

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON 1,4-BIS(TRIMETHYLSILYL)-1,4-DIHYDROPYRIDIN

R. A. SULZBACH

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 15. April 1970)

SUMMARY

The reductive silylation of pyridine with alkali metals and trimethylchlorosilane to 1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridine (I) is described. It is assumed that the reaction mechanism involves anion radical intermediates. Starting from (I) 4-(trimethylsilyl)pyridine, 1,4-bis(trimethylsilyl)piperidine and 4-(trimethylsilyl)piperidine can be easily prepared.

ZUSAMMENFASSUNG

Die reduktive Silylierung von Pyridin mit Alkalimetallen und Trimethylchlorosilan zu 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin (I) wird beschrieben. Es wird angenommen, dass die Reaktion über einen Radikalanionenmechanismus verläuft. Ausgehend von (I) können 4-(Trimethylsilyl)pyridin, 1,4-Bis(trimethylsilyl)piperidin und 4-(Trimethylsilyl)piperidin auf äusserst einfache Weise dargestellt werden.

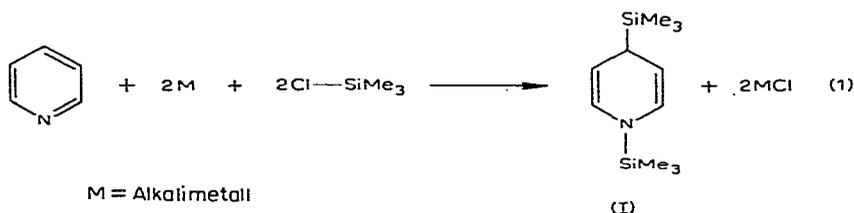
EINLEITUNG

Die reduktive Silylierung von Aromaten, z.B. des Benzols¹, Derivaten des Benzols^{1,2} und des Naphthalins³⁻⁵, wurde bereits von verschiedener Seite eingehend untersucht. Über ähnliche Reaktionen von analogen N-Heterocyclen wurde jedoch bisher nichts bekannt, obwohl die zu erwartenden Reaktionsprodukte interessante, schwierig zugängliche und noch wenig untersuchte Verbindungsklassen darstellen. Es lag daher auf der Hand, die Möglichkeit der Darstellung des Dihydropyridin-systems durch reduktive Silylierung des Pyridins zu prüfen.

Trimethylsilylsubstituierte Dihydropyridine wurden erstmals durch katalytische Hydrosilanierung von Pyridin erhalten^{6,7}. Unter den bei dieser Reaktion nebeneinander entstehenden sechs Verbindungen ist 1-(Trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin das Hauptprodukt und kann in Abhängigkeit von den Bedingungen bis zu 60% der anfallenden Reaktionsprodukte ausmachen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es gelang nun, das unseres Wissens bisher nicht beschriebene 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin (I) auf einfache Weise nach Gl. (1) in 70-proz. Ausbeute herzustellen.



Wie sich ohne weiteres absehen lässt, sollte die Reaktion nicht auf das in Gl. (1) angegebene Beispiel beschränkt sein, sondern durch Variation der Ausgangskomponenten zahlreiche Abwandlungen erlauben.

Neben Verbindung (I) werden mit den Reaktionsbedingungen stark variierende Mengen an *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,1', 4,4'-tetrahydro-4,4'-bipyridin (II) erhalten. Die charakteristischen Merkmale der Verbindungen (I) und (II) sind in Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE SPEKTRALE DATEN UND EIGENSCHAFTEN

Verbindung	Eigenschaften	Chem. Verschiebung τ (ppm)	IR-Frequenz ν (cm^{-1})
<p>(I)</p>	Sehr schwach grüngelb gefärbtes Oel Sdp. 50°/0.1 mm	a 4.29 b 5.63 c 7.74 d 9.89 e 10.02	3040 (=C-H) 1665 (C=C) 1600 1280 (Me ₃ Si) 1250 835
<p>(II)</p>	Weisse Kristalle; Schmp. 45–47° nach Umkristallisation aus n-Hexan	a 3.91 b 5.25 c 6.74 d 10.02	3060 (=C-H) 1675 (C=C) 1605 1290 (Me ₃ Si) 1250 840

Verbindung (II) wurde kürzlich von Becker und Neumann durch Umsetzung von Pyridin mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber erstmals hergestellt⁸.

Um gute Ausbeuten an (I) zu erhalten und die Bildung von (II) zurückzudrängen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Alkalimetall in Form einer Dispersion zusammen mit dem Chlorsilan, beide in leichtem Ueberschuss bezüglich der theoretisch benötigten Mengen, in Lösungsmittel vorzulegen und das mit Lösungsmittel verdünnte Pyridin zuzutropfen. Die Reaktion verläuft auch bei Temperaturen unter 0° äusserst rasch, so dass Reaktionszeiten von einer Stunde völlig ausreichend sind, um einen 100-proz. Pyridinumsatz zu erreichen.

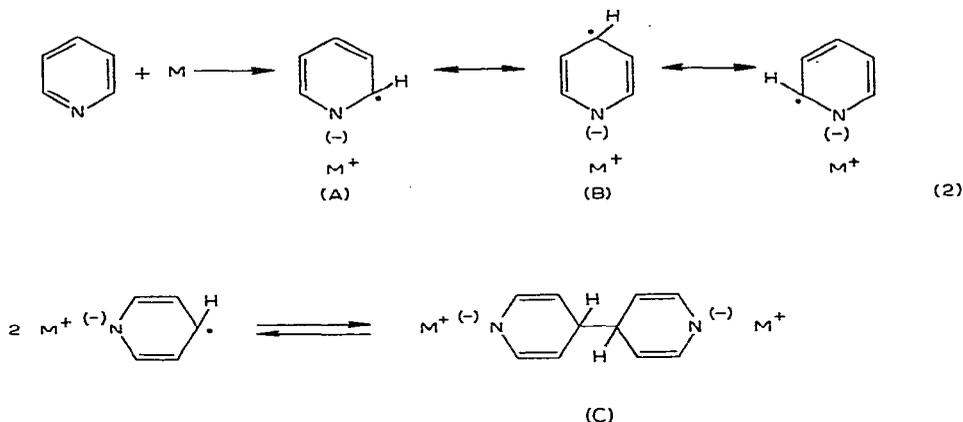
Ein polares Lösungsmittel, wir verwendeten Tetrahydrofuran, ist für die

Umsetzung unbedingt erforderlich. In n-Hexan fand keine Reaktion statt.

Tropft man im Gegensatz zu der oben beschriebenen Arbeitsweise das Chlorsilan zu einem Gemisch aus Pyridin, Alkalimetall und Lösungsmittel, so erhält man in einer nicht sehr glatt verlaufenden Reaktion in bescheidenen Ausbeuten hauptsächlich Verbindung (II).

Die Silylierung des Pyridins wird in sehr untergeordneter Masse von einer Nebenreaktion begleitet, die in unserem Falle Hexamethyldisilan lieferte. Ueber die Darstellung von hexasubstituierten Disilanen aus Chlorsilanen und Lithium in Tetrahydrofuran berichteten kürzlich Gilman und Mitarbeiter⁹.

Die Bildung der Produkte (I) und (II) lässt sich gut durch die Annahme primär gebildeter Radikalanionen des Pyridins erklären (Gl. 2). Radikalanion (B) kann einer-



seits mit Trimethylchlorsilan, möglicherweise nach vorheriger Bildung eines Dianions zu Verbindung (I) abreagieren, andererseits aber nach vorheriger Dimerisierung zu (C) mit Trimethylchlorsilan Verbindung (II) bilden. Produkte, die sich von dem Radikalanion (A) ableiten, konnten bisher nicht entdeckt werden.

Die sich bei Einwirkung von Alkalimetallen auf Pyridin abspielenden Vorgänge gaben zu zahlreichen, bis in die neuste Zeit hineinreichenden Untersuchungen Anlass¹⁰⁻²². Daraus ist ersichtlich, dass die primär gebildeten Radikalanionen des Pyridins eine äusserst kurze, Bruchteile von Sekunden betragende Lebensdauer besitzen und sofort zu (C) dimerisieren. Es ist daher bemerkenswert, dass es gelingt Radikalanion (B) in Gegenwart von überschüssigem Trimethylchlorsilan abzufangen und die Dimerisierung weitgehend zu vermeiden.

Vergleicht man die Versuchsergebnisse, die beim Arbeiten mit Lithiumdispersion bzw. mit Natriumdispersion unter gleichen Reaktionsbedingungen erhalten wurden, so stellt man fest, dass Natrium die Bildung der Tetrahydrobipyridin-Verbindung (II) stark begünstigt. Diese Tatsache ist aus den in Tabelle 2 angegebenen Werten ersichtlich.

In den Versuchen 1 und 2 der Tabelle 2 enthielt das bei 50°/0.1 mm siedende Dihydropyridin (I) 5 bzw. 8 Gewichtsprozent 4-(Trimethylsilyl)pyridin (III) als Verunreinigung.

Das Auftreten von (III) in den Reaktionsprodukten gab zu einem Studium der thermischen Beständigkeit von (I) Anlass. Zu diesem Zwecke wurde (I) in einem leicht-

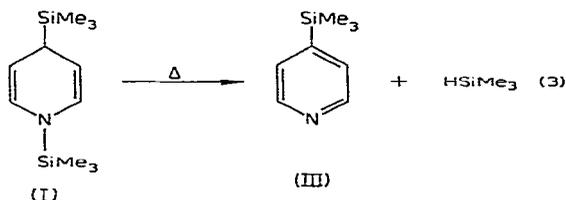
TABELLE 2

AUSBEUTEN AN SILYLIERUNGSPRODUKTEN MIT Li UND Na UNTER VERGLEICHBAREN BEDINGUNGEN^a

Versuch Nr.	1	2
Alkalimetall	Li-Dispersion	Na-Dispersion
Reaktionsprodukte nach dest. Aufarbeitung:		
Fraktion Sdp. 50°/0.1 mm (g)	82	19.5
Rückstand (g)	21.5	52.5
Ausbeute an 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin (I)		
a) (g)	78	18
b) (mmol)	346	80
c) (% d. Th. bez. Pyridin)	69	16
Ausbeute an <i>N,N'</i> -Bis(trimethylsilyl)-1,1',4,4'-tetrahydro-4,4'-bipyridin (II)		
a) (g)	10	48
b) (mmol)	33	156
c) (% d. Th. bez. Pyridin)	13	63

^a Konstante Versuchsbedingungen: Pyridin 0.5 mol, Trimethylchlorsilan 1.5 mol, Metalldispersion 1.5 g-Atome, Lösungsmittel THF (300 ml), Zutropfdauer der Pyridinlösung 1 h, Gesamtreaktionszeit 1.5 h, Reaktionstemp. 0°.

ten Argonstrom bei verschiedenen Temperaturen durch ein elektrisch beheiztes Pyrex-Rohr getropft. Die Dihydropyridin-Verbindung (I) zeigte wider Erwarten eine ausgesprochen gute thermische Stabilität. Erst bei Temperaturen >350° setzte eine Reaktion nach Gl. (3) ein. Bei 500° schliesslich wurde ein vollständiger Umsatz



der Dihydropyridinverbindung (I) bei einmaligem Durchgang durch das Rohr erreicht. Die Ausbeute an (III) betrug bei diesem Versuch 57% der Theorie. In einer Kühlfalle konnten 49% der theoretisch möglichen Menge an Trimethylsilan aufgefangen werden. Ausserdem wurden neben nicht identifizierten, hochsiedenden Produkten 18% Pyridin erhalten.

Das Auftreten der Verbindung (III) in den Silylierungsprodukten des Pyridins, konnte den Ergebnissen der Pyrolyseversuche zu Folge, nicht durch Zersetzung des Dihydropyridins (I) bei der destillativen Aufarbeitung erklärt werden, da dabei maximal Badtemperaturen von 100° erreicht wurden. Oxidationsversuche machten vielmehr wahrscheinlich, dass (III) durch partielle Oxidation von (I) entstand. Als Oxidationsmittel kommen die trotz sorgfältigem Arbeiten unter Schutzgas nicht ganz auszuschliessenden Spuren des Luftsauerstoffs oder aber die den Alkalimetalldispersionen oberflächlich anhaftenden Oxide in Frage. Die Oxidationsversuche zeigten, dass sich das Dihydropyridin (I) durch Sauerstoff glatt in das Pyridin (III) überführen lässt. Verbindung (I) konnte sogar durch Schütteln mit einer gesättigten,

wässrigen NaHSO₃-Lösung unter Luftausschluss in über 80 proz. Ausbeuten zu (III) umgesetzt werden.

Trägt man die Verbindungen (I) und (II) auf Papier, Stoffe oder ähnliches Material auf, so geht die Oxidation unter starker Rauchentwicklung und vollständiger Verkohlung des Trägermaterials vor sich, wobei auch Selbstentzündung eintreten kann.

Das Dihydropyridin (I) liess sich einfach durch katalytische Hydrierung mit 3 Mol. % Pd auf Aktivkohle als Katalysator bei Raumtemperatur in 1,4-Bis(trimethylsilyl)piperidin (IV) überführen. Spaltung der Si-N-Bindung von (IV) mit verdünnter HCl ergab 4-(Trimethylsilyl)piperidin. Beide Piperidinverbindungen wurden unseres Wissens erstmals hergestellt.

Durch die hier beschriebenen Umsetzungen gelang es somit, ausgehend von Pyridin über die Stufe des Dihydropyridins, neue elegante Darstellungsmöglichkeiten für die sonst nur umständlich über mehrere Stufen erhältlichen, ausschliesslich in 4-Stellung durch Silylreste substituierten Pyridine bzw. Piperidine zu eröffnen.

EXPERIMENTE

Allgemeines

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Aerograph 1520, versehen mit FID, durchgeführt. Säule: 6 m V4A-Stahl, $\frac{1}{8}$ "', Stationäre Phase: 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb W (NAW) 60–80, Heliumdurchfluss: 75 ml/min, Säulentemperatur: 170°, Korrekturfaktoren: Pyridin 1.00, n-Butylpyrrolidin 1.00, 4-(Trimethylsilyl)pyridin 1.255.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs Varian HA 60 IL in C₆D₆ und die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 21 aufgenommen. Die Molekulargewichte wurden thermoelektrisch nach Simon und Tomlinson bestimmt. Siedepunkte und Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin

Die Umsetzungen wurden in einem 500 ml fassenden Reaktionsgefäss (KPG-Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflusskühler mit aufgesetztem Einleitungsrohr für Argon, Thermometer) durchgeführt, das mit einer Ummantelung aus Glas versehen war, durch die eine Heiz- bzw. Kühlflüssigkeit gepumpt werden konnte. An den sich am unteren Teil des Gefässes befindenden Ablasshahn schloss sich ein Glasteil mit eingeschmolzener G3-Fritte an. Dieser sass wiederum auf einem Destillationskolben auf. Die Vorrichtung erlaubte eine Filtration unter Argondruck unter Vermeidung von Luft- und Feuchtigkeitszutritt. Alle Operationen wurden in einer trockenen Argonatmosphäre mit leichtem Argonüberdruck durchgeführt. Der Kontakt der Reaktionsprodukte mit Sauerstoff und Feuchtigkeit wurde peinlichst vermieden.

In das Reaktionsgefäss wurden 10.4 g (1.5 g-Atome) Lithiumdispersion (Korngrösse 1–10 μ , Metallgesellschaft A. G. Frankfurt a.M.) und 150 ml abs. Tetrahydrofuran (frisch dest. über Na) gegeben. Der Inhalt des Gefässes wurde auf ca. –15° abgekühlt und mit 163 g (1.5 mol) Trimethylchlorsilan (Fluka, purum, frisch dest., b.p. 56°) versetzt. Die Temperatur stieg dabei um ca. 10° an. Die Kühlung wurde so einreguliert, dass die Temperatur im Innern des Gefässes während der gesamten Reaktionsdauer 0° \pm 5° betrug. 39.6 g (0.5 mol) Pyridin (Fluka, puriss.), gelöst in 150 ml

Tetrahydrofuran wurden über 1 h hinweg kontinuierlich zugetropft. Danach wurde das Gemisch noch eine halbe Stunde gerührt. Der während der Reaktion angefallene Niederschlag und das unumgesetzte Lithium wurden mit Hilfe der vorn beschriebenen Filtrationsapparatur abfiltriert. Das Filtrat zeigte eine schwach gelbe Farbe. Die leichtflüchtigen Produkte (THF, Trimethylchlorsilan, Hexamethyldisilan etc.) wurden über eine 20 cm lange Vigreuxkolonne (Innendurchmesser 3 cm), deren Kopf mit einem Kryomaten gekühlt wurde, im Vakuum bei ca. 45 mm abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wurde von etwas erneut ausgefallenem, weissem Festprodukt durch abermalige Filtration befreit und dann im Hochvakuum über die Vigreuxkolonne destilliert. Es fielen 82 g einer bei 50°/0.1 mm siedenden Fraktion an. Nachdem im Destillationskolben eine Temperatur von 100° erreicht war und die Kopftemperatur abfiel, wurde die Destillation abgebrochen. Es verblieb ein Rückstand von 21.5 g, der nach einigem Stehen erstarrte.

Elementaranalyse zeigt das bei 50°/0.1 mm siedende, sehr schwach grüngelb gefärbte Öl als 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin. (Gef.: C, 58.03; H, 10.67; N, 5.83; Si, 24.20; Mol.-Gew., 231. C₁₁H₂₃NSi₂ ber.: C, 58.59, H, 10.28; N, 6.21; Si, 24.91%; Mol.-Gew., 225.5.)

Eine GLC-Analyse des Oels mit Pyridin als Standard zeigte, dass das 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin (I) durch 5 Gew.-% 4-(Trimethylsilyl)pyridin (III) verunreinigt war. Ausbeuten: (I) 78 g (0.346 mol, 69% d.Th. bez. Pyridin); (III) 4 g (0.026 mol, 5.3% d.Th. bez. Pyridin).

Der Destillationsrückstand enthielt 47 Gew.-% *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,1',-4,4'-tetrahydro-4,4'-bipyridin (II) (NMR mit Dimethylsulfoxid als Standard). Ausbeute: (II) 10 g (0.033 mol, 13% d. Th. bez. Pyridin).

In Versuch 2 (Tabelle 2) wurden 34.6 g (1.5 g-Atome) einer vom Paraffin befreiten Natriumdispersion (Fluka) eingesetzt. Sonst wurde genau wie oben beschrieben, gearbeitet. Die bei 50°/0.1 mm siedende Fraktion (19.5 g) enthielt neben (I) 8 Gew.-% (III). Ausbeuten: (I) 18 g (0.080 mol, 16% d. Th. bez. Pyridin); (III) 1.5 g (0.010 mol, 2% d. Th. bez. Pyridin). Der Destillationsrückstand (52.5 g) enthielt 91 Gew.-% (II). Ausbeute: (II) 47.8 g (0.156 mol, 63% d. Th. bez. Pyridin). (II) hatte nach Umkristallisation aus wenig *n*-Hexan einen Schmelzpunkt von 45–47°. (Gef.: C, 62.89; H, 9.05; N, 9.72, Si, 18.76; Mol.-Gew., 289. C₁₆H₂₈N₂Si₂ ber.: C, 63.09; H, 9.27; N, 9.20; Si 18.45%; Mol.-Gew., 304.)

Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin

Die Thermolyse von (I) wurde in einem elektrisch beheizten, senkrecht aufgehängten, 60 cm langen Pyrexrohr (Ø2 cm), das mit Vigreux-Einstichen versehen war, durchgeführt. Die Temperatur wurde im Innern des Rohres gemessen. Das Rohr sass auf einem Zueihalskolben auf, der über einen Rückflusskühler mit zwei auf –78° gekühlten Fallen verbunden war. (I) (45.2 g, 0.2 mol) wurde in einem sehr schwachen Argonstrom bei 510° über 1.5 h hinweg durch das Rohr getropft. Es wurden 37.6 g Pyrolyseprodukt erhalten. Darin waren nach GLC-Analyse (*n*-Butylpyrrolidin als Standard), bei vollständigen Umsatz von (I), 17.4 g (0.115 mol, 57.6%) (III) und 2.9 g (0.037 mol, 18%) Pyridin vorhanden. Destillation des Rohproduktes über eine kleine Vigreux-Kolonne ergab 6.8 g Vorlauf, 17 g (III), Sdp. 135°/155 mm, n_D^{20} 1.4898, und einen Rückstand von 7.9 g.

Spektrale Daten für (III): IR; Frequenz ν (cm⁻¹): 3060, 2960, 1585, 1525.

1405, 1250, 1125, 840, 798, 760, 730. NMR, Chemische Verschiebung τ (ppm): 1.43 (H^2), 2.99 (H^3), 2.99 (H^5), 1.43 (H^6), 9.93 (Me).

Elementaranalyse von (III) (Gef.: C, 62.98; H, 8.90; N, 8.87; Si, 18.93; Mol.-Gew., 157. $C_8H_{13}NSi$ ber.: C, 63.51; H, 8.66; N, 9.26; Si, 18.57%; Mol.-Gew. 151.3.)

Die Kühlfallen enthielten 7.2 g (0.097 mol, 48.6%) Trimethylsilan. NMR; Chemische Verschiebung τ (ppm): 6.07 (H) und 9.94 (Me).

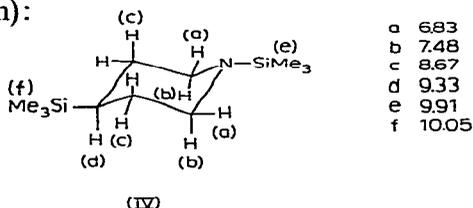
Oxidation von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin

(a). In einen 100 ml Dreihalskolben (Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler, Thermometer, Magnetrührer) wurden 5.7 g (0.025 mol) (I) und 50 ml n-Hexan gegeben. Danach wurde unter heftigem Rühren 1 h lang Sauerstoff eingeleitet. Die Temperatur im Innern des Kolbens wurde durch Kühlung mit einem Eisbad auf 10° gehalten. Das filtrierte Reaktionsprodukt wurde mittels GLC (Pyridin als Standard) analysiert. Ausbeute an (III) 3.1 g (0.0204 mol, 82%).

(b). In einem Scheidetrichter wurden 11.3 g (0.05 mol) (I), gelöst in 20 ml THF, mit 50 ml einer gesättigten, wässrigen $NaHSO_3$ -Lösung unter Argon mehrmals intensiv geschüttelt. Die wässrige Phase wurde mit Diäthyläther extrahiert, und die organischen Phasen wurden getrocknet und über eine kleine Vigreux-Kolonnen destilliert. Es fielen 6.2 g einer bei 82–84°/20 mm siedenden Fraktion an. Diese enthielt nach GLC-Analyse Verbindung (III) in 97 proz. Reinheit. Ausbeute an (III) 6 g (0.04 mol, 79% d. Th.).

Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)piperidin

In einen 100 ml Zweihalskolben (Thermometer, Magnetrührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und aufgesetztem Gaseinleitungsrohr) wurden unter Argon 1.6 g Katalysator (10% Pd auf A-Kohle, 3 Mol-% Pd bez. (I)) und 20 ml n-Hexan gegeben. In den Tropftrichter wurden 11.3 g (0.05 mol) (I) eingewogen. Der Kolbeninhalt wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren, die Schutzgasatmosphäre in der Apparatur im Hochvakuum abgepumpt und durch H_2 ersetzt. Nachdem sich im Reaktionsgefäß Raumtemperatur eingestellt hatte, wurde die Apparatur mit einer Gassbürette verbunden und (I) zu dem in Hexan suspendierten Katalysator getropft. Es trat sofort ein lebhafter H_2 -Verbrauch auf. Die Reaktionswärme wurde durch Kühlung mit einem H_2O -Bad abgeführt. Nach 48 h war die H_2 -Aufnahme beendet. Der Gesamtwasserstoffverbrauch betrug 2.1 l bei 23° (86% der theor. Menge). Das von Katalysator und Hexan befreite Reaktionsprodukt enthielt, neben Spuren von unumgesetztem (I) und dem schon im Ausgangsmaterial als Verunreinigung vorhandenem (III), 1,4-Bis(trimethylsilyl)piperidin (IV). Das Rohrprodukt wurde zur weiteren Reinigung über eine Drehbandkolonne destilliert. Eine bei 93°/9 mm siedende Fraktion enthielt (IV) in 98 proz. Reinheit als farblose, geruchlose Flüssigkeit (n_D^{20} 1.4532). (Gef.: C, 57.63; H, 12.14; N, 6.03; Si, 24.16; Mol.-Gew., 220. $C_{11}H_{27}NSi_2$ ber.: C, 57.56; H, 11.86; N, 6.10; Si, 24.48%; Mol.-Gew., 229.5.) NMR; Chemische Verschiebung τ (ppm):



Spaltung der Si-N-Bindung von (IV); Darstellung von 4-(Trimethylsilyl)piperidin

(IV) (2.6 g) wurde 2 h mit 20 ml verd. HCl bei 50° gerührt. Extraktion des alkalisch gemachten Reaktionsgemisches mit Diäthyläther und Destillation des nach Entfernung des Lösungsmittels verbliebenen Rückstandes im Kugelrohr ergab reines 4-(Trimethylsilyl)piperidin. Die farblose Flüssigkeit verfestigte sich wider Erwarten beim Stehen an der Luft. (Gef.: C, 61.01; H, 12.34; N, 8.77; Si, 17.80; Mol.-Gew., 158. C₈H₁₉NSi ber.: C, 61.07; H, 12.17; N, 8.90; Si, 17.85%; Mol.-Gew., 157.3.) Das NMR-Spektrum war mit demjenigen von (IV) in Übereinstimmung. Chemische Verschiebung τ (ppm) für H¹ (H-H) 8.95.

DANK

Herrn F. Bangerter gilt mein Dank für die Aufnahme und Deutung der NMR-Spektren, Herrn F. Pfyffer für die sorgfältige Ausführung der Versuche.

LITERATUR

- 1 D. R. WEYENBERG UND L. H. TOPORCER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2843.
- 2 T. BRENNAN UND H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 291.
- 3 A. D. PETROV UND T. I. CHERNYSHEVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 89 (1953) 73; *Chem. Abstr.*, 48 (1954) 3917a.
- 4 J. F. BROWN, JR., *U.S. Pat.* 2,967,160 (1961); *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 6456b.
- 5 D. R. WEYENBERG UND L. H. TOPORCER, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 943.
- 6 N. C. COOK UND J. E. LYONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3396.
- 7 N. C. COOK (General Electric), *Fr. Pat.* 1,481,448 (1967), *Chem. Abstr.*, 68 (1968) 12860x.
- 8 H. P. BECKER UND W. P. NEUMANN, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P 3.
- 9 H. GILMAN, K. SHIINA, D. AOKI, B. J. GAJ, D. WITTENBERG UND T. BRENNAN, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 323.
- 10 A. R. BUICK, T. J. KEMP, G. T. NEAL UND T. J. STONE, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1609.
- 11 C. D. SCHMULBACH, C. C. HINCKLEY UND D. WASMUND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6600.
- 12 J. CHAUDHURI, S. KUME, J. JAGUR-GRODZINSKI UND M. SZWARC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6421.
- 13 K. LÜHDER UND G. ECKELMANN, *Z. Chem.*, 6 (1966) 474.
- 14 A. A. ZIYAEV, O. S. OTROSHCHENKO, V. B. LEONT'EV UND A. S. SADYKOV, *Zh. Organ. Khim.*, 1 (1965) 1884; *Chem. Abstr.*, 64 (1966) 3468.
- 15 J. W. DODD, F. J. HOPTON UND N. S. HUSH, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 61.
- 16 A. CARRINGTON UND J. SANTOS-VEIGA, *Mol. Phys.*, 5 (1962) 21.
- 17 R. L. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3623.
- 18 K. KUWATA, T. OGAWA UND K. HIROTA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 34 (1961) 291; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 15129.
- 19 K. MARKAU UND W. MAIER, *Z. Naturforsch. A*, 16 (1961) 1116.
- 20 V. V. VOEVODSKII, S. P. SOLODOVNIKOV UND V. M. CHIBRIKIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 129 (1959) 1082; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 25482a.
- 21 R. SETTON, *C.R. Acad. Sci.*, 244 (1957) 1205.
- 22 C. R. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46 (1924) 414, und dort zitierte Literatur.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 307-314