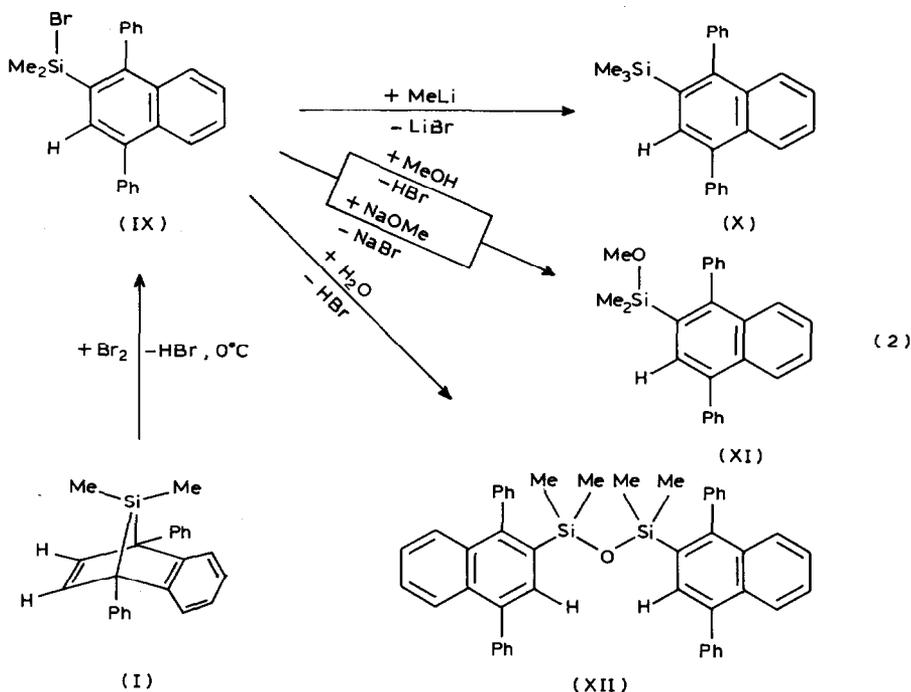
Es zeigte sich nun, dass die 7-Sila-norbornadiene I–IV mit Chlor, Brom und Iod schon bei tiefen Temperaturen spontan und mit der Geschwindigkeit des Zusammengebens gemäss Gl. 1 reagieren.



( Hal = Cl , Br , I )

( I , V :  $\text{R}^1 = \text{H}$  ;  $\text{R}^2 = \text{Ph}$  ;  $\text{R}^3 = \text{benzo}$  ;  
 II , VI :  $\text{R}^1 = \text{H}$  ;  $\text{R}^2 = \text{Ph}$  ;  $\text{R}^3 = \text{cycloocteno}$  ;  
 III , VII :  $\text{R}^1 = \text{Ph}$  ;  $\text{R}^2 = \text{Me}$  ;  $\text{R}^3 = \text{cycloocteno}$  ;  
 IV , VIII :  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$  ;  $\text{R}^3 = \text{benzo}$  )

Die Umsetzung von I mit Brom in  $\text{CCl}_4$  bei  $\leq 0^\circ\text{C}$  verläuft dagegen überraschend unter Ausbildung von IX.



Bromfreie Derivate X und XI werden aus Reaktionen von IX mit  $\text{MeLi}$ ,  $\text{MeOH}$  oder  $\text{NaOMe}$  isoliert. Die schonende Hydrolyse mittels feuchtem Pentan oder Aceton führt zum Disiloxan XII, Gl. 2.

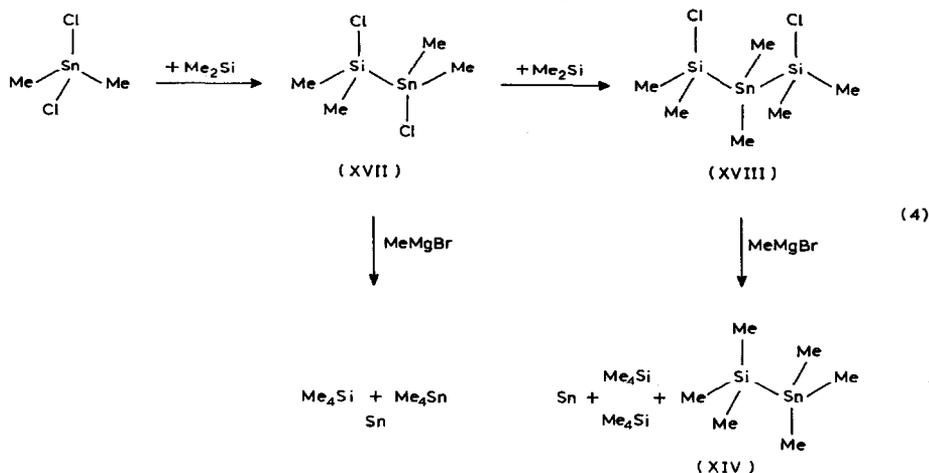
Den gespannten 7-Sila-norbornadienen bieten sich also in den bei  $-20$  bis  $+20^\circ\text{C}$  sehr schnellen Reaktionen mit Halogenen zwei Alternativen an.

Die bevorzugte Variante führt, ähnlich der Thermolyse, zur Abspaltung der Brücke. Hierbei geht der carbocyclische Teil in das aus der Thermolyse bekannte [1] Naphthalin- bzw. Benzol-Derivat V–VIII über. Offensichtlich vollziehen sich Halogenaddition am Si und Spaltung beider Si–C-Bindungen synchron, was eine kurzfristige Penta- oder Hexakoordination am Silicium impliziert. Es sind weder ein Zwischenprodukt noch Nebenprodukte nachweisbar, siehe Gl. 1. Ferner wird die Reaktion durch den Zusatz von Benzil oder Phenanthrenchinon, die bei der Thermolyse gute Silylenfänger darstellen und in Silylether überführbar sind [2,3], nicht beeinflusst. Die praktisch quantitativen Ausbeuten an  $\text{Me}_2\text{SiX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und die guten Ausbeuten an V–VIII unterstützen diese Aussage.

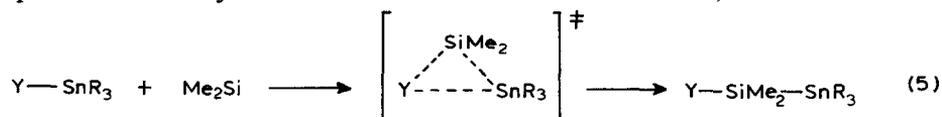
Die andere Alternative wird bisher erstmalig bei der Reaktion von I mit Brom in  $\text{CCl}_4$  bei  $0^\circ\text{C}$  beobachtet und ergibt ein silyliertes Naphthalin-Derivat, siehe Gl. 2. Ein Zwischenprodukt ist auch bei tiefer Temperatur nicht nachzuweisen. Vorstellbar ist eine primäre Addition von Brom an die nichtphenylierte und deshalb reaktivere, isolierte Doppelbindung. Das offensichtlich instabile Additionsprodukt reagiert unter  $\text{HBr}$ -Eliminierung und Umlagerung zum Endprodukt. Hierbei könnten die im Kristall unterschiedlichen Si–C-Bindungslängen [4] den Verlauf mitbestimmen. In der Literatur [1, 5–7] fällt auf, dass an gleicher Stelle befindliche  $\text{CF}_3$ - oder



siehe Gl. 4. Der Versuch, XVII und XVIII zu isolieren, hat deren Zersetzung zur Folge. Die geringere Thermostabilität des  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  im Vergleich zum  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  spiegelt sich also ebenfalls in den Einschubprodukten wieder. Eine Methylierung unter schonenden Bedingungen führt zum alleinigen Nachweis von  $\text{Me}_4\text{Sn}$  und  $\text{Me}_4\text{Si}$  bzw.  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  und XIV bei gleichzeitiger Zinnabscheidung; Einzelheiten dieser Teilreaktionen wurden bisher nicht verfolgt.

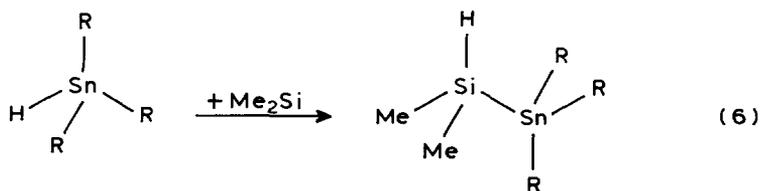


Rekombinationsprodukte zweier Stannyl- oder Silylradikale sowie Folgeeinschubprodukte in die neue Si-Cl-Bindung werden erneut nicht beobachtet. Das spricht für einen Synchronmechanismus der Einschubreaktion, Gl. 5:



Die Grösse des Zinnatoms, die grössere Länge und die leichtere Polarisierbarkeit der Sn-Y-Bindung sind, neben dem oben Gesagten, entscheidend bei der Stabilisierung eines dreigliedrigen Übergangszustandes für eine konzertierte  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Insertion.

Ein vergleichbares Verhalten wird in den Reaktionen von  $\text{Me}_2\text{Si}$  mit  $\text{R}_3\text{SnH}$  deutlich:  $\text{Me}_2\text{Si}$  reagiert unter Einschub in die Sn-H-Bindung. Die Ausbeuten an Einschubprodukt steigen mit zunehmender Reaktionstemperatur, sind aber stark abhängig von der Thermostabilität des Zinnhydrids:  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  liefert höhere Ausbeuten als  $\text{Me}_3\text{SnH}$ . Ein Folgeeinschub in die neue Si-H-Bindung wird erwartungsgemäss nicht beobachtet.



(XIX, R = Me ;  
XX, R = n-Bu)

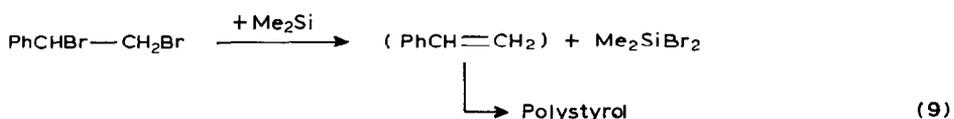
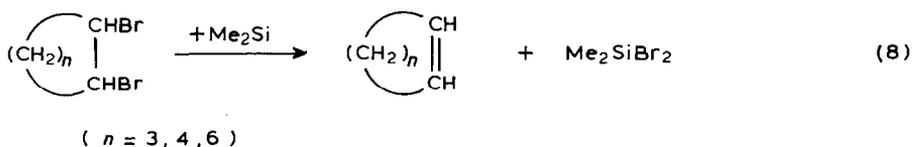
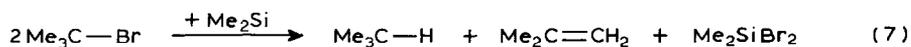
Zwar findet man in den Reaktionsgemischen hier das Rekombinationsprodukt zweier Stannyl-Radikale  $R_3Sn-SnR_3$ , doch entspricht die Ausbeute der aus den Eigenthermolysen der Zinnhydride bekannten. Diese Auftreten von  $R_6Sn_2$  erklärt sich durch die wohlbekanntere Zersetzungsreaktion der Organozinn-hydride,  $2 R_3SnH \rightarrow R_3Sn-SnR_3 + H_2$ . Kombinationsprodukte zweier Silyl-Radikale sind nicht nachweisbar. Es darf daher auch für  $Y = H$  eine konzertierte Insertion des  $Me_2Si$  angenommen werden, siehe Gl. 5.

Bei allen Thermolysen ist die Zerfallsgeschwindigkeit der Silylenquelle identisch mit deren Eigenzerfall, so dass die spontane Cycloelimierung eines dann freien Dimethylsilylens ohne inter- oder intramolekulare Induzierung gewährleistet und somit geschwindigkeitbestimmend ist. Es handelt sich also ausschliesslich um Reaktionen des freien Dimethylsilylens.

#### (D) Reaktionen von thermisch erzeugtem Dimethylsilylen mit Kohlenstoff-Halogen-Bindungen

Aryl-, Vinyl- und Alkyl-chloride blieben bei 160 und 200°C durch  $Me_2Si$  aus der Thermolyse von I oder II unverändert, wohl wegen der Festigkeit der C-Cl-Bindung,  $\Delta H_{Diss}(C-Cl) 94-79 \text{ kcal mol}^{-1}$  [11]. Lediglich mit Benzyl-, Di- und Triphenylmethyl-chlorid wurden geringe Umsetzungen beobachtet ( $\leq 5\%$ ), mit letzterem bessere, die aber auf dessen spontane Zersetzung zurückzuführen ist. Auch Aryl- und Vinyl-bromide und -iodide  $\Delta H_{Diss}(C-Br) 75-76 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{Diss}(C-I) 63-64 \text{ kcal mol}^{-1}$  [11], reagierten hier nicht.

Dagegen fanden wir mit Alkyl- und Benzyl-bromiden,  $\Delta H_{Diss}(C-Br) 69-54 \text{ kcal mol}^{-1}$  [11], deutliche bis sehr gute Ausbeuten an Produkten einer Halogenabstraktion, nämlich  $Me_2SiBr_2$ , teilweise sogar  $Me_4Si_2Br_2$ , und Folgeprodukten der Alkyl- bzw. Benzylradikale, siehe Gl. 7-9.



Man erkennt, dass vicinale Dibromide das Alken bilden. Mit Benzyl-bromid und -iodid fanden wir Toluol (kein Dibenzyl), Gl. 10:



Denselben Effekt der H-Abstraktion gab auch  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  ( $\rightarrow \text{Ph}_2\text{CH}_2$ ) und  $\text{Ph}_3\text{CBr}$  ( $\rightarrow \text{Ph}_3\text{CH}$ ), wobei im letzteren Falle neben  $\text{Me}_2\text{SiBr}_2$  auch  $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Br}_2$  entstand, was auf intermediäre Konzentrationen an  $\text{Me}_2\text{SiBr}$ -Radikalen hindeutet.

In allen Fällen (bis auf die Tritylderivate) entsprach die Reaktionsgeschwindigkeit der des Spontanzerfalls der Silylenquelle I bzw. II. Wir nehmen also auch hier das Auftreten freier Silylene  $\text{Me}_2\text{Si}$  an.

Deren Insertionsprodukte in eine C-Br- oder C-I-Bindung treten nicht auf – während solche mit freien Germylenen  $\text{Me}_2\text{Ge}$  zu beobachten waren [12]. Vielmehr abstrahiert das Silylen Br bzw. I, wobei letztlich  $\text{Me}_2\text{SiHal}_2$  entsteht, mitunter neben  $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Hal}_2$ .

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und analytischen Untersuchungen wurden unter trockenem Schweissargon durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel und Ausgangskemikalien geschah nach üblichen Labormethoden.

Vor den Thermolysen wurden die Edukte auf ca.  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt, dann bei 10 Torr entgast und mit Argon überschichtet. Nach dem Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  wurden derartige Gefrier-Tau-Zyklen mehrfach wiederholt. Während der Thermolysen wurde eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  eingehalten.

Zur instrumentellen Analytik standen folgende Geräte zur Verfügung:  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 360 A;  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{29}\text{Si-NMR}$  und  $^{119}\text{Sn-NMR}^*$ : Bruker AM 300 (300 MHz) (chemische Verschiebungen in  $\delta$  gegen  $\text{Me}_4\text{Si}$  bzw.  $\text{Me}_4\text{Sn}^*$  intern); IR: Perkin-Elmer 577; GC: Varian 1400, Perkin-Elmer F 20 H, Hewlett-Packard 5880, Carlo-Erba 4160; MS: Varian CH 7, Finnigan-MAT MAT 8230; Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1106.

Die Silylenquellen I–IV wurden nach Literaturvorschriften [1,13,14] gewonnen.

#### *Umsetzungen der Silylenquellen I–IV mit Chlor*

Gemäss der folgenden Arbeitsvorschrift werden eingesetzt: A 338 mg (1 mmol) I; B 371 mg (1 mmol) II; C 398 mg (1 mmol) III; D 490 mg (1 mmol) IV.

Die Silylenquellen werden bei  $-20^\circ\text{C}$  in 20 ml Ether gelöst vorgelegt und 4 min mit einem auf  $-15^\circ\text{C}$  gekühlten Chlor/Argon-Gemisch (1/30) behandelt. Die Reaktionsgemische werden auf RT kommen lassen und NMR-spektroskopisch ausgewertet. Neben den Zerfallsprodukten V–VIII werden  $> 90\%$   $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  analysiert. Nach dem Abziehen des Solvens und des  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  bei RT/14 Torr werden die Rückstände aus Ethanol umkristallisiert und so die analysenreinen Verbindungen V–VII erhalten. VIII wird durch Aufschlännen mit Pentan isoliert. Ausbeuten: A 225 mg (80%) V; B 248 mg (79%) VI; C 270 mg (79%) VII; D 390 mg (90%) VIII.

Sie sind mit den jeweiligen Vergleichspräparaten [1] identisch.

#### *Umsetzungen der Silylenquellen I–IV mit Brom*

(a) *In Lösung.* Die Silylenquellen II–IV (Ansätze wie zuvor beschrieben) werden in 10 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst, bei  $0^\circ\text{C}$  mit 160 mg (1 mmol, 50  $\mu\text{l}$ ) Brom in 7 ml  $\text{CCl}_4$  tropfenweise zur Reaktion gebracht und auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmen lassen. Mittels  $^1\text{H-NMR}$  und GC (2 m SE 30) werden 90%  $\text{Me}_2\text{SiBr}_2$  nachgewiesen. Nach dem Abziehen des Solvens bei  $20^\circ\text{C}/15$  Torr und des  $\text{Me}_2\text{SiBr}_2$  bei  $40^\circ\text{C}/15$  Torr sowie der zuvor

beschriebenen Aufarbeitung werden die analysenreinen Verbindungen VI–VIII isoliert und mittels Vergleichspräparaten [1] identifiziert. **B** 270 mg (86%) VI; **C** 280 mg (82%) VII; **D** 395 mg (91%) VIII.

(b) *Ohne Solvens.* Die Silylenquellen I–IV (Ansätze wie zuvor beschrieben) werden bei RT mit 160 mg (1 mmol, 50  $\mu$ l) Brom bei starker Exothermie umgesetzt. Durch Destillation im Kugelrohr werden aus allen Ansätzen > 85% Me<sub>2</sub>SiBr<sub>2</sub> (Sdp. 112°C/760 Torr) isoliert; durch Kristallisation (s.o.) die analysenreinen V–VIII. **A** 235 mg (84%) V; **B** 265 mg (85%) VI; **C** 280 mg (82%) VII; **D** 395 mg (91%) VIII.

*Darstellung von 2-(Brom-dimethyl-silyl)-1,4-diphenyl-naphthalin (IX)*

1.01 g (3 mmol) I in 30 ml CCl<sub>4</sub> werden bei 0°C mit 0.48 g (3 mmol, 150  $\mu$ l) Brom in 21 ml CCl<sub>4</sub> tropfenweise zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird bei 20°C/15 Torr zur Trockene gebracht. Nach dem Waschen mit wenig eiskaltem Pentan und der Trocknung bei 0.01 Torr wird ein farbloser Feststoff isoliert. Ausbeute 870 mg (70%); Schmp. 107°C; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) 0.38 (s, 6H, SiMe), 7.1–7.7 (m, 15H, Ar); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 4.6 (SiCH<sub>3</sub>), 125.9, 127.0, 127.3, 128.0, 128.1, 128.4, 130.1, 130.2, 131.0, 131.1, 131.2, (*sp*<sup>2</sup>-CH), 132.4, 132.7, 139.1, 140.4, 140.6, 140.8, 146.4 (*sp*<sup>2</sup>-C<sub>q</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 18.2 (<sup>1</sup>J(Si/C) 58 Hz); MS (200°C/70 eV) *m/e* 418 (57%, M<sup>+</sup>), 321 (100%, M<sup>+</sup> – MeBr), 280 (25%, M<sup>+</sup> – Me<sub>2</sub>SiBr); Elementaranalyse: Gef.: C, 69.20; H, 5.20. C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>BrSi ber.: C, 69.06; H, 5.07%.

*Darstellung von 1,4-Diphenyl-2-(trimethyl-silyl)-naphthalin (X)*

417 mg (1 mmol) IX werden in 30 ml Ether gelöst und bei 0°C mit 1 mmol MeLi in Ether zur Reaktion gebracht. Nach dem Abziehen des Solvens bei 35°C/765 Torr verbleibt ein farbloser Feststoff, der mit Pentan bei –45°C gewaschen wird. Ausbeute 250 mg (71%); Schmp. 97°C; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) 0.00 (s, 9H, SiMe); 7.0–8.1 (m, 15H, Ar); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.54 (SiCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(Si/C) 52 Hz), 125.5, 126.1, 127.1, 127.2, 127.4, 127.8, 128.2, 128.3, 130.2, 131.0, 131.5 (*sp*<sup>2</sup>-CH), 131.7, 132.8, 135.7, 138.5, 141.2, 141.5, 146.5 (*sp*<sup>2</sup>-C<sub>q</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>) –3.3 (<sup>1</sup>J(Si/C) 52 Hz); Elementaranalyse: Gef.: C, 85.10; H, 6.80. C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>Si ber.: C, 85.17; H, 6.86%.

*Darstellung von 2-(Dimethyl-methoxy-silyl)-1,4-diphenyl-naphthalin (XI)*

417 mg (1 mmol) IX werden in 20 ml Pentan gelöst und mit 38 mg (1.2 mmol) MeOH versetzt. Nach 20 min wird auf 1 ml eingengt und das Produkt bei –35°C kristallisiert. Dieselbe Substanz wird bei der Umsetzung von IX mit 78 mg (1.2 mmol) NaOMe isoliert. Ausbeute 255 mg (69%); Schmp. 92°C; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) 0.00 (s, 6H, SiMe), 3.43 (s, 3H, SiOMe), 7.2–9.1 (m, 15H, Ar); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) –0.9 (SiCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J(Si/C) 61 Hz), 50.5 (OCH<sub>3</sub>), 125.5, 125.9, 126.4, 127.1, 127.5, 127.8, 128.2, 130.1, 130.2, 130.9, 131.1 (*sp*<sup>2</sup>-CH), 132.0, 132.7, 133.7, 138.6, 141.0, 141.1, 146.5 (*sp*<sup>2</sup>-C<sub>q</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 9.4 (<sup>1</sup>J(Si/C) 61 Hz); Elementaranalyse: Gef.: C, 81.60; H, 6.60. C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>OSi ber.: C, 81.47; H, 6.56%.

*Darstellung von Oxa-bis-(2-(dimethyl-silyl)-1,4-diphenyl-naphthalin) (XII)*

417 mg (1 mmol) IX werden in 15 ml feuchtes Aceton eingetragen. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Feststoff aus, der abgesaugt und bei 15 Torr getrocknet wird. Dasselbe Produkt erhält man beim Eintragen von IX in feuchtes Pentan oder beim Stehenlassen von IX an der Luft. Ausbeute 290 mg (80%); Schmp. 187°C; <sup>1</sup>H-NMR

(CCl<sub>4</sub>) -0.13 (s, 12H, SiMe), 7.0–7.7 (m, 30H, Ar); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 2.4 (SiCH<sub>3</sub>), 125.5, 126.0, 126.3, 127.0, 127.3, 127.5, 127.9, 128.1, 128.3, 130.1, 130.2 (*sp*<sup>2</sup>-CH), 131.1, 131.6, 132.1, 138.6, 141.1, 141.6, 145.8 (*sp*<sup>2</sup>-C<sub>q</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>) -1.3; MS (150°C/70 eV) *m/e* 691 (34%, *M*<sup>+</sup>), 411 (75%, *M*<sup>+</sup> - C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>), 280 (100%, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>), 280 (100%, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub><sup>+</sup>); Elementaranalyse: Gef.: C, 85.03; H, 6.20. C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>OSi<sub>2</sub> ber.: C, 83.43; H, 6.13%.

#### Umsetzungen von I–IV mit Iod

(a) *In Lösung.* Die Silylenquellen I–IV (Ansätze wie bei den Umsetzungen mit Chlor beschrieben) werden bei 0°C bzw. RT in 5 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 254 mg (1 mmol) Iod in 10 ml CCl<sub>4</sub> zur Reaktion gebracht. Gemäss <sup>1</sup>H-NMR und quantitativer GC (2 m SE 30) werden in allen Ansätzen ≥ 90% Me<sub>2</sub>SiI<sub>2</sub> und V–VIII nachgewiesen.

(b) *Ohne Solvens.* I–IV (Ansätze wie bei den Umsetzungen mit Chlor beschrieben) werden bei 20°C mit 254 mg (1 mmol) Iod umgesetzt. Es wird eine starke Wärmetönung beobachtet. Aus allen Ansätzen werden < 85% Me<sub>2</sub>SiI<sub>2</sub> (durch Destillation im Kugelrohr) und 80% V–VIII (durch Kristallisation) isoliert.

#### Versuch zur Darstellung von XIII

29 mmol Me<sub>3</sub>SnLi in THF [15] werden auf -70°C gekühlt und zu 7.6 g (59 mmol, 7.1 ml) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> in 3 ml THF bei -70°C getropft. Es wird 2 h bei derselben Temperatur gerührt und über Nacht auf 20°C kommen lassen. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 0.01 Torr in eine auf -196°C gekühlte Vorlage kondensiert. Nach Fraktionierung von überschüssigem Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die als Bis(trimethyl-stannyl)-dimethyl-silan ((Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>) charakterisiert wird. Hinweise auf XIII gibt es nicht. Ausbeute 4.0 g (71%); Sdp. 114°C/19 Torr; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.07 (s, 18H, SnMe, <sup>2</sup>*J*(Sn/H) 48 Hz), 0.40 (s, 6H, SiMe); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) -11.2 (SnCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J*(Sn/C) 248 Hz), -2.5 (SiCH<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>) -38.4; <sup>119</sup>Sn-NMR (CDCl<sub>3</sub>) -97.9 (<sup>1</sup>*J*(Sn/Si) 708, <sup>2</sup>*J*(Sn/Sn) 507, <sup>1</sup>*J*(Sn/C) 248 Hz); MS (25°C/70 eV) *m/e* 386 (14%, *M*<sup>+</sup>), 371 (35%, *M*<sup>+</sup> - Me), 223 (100%, *M*<sup>+</sup> - Me<sub>3</sub>Sn), 206 (18%, *M*<sup>+</sup> - Me<sub>3</sub>Sn, Me), 165 (18%, Me<sub>3</sub>Sn<sup>+</sup>), 135 (43%, MeSn<sup>+</sup>), 120 (6%, Sn<sup>+</sup>); Elementaranalyse: Gef.: C, 24.85; H, 6.20. C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>SiSn<sub>2</sub> ber.: C, 24.91; H, 6.27%.

#### Darstellung von (Dimethyl-ethyl-silyl)-trimethyl-stannan (XV)

29 mmol Me<sub>3</sub>SnLi in THF werden bei -70°C mit 3.6 g (29 mmol, 4.1 ml) EtMe<sub>2</sub>SiCl zur Reaktion gebracht. Man rührt 1 h bei derselben Temperatur und lässt dann auf RT kommen. Nach der Hydrolyse mit 20 ml Eiswasser und der Trocknung der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird fraktioniert. Ausbeute 1.9 g (26%); Sdp. 153°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.00 (s, 9H, SnMe, <sup>2</sup>*J*(Sn/H) 43 Hz), 0.15 (s, 6H, SiMe), 0.2–1.0 (m, 5H, SiEt); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) -11.9 (SnCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>*J*(Sn/C) 240 Hz), -1.8 (SiCH<sub>3</sub>), <sup>1</sup>*J*(Si/C) 44, <sup>2</sup>*J*(Sn/C) 59 Hz), 8.4 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>*J*(Sn/C) 15 Hz), 9.2 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>*J*(Sn/C) 53 Hz); <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>) -5.2 (<sup>1</sup>*J*(Si/Sn) 651, <sup>1</sup>*J*(Si/C) 44 Hz); <sup>119</sup>Sn-NMR (CDCl<sub>3</sub>) -126.3 (<sup>1</sup>*J*(Sn/Si) 651 <sup>2</sup>*J*(Sn/C) 59 Hz); Elementaranalyse: Gef.: C, 33.44; H, 7.98. C<sub>7</sub>H<sub>20</sub>SiSn ber.: C, 33.50; H, 8.03%.

#### Darstellung von (n-Butyl-dimethyl-silyl)-trimethyl-stannan (XVI)

Wie zuvor beschrieben werden 4.4 g (29 mmol, 5.1 ml) n-BuMe<sub>2</sub>SiCl zur Reaktion gebracht. Ausbeute 1.6 g (20%); Sdp. 137°C/240 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)

0.04 (s, 9H, SnMe,  $^2J(\text{Sn}/\text{H})$  46 Hz), 0.18 (s, 6H, SiMe), 0.4–1.5 (m, 9H, Bu);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) –11.9 (SnCH<sub>3</sub>,  $^1J(\text{Sn}/\text{C})$  240 Hz), –1.4 (SiCH<sub>3</sub>,  $^1J(\text{Si}/\text{C})$  45,  $^2J(\text{Sn}/\text{C})$  58 Hz), 13.8 (Bu<sub>C(4)</sub>), 17.1 (Bu<sub>C(1)</sub>,  $^2J(\text{Sn}/\text{C})$  53 Hz), 26.4 (Bu<sub>C(3)</sub>), 27.2 (Bu<sub>C(2)</sub>,  $^3J(\text{Sn}/\text{C})$  14 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) –7.3 ( $^1J(\text{Si}/\text{Sn})$  652,  $^1J(\text{Si}/\text{C})$  45,  $^2J(\text{Si}/\text{C})$  6 Hz);  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) –125.7 ( $^1J(\text{Sn}/\text{Si})$  652,  $^2J(\text{Sn}/\text{C})$  58 Hz); Elementaranalyse: Gef.: C, 38.68; H, 8.60. C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>SiSn ber.: C, 38.74; H, 8.67%.

#### Umsetzung von Me<sub>2</sub>Si mit Me<sub>3</sub>SnCl

199 mg (1 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl sowie A 371 mg (1 mmol) II, B 742 mg (2 mmol) II werden im Bombenrohr 2.5 h bei 200°C thermolysiert. Die Reaktionsgemische werden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen, die Lösungen durch Filtration vom entstandenen Zinn abgetrennt und NMR-spektroskopisch ausgewertet. Neben Me<sub>3</sub>SnCl wird eine weitere Substanz nachgewiesen, die aufgrund der Alkylierungen mit MeMgBr, EtMgBr und n-BuLi (jeweils 1.1 mmol in Ether oder Hexan) als Me<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>SiCl identifiziert wird. Durch Kugelrohrdestillation wird ein Gemisch aus dem Silastannan und Me<sub>3</sub>SnCl erhalten. Bezüglich A wird eine Zinn-Massenbilanz bezogen auf das eingesetzte Me<sub>3</sub>SnCl durch Kombination von NMR-Auswertung, quantitativer GC (4 m OV 101) und Gravimetrie aufgestellt. 36.3% Me<sub>3</sub>SnMe<sub>2</sub>SiCl, 37.1% Me<sub>3</sub>SnCl, 25.1% Sn. Der Ansatz B enthält nach beendeter Thermolyse 42.2% Me<sub>3</sub>SnMe<sub>3</sub>SiCl.

(Chloro-dimethyl-silyl)-trimethyl-stannan. Analysendaten im Gemisch mit Me<sub>3</sub>-SnCl:  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 0.13 (s, 9H, SnMe), 0.42 (s, 6H, SiMe);  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) –11.7 (SnCH<sub>3</sub>,  $^1J(\text{Sn}/\text{C})$  278 Hz), 5.3 (SiCH<sub>3</sub>),  $^1J(\text{Si}/\text{C})$  45,  $^2J(\text{Sn}/\text{C})$  66. Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 26.1 ( $^1J(\text{Si}/\text{Sn})$  705,  $^1J(\text{Si}/\text{C})$  45 Hz);  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) –121.8 ( $^1J(\text{Si}/\text{Sn})$  705 Hz).

Nach Alkylierung des Reaktionsgemisches A und Aufarbeitung wie bei der Darstellung von XV und XVI beschrieben werden nach Kugelrohrdestillation 28 mg (12%) XIV, 25 mg (10%) XV, 28 mg (10%) XVI isoliert.

#### Umsetzungen von Me<sub>2</sub>Si mit Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>

110 mg (0.5 mmol) Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> sowie A 186 mg (0.5 mmol) II, B 371 (1.0 mmol) II werden im Bombenrohr 2.5 h bei 200°C thermolysiert. Die Reaktionsgemische werden in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen und die vom Zinn abfiltrierten Lösungen NMR-spektroskopisch ausgewertet. Aufgrund der spektroskopischen Daten darf die Bildung von XVII A bzw. XVII und XVIII (1/1 in B) in geschätzten NMR-Ausbeuten von jeweils ca. 30% angenommen werden. In keinem der Reaktionsgemische wird Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> nachgewiesen. Eine destillative oder chromatographische Isolierung von XVII und XVIII gelingt nicht. Ebenso ist eine Charakterisierung mittels GC-MS-Kopplung nicht möglich.

Eine Methylierung bei 5°C/20 h führt zum alleinigen Nachweis von A Me<sub>4</sub>Sn und Me<sub>4</sub>Si; B Me<sub>4</sub>Sn, Me<sub>4</sub>Si und XIV bei gleichzeitiger Zinnabscheidung.

Wird 8 h bei 200°C thermolysiert, so sind Zinn und VI die einzigen identifizierbaren Reaktionsprodukte.

Analysendaten im Gemisch mit VI. (Chloro-dimethyl-silyl)-chloro-dimethyl-stannan.  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) –1.7 (SnCH<sub>3</sub>,  $^1J(\text{Sn}/\text{C})$  395 Hz), 6.2 (SiCH<sub>3</sub>);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 20.5 ( $^1J(\text{Si}/\text{C})$  57 Hz);  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 162.0.

Bis(chloro-dimethyl-silyl)-dimethyl-stannan.  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) –11.6 (SnCH<sub>3</sub>), 5.4 (SiCH<sub>3</sub>);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) 28.0 ( $^1J(\text{Si}/\text{C})$  54 Hz);  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) –121.2.

*Darstellung von (Trimethyl-stannyl)-dimethyl-silan (XIX)*

50 ml  $\text{Me}_3\text{SnLi}$  in Ether und 4.7 g (50 mmol, 5.6 ml)  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  in 10 ml Ether werden analog zur Darstellung von  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{SiMe}_2$  zur Reaktion gebracht. Ausbeute 4.2 g (38%); Sdp.  $132^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.00 (s, 9H, SnMe,  $^2J(\text{Sn}/\text{H})$  46 Hz), 0.19 (d, 6H, SiMe,  $^3J(\text{H}/\text{H})$  4.6 Hz), 4.0 (m, 1H, SiH,  $^3J(\text{H}/\text{H})$  4.6 Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $-11.8$  (SnCH<sub>3</sub>,  $^1J(\text{Sn}/\text{C})$  259 Hz),  $-4.5$  (SiCH<sub>3</sub>,  $^1J(\text{Si}/\text{C})$  41 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $-35.9$ ;  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $-119.1$  ( $^1J(\text{Sn}/\text{Si})$  649,  $^1J(\text{Sn}/\text{C})$  259.4 Hz); MS ( $20^\circ\text{C}/70$  eV)  $m/e$  224 (3%,  $M^+$ ), 209 (12%,  $M^+ - \text{Me}$ ), 165 (31%,  $\text{Me}_3\text{Sn}^+$ ), 151 (100%,  $\text{Me}_2\text{SnH}^+$ ), 135 (82%,  $\text{MeSn}^+$ ), 120 (21%,  $\text{Sn}^+$ ), 59 (72%,  $\text{Me}_2\text{SiH}^+$ ); Elementaranalyse: Gef.: C, 26.88; H, 7.17.  $\text{C}_5\text{H}_6\text{SiSn}$  ber.: C, 26.94; H, 7.23%.

*Darstellung von (Tri-(n-butyl)-stannyl)-dimethyl-silan (XX)*

0.95 g (10 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  werden in 5 ml Ether bei RT vorgelegt und tropfenweise mit einer etherischen Lösung von  $n\text{-Bu}_3\text{SnMgBr}$  [16] zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Zugabe wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Salze werden abfiltriert. Das vom Solvens befreite Filtrat wird bei 0.01 Torr fraktioniert. Ausbeute 2.6 g (74%); Sdp.  $100^\circ\text{C}/0.01$  Torr;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 0.32 (d, 6H, SiMe), 0.6–2.3 (m, 27H, Bu), 4.1 (m, 1H, SiH);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $-3.5$  (SiCH<sub>3</sub>,  $^2J(\text{Sn}/\text{C})$  33 Hz), 8.5 ( $\text{Bu}_{\text{C}1}$ ,  $^1J(\text{Sn}/\text{C})$  265 Hz), 14.0 ( $\text{Bu}_{\text{C}4}$ ), 28.0 ( $\text{Bu}_{\text{C}3}$ ,  $^3J(\text{Sn}/\text{C})$  51 Hz), 30.7 ( $\text{Bu}_{\text{C}2}$ ,  $^2J(\text{Sn}/\text{C})$  18 Hz);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $-37.0$  ( $^1J(\text{Si}/\text{Sn})$  555 Hz);  $^{119}\text{Sn-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $-114.4$  ( $^1J(\text{Sn}/\text{Si})$  555,  $^1J(\text{Sn}/\text{C})$  265,  $^2J(\text{Sn}/\text{C})$  18,  $^3J(\text{Sn}/\text{C})$  51,  $^2J(\text{Sn}/\text{Me})$  33 Hz); MS ( $150^\circ\text{C}/70$  eV)  $m/e$  350 (8%,  $M^+$ ), 291 (62%,  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ ), 235 (100%,  $\text{Bu}_2\text{Sn}^+$ ), 177 (64%,  $\text{BuSn}^+$ ), 120 (31%,  $\text{Sn}^+$ ), 59 (51%,  $\text{Me}_2\text{SiH}^+$ ); Elementaranalyse: Gef.: C, 48.12; H, 9.80.  $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{SiSn}$  ber.: C, 48.15; H, 9.81%.

*Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{Si}$  mit  $\text{Me}_2\text{SnH}$  und  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$* 

371 mg (1 mmol) II sowie A 165 mg (1 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnH}$ , B 291 mg (1 mmol)  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$  werden im Bombenrohr 2.5 h bei  $200^\circ\text{C}$  thermolysiert. Die Reaktionsgemische werden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und nach dem Abtrennen des entstandenen Zinns NMR-spektroskopisch sowie gaschromatographisch ausgewertet. A Hauptprodukt ist  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ ; die gebildete Menge stimmt mit der aus der Eigenthermolyse des  $\text{Me}_3\text{SnH}$  überein. Es werden  $< 10\%$  XIX nachgewiesen. B Die Ausbeuten an  $\text{Bu}_4\text{Sn}$  ( $< 1\%$ ),  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2$  (10%) und Sn (14%) korrelieren mit den Werten der Eigenthermolyse des  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ . Eine destillative Isolierung von XX (45%) gelingt im Gemisch  $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$  (30%).

*Thermolyse der Silylenquellen in Gegenwart von Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen*

33.8 mg (0.1 mmol) und 0.1 mmol des Reaktionspartners werden jeweils im  $^1\text{H-NMR}$ -Röhrchen genau eingewogen und bei (a)  $200^\circ\text{C}$  3.5 h, (b)  $160^\circ\text{C}$  30 h thermolysiert. Die Auswertung der Reaktionsgemische erfolgte gemäss  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und quantitativer GC (0.5 m OV 101).

Die Arylhalogenide Phenyl-chlorid, -bromid, -iodid, 1,2-Dichlor-, Dibrom-, 1-Brom-2-Fluor-, 1-Fluor-2-Iod-benzol sind nach der Thermolyse unverändert. Lediglich 2,3-Dibrom-naphthalin verfärbt sich dabei dunkel und zeigt somit Zersetzungsreaktionen an (7%  $\text{Me}_2\text{SiBr}_2$ ).

Die Vinylhalogenide 1-Brom-2-phenyl-ethen, 1-Brom-2-phenyl-propen, 1,4-Dibrom-1,4-diphenyl- und 1,4-Dibrom-1,2,3,4-tetraphenyl-butadien-1,3 sowie 2,7-Di-

TABELLE 1  
 PRODUKTVERTEILUNGEN IN GEGENWART VON ALKYLHALOGENIDEN

Edukt	Ausbeute (%)		Bemerkungen
	a	b	
1,2-Dichlor-cyclopentan	–	–	–
1,2-Dibrom-cyclopentan	21	5	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Cyclopenten
1,2-Dichlor-cyclohexan	–	–	–
1,2-Dibrom-cyclohexan	22	7	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Cyclohexan
1,2-Dichlor-cyclooctan	–	–	–
1,2-Dibrom-cyclooctan	23	6	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Cycloocten
2,2,2',2'-Tetrabrom-3,3,3',3'- -tetramethyl-bicyclo-propan	75	4	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>
meso-2,2,2',2'-Tetrabrom- -3,3'-dimethyl-3,3'-diphenyl- bicyclo-propan	75	4	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub>
t-Butyl-chlorid	–	–	–
t-Butyl-bromid	17	5	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Isobuten, Isobutan

TABELLE 2  
 PRODUKTVERTEILUNGEN IN GEGENWART VON BENZYLHALOGENIDEN

Edukt	Ausbeute (%)		Bemerkungen
	a	b	
PhCHCl-CH <sub>2</sub> Cl	–	–	–
PhCHBr-CH <sub>2</sub> Br	80	30	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Polystyrol
(PhCHCl) <sub>2</sub>	–	–	–
(PhCHBr) <sub>2</sub>	75	25	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Stilben
PhCH <sub>2</sub> Cl	5	–	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> Toluol
PhCH <sub>2</sub> Br	12	5	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Toluol
PhCH <sub>2</sub> I	27	5	Me <sub>2</sub> SiI <sub>2</sub> Toluol
Ph <sub>2</sub> CHCl	5	–	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> Diphenyl-methan
Ph <sub>2</sub> CHBr	7	–	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
Ph <sub>3</sub> CCl	30	5	Diphenyl-methan
Ph <sub>3</sub> CBr	Spur	–	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	50	9	Diphenyl-methan
	8	3	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	3	–	Triphenyl-methan
	25	5	Triphenyl-methan
	35	10	Me <sub>2</sub> SiBr <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
	10	Spur	Triphenyl-methan
	70	15	Triphenyl-methan

methyl-3,6-diiod-octatrien-2,4,6 zeigen keine nennenswerte Reaktivität gegenüber  $\text{Me}_2\text{Si}$ . Die drei zuletzt genannten Substrate bedingen 3% bzw. 5%  $\text{Me}_2\text{SiBr}_2$  und 65%  $\text{Me}_2\text{SiI}_2$ , doch ist deren Vorliegen auch mit Zerfallsreaktionen der Edukte zu verknüpfen.

Die Thermolyse in Gegenwart von Alkylhalogeniden ergibt folgenden Produktverteilungen neben unverändertem Edukt (Tabelle 1).

Die Bicyclopropane sind unter den Thermolysebedingungen nicht stabil.

Die Thermolyse in Gegenwart von Benzylhalogeniden ergibt folgende Produktverteilungen (Tabelle 2).

Die Thermolyse von I in Gegenwart von  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{I}$  und  $\text{Ph}_2\text{CHBr}$  ist geringfügig beschleunigt, in Gegenwart von  $\text{Ph}_3\text{CCl}$  und  $\text{Ph}_3\text{CBr}$  signifikant. Der Versuch Si-zentrierte Radikale nachzuweisen verlief negativ.

## Dank

Für Diskussion und experimentelle Hilfe bei den NMR-Messungen danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Lehnig und Herrn Prof. Dr. T.N. Mitchell, für die Förderung des Vorhabens dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie.

## Literatur

- 1 H. Appler, L.W. Gross, B. Mayer und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 9.
- 2 H. Appler, Dissertation, Universität Dortmund 1986.
- 3 H. Appler und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 261.
- 4 H. Preut, B. Mayer und W.P. Neumann, *Acta Cryst.*, C39 (1983) 1118.
- 5 T.J. Barton, J.L. Witiak und C.L. Mc Intosh, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6229.
- 6 T.J. Barton, W.F. Goure, J.L. Witiak und W.D. Wulf, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1982) 87.
- 7 B. Mayer, Dissertation, Universität Dortmund 1982.
- 8 L. Schmerling, J.P. Luvisi und R.W. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2819.
- 9 I.M.T. Davidson und J.I. Matthews, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 72 (1976) 1403.
- 10 I.M.T. Davidson und M.E. Delf, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, I, 72 (1976) 1912.
- 11 (a) S.A. Kerr, *Chem. Rev.*, 66 (1966) 465; (b) K.W. Egger und A.T. Cooks, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 1516, 1537; (c) R. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 246.
- 12 (a) J. Köcher, Dissertation, Universität Dortmund 1985. (b) J. Köcher und M. Lehnig, *Organometallics*, 3 (1984) 937.
- 13 B. Mayer und W.P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 4887.
- 14 H. Gilman, S.G. Cottis und W.H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1596.
- 15 (a) C. Tamborski, F.E. Ford und E.J. Soloski, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 237; (b) R. Wickenkamp, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1984.
- 16 H.J. Albert und W.P. Neumann, *Synthesis*, (1980) 942.