

## Silaheterocyclen, XXVII.

### Substituenteneffekte zur Steuerung des Cycloadditionsverhaltens von Silaethenen [1]

Silaheterocycles, XXVII.

Controlling the Cycloaddition Behavior of Silenes by Substituent Effects [1]

Norbert Auner\*, Carola Wagner, Wolfgang Ziche

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

Z. Naturforsch. **49b**, 831–843 (1994); eingegangen am 18. Februar 1994

Silaheterocycles, 1,1,1-Trichloro-2-phenyl-1-silaprop-2-ene, Substituent Effects,  
Formation of Silenes, Cycloaddition Reactions

The silene  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Bu}'$  (**2**) is formed by the reaction of 1,1,1-trichloro-2-phenyl-1-silaprop-2-ene (**1**) with  $\text{LiBu}'$  in *n*-pentane in the temperature range from  $-15$  to  $0^\circ\text{C}$ . The reaction initially leads to the corresponding  $\alpha$ -lithio adduct **A** (addition of  $\text{LiBu}'$  to the vinyl group of **1**); subsequent  $\text{LiCl}$  elimination yields **2** as an intermediate. **2** can be trapped by  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  (**3**) and dienes which add across the  $\text{Si}=\text{C}$  bond. In the absence of trapping agents but in the presence of the Lewis base  $\text{NEt}_3$  the mixture **1**/ $\text{LiBu}'$  reacts to give the disilacyclobutane **4**. Due to its electronic and steric properties,  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Bu}'$  (**2**) and butadienes yield mainly the Diels-Alder adducts (**5**, **7**, **9**) while with styrene and 1,3-cyclohexadiene the  $[2+2]$  and  $[4+2]$  products are formed in competition. With 2-norbornene, 2,5-norbornadiene and quadricyclan the  $[2+2]$  and  $[2+2+2]$  products are formed selectively but only in low yields. In all reactions except with quadricyclan an ene-reaction competes with the cycloaddition leading to ene-compounds as by-products.

## Einleitung

Trotz der großen Erfolge in der Synthese und strukturellen Charakterisierung von Silaethenen [2] liegen bis heute nur wenige systematische Untersuchungen über ihre Reaktivität vor [3]. Der Grund hierfür dürfte besonders in der schweren Zugänglichkeit dieser Verbindungen liegen, die durch präparativ aufwendige und mehrstufige Synthesen oftmals nur in geringen Ausbeuten erhalten werden. Diese Lücke versuchen wir durch Reaktivitätsstudien an Neopentylsilaethenen  $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}=\text{CR}^3\text{CH}_2\text{Bu}'$  zu schließen: Sie sind durch die Umsetzung von Organovinylchlorsilanen  $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{Cl})\text{CR}^3=\text{CH}_2$  mit  $\text{LiBu}'$  in unpolaren Lösungsmitteln präparativ einfach darstellbar. Durch Variation der Reste R am Silicium- und am vinyl-

schen  $\alpha$ -C-Atom der Organochlorsilane wird das Substituentenmuster am resultierenden  $\text{Si}=\text{C}$ -Gerüst modellierbar, so daß Silaethene unterschiedlicher Reaktivität erhalten werden. Unsere bisherigen Reaktivitätsstudien an diesen Verbindungen zeigen, daß bei Umsetzungen mit Dienen die Cycloadditionsrichtung (d. h.  $[4+2]$ - vs.  $[2+2]$ -Addition) in erster Linie sowohl durch den elektronischen als auch durch den sterischen Einfluß dieser Substituenten vorgegeben wird. Darüber hinaus spielt jedoch auch der Charakter des zugesetzten Reaktionspartners eine wesentliche Rolle. Dies wird besonders in den unterschiedlichen Reaktionen des Dichlorneopentylsilaethens mit Butadienen [1], mit Cyclohexadien [4], Cycloheptadien [5] oder mit verschiedenen substituierten Styrolen [6] deutlich. Besonderes Augenmerk richten wir bei unseren Untersuchungen auf das Reaktionsverhalten von Silaethenen, die am Si-Atom zwei Chlorsubstituenten tragen, da diese durch eine stark ausgeprägte  $[2+2]$ -Cycloadditionsfähigkeit charakterisiert sind. Als Folge der Silicium-Dichlorfunktionalität in den resultierenden Cycloaddukten (zumeist Monosilacyclobutane) werden gezielte Folgereaktionen möglich. Dazu zählen u. a. Substitutionsreaktionen (Austausch der Chlor-

---

Neue Adresse: Humboldt-Universität zu Berlin, Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie, Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Auner.

0932-0776/94/0600-0831 \$06.00

© Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-72072 Tübingen

atome gegen Organo- oder Wasserstoffreste), Si–Si-Kopplungsreaktionen durch  $\alpha$ -Enthalogenierung oder thermisch induzierte Isomerisierungsreaktionen der [2+2]-Addukte in Silacyclohexene und dichlorsilylsubstituierte Allylvinylverbindungen [4–7]. In der vorliegenden Arbeit ergänzen wir unsere Untersuchungen über das Cycloadditionspotential von  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}'$  [1, 4–12] und von  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{Bu}'$  [13] durch die Beschreibung der Reaktivität des  $\alpha$ -C-phenylsubstituierten Silaethens  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Bu}'$  (**2**).

## Ergebnisse

Als Ausgangsverbindung zur Generierung von 1,1-Dichlor-2-neopentyl-2-phenylsilaethen (**2**) dient 1,1,1-Trichlor-2-phenyl-1-prop-2-en (**1**). Dieses wird aus der Grignardverbindung des  $\alpha$ -Bromstyrols und  $\text{SiCl}_4$  dargestellt (*ca.* 60% Ausbeute) (Schema 1).

Die Reaktion von **1** mit äquimolaren Mengen  $\text{LiBu}'$  führt in unpolaren Lösungsmitteln (hier: *n*-Pentan) und bei  $-78^\circ\text{C}$  zunächst zur Addition des Lithiumorganyls an die vinylische Doppelbindung (Nutzung des Si- $\beta$ -Effekts [14]; Bildung von  $\alpha$ -Lithioaddukt **A**). In einem Folgeschritt spaltet sich bei Temperaturen zwischen  $-15$  und  $0^\circ\text{C}$  aus **A** – möglicherweise über eine Zwischenverbindung **B** (Silaethen/ $\text{LiCl}$ -Addukt) – intramolekular  $\text{LiCl}$  ab; dabei entsteht Silaethen **2** als reaktives Intermediat [15].

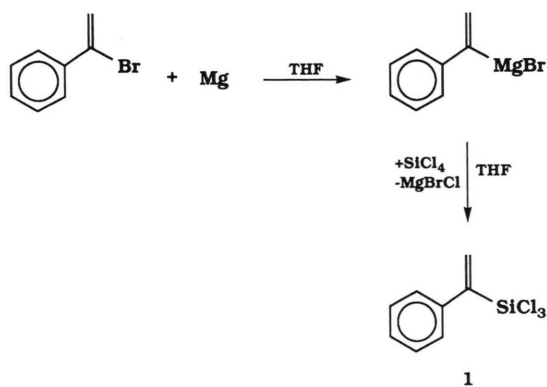
Neopentylsilaethene und deren lithiierte Vorstufen verhalten sich ambivalent, d.h., sie reagie-

ren je nach Art des zugesetzten Reaktionspartners als Silaethen oder als Organolithiumverbindung [15]. Da weder die Lithioaddukte **A** oder **B** noch das Silaethen **2** spektroskopisch nachweisbar sind, nutzten wir das ambivalente Verhalten des Systems für einen indirekten chemischen Nachweis. Als geeignete Abfangreagenzien hierfür haben sich Trimethylsilyltriflat ( $\text{Me}_3\text{SiTf}$ ; für **A** und/oder **B**) und Methoxytrimethylsilan (für **2**) erwiesen [15]: Aus äquimolaren Mischungen **1**/ $\text{LiBu}'$  und überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  läßt sich das  $\text{Si}=\text{C}$ -Additionsprodukt **3** in 40-proz. Ausbeute isolieren. Dabei wird der Reaktionspfad zu **2** offensichtlich derart schnell durchlaufen, daß lithiierte  $\text{Si}=\text{C}$ -Vorstufen wie **A** oder **B** mit  $\text{Me}_3\text{SiTf}$  nicht nachgewiesen werden können. Diese Befunde stehen im Einklang mit unseren Ergebnissen an  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{Bu}'$  [13].

In Abwesenheit von Reaktionspartnern bildet sich durch die Reaktion von **1** mit  $\text{LiBu}'$  zwar das 1,3-Disilacyclobutan **4**, jedoch ist die Ausbeute derart gering, daß es sich in dem polymeren Reaktionsrückstand nur massenspektrometrisch nachweisen läßt. Erst durch Zusatz eines Überschusses der Lewis-Base Triethylamin zur Reaktionsmischung wird die Ausbeute an **4** [Isomerenverhältnis (I): **E/Z** = 64/36] auf 42% erhöht. Vergleichbare Umsetzungen führten auch zur präparativ einfachen Synthese von Tetrachlor-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan,  $(\text{Cl}_2\text{SiCHCH}_2\text{Bu}')_2$ , und von Silicium-organosubstituierten Derivaten [16].

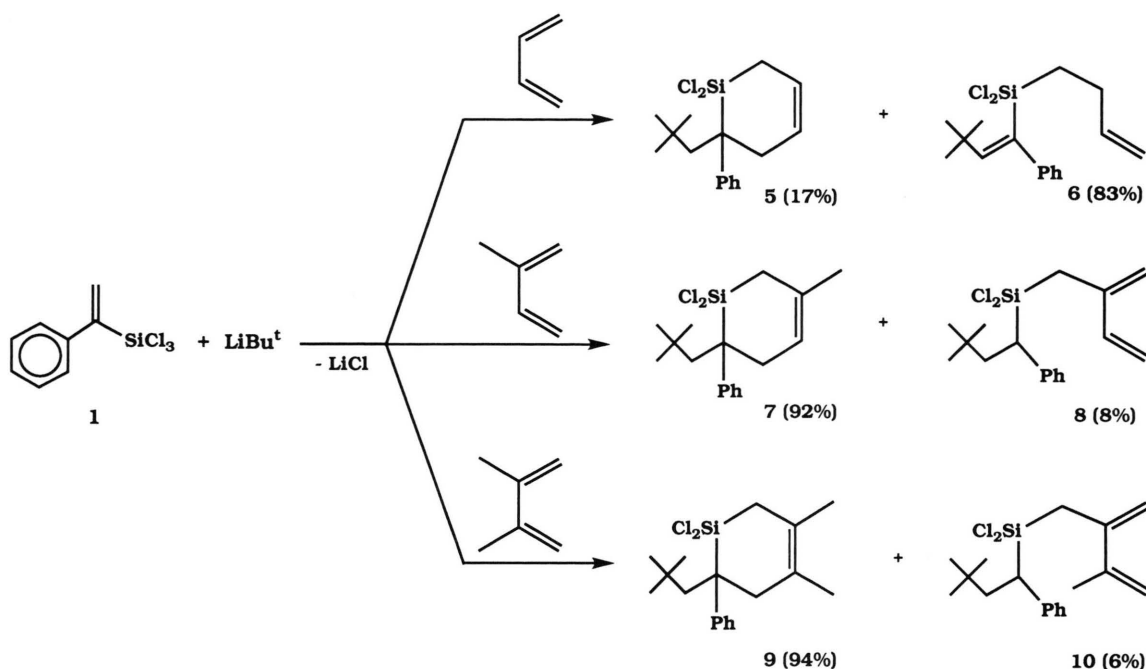
Zum Studium des Cycloadditionsverhaltens von **2** wird die Mischung aus **1**/ $\text{LiBu}'$  exemplarisch mit Reaktionspartnern umgesetzt, die aktivierte CC-Doppel- und Dreifachbindungen oder konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme (Diene) als Strukturelemente enthalten.

Dichlorneopentylsilaethen ( $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}'$ ) reagiert mit Butadien und seinen an  $\text{C}^2$  und/oder  $\text{C}^3$  Methyl-substituierten Derivaten ausschließlich unter Bildung von Monosilacyclobutanen [1]. Dagegen isoliert man aus entsprechenden Umsetzungen des  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{Bu}'$  mit Butadien zwar noch die [2+2]-Additionsverbindungen, doch resultieren aus der Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien das Diels-Alder-Addukt und das Produkt der En-Reaktion [13]. Silicium-diorganosubstituierte Neopentylsilaethene bilden – mit Ausnahme von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}'$  und Butadien [17] – Silacyclohexene ([4+2]-Addition) [18]. Die



Schema 1. Synthese von Trichlor-2-phenyl-1-silaprop-2-en (**1**).





Schema 3. Reaktionen von Silaethen **2** mit Butadienen.

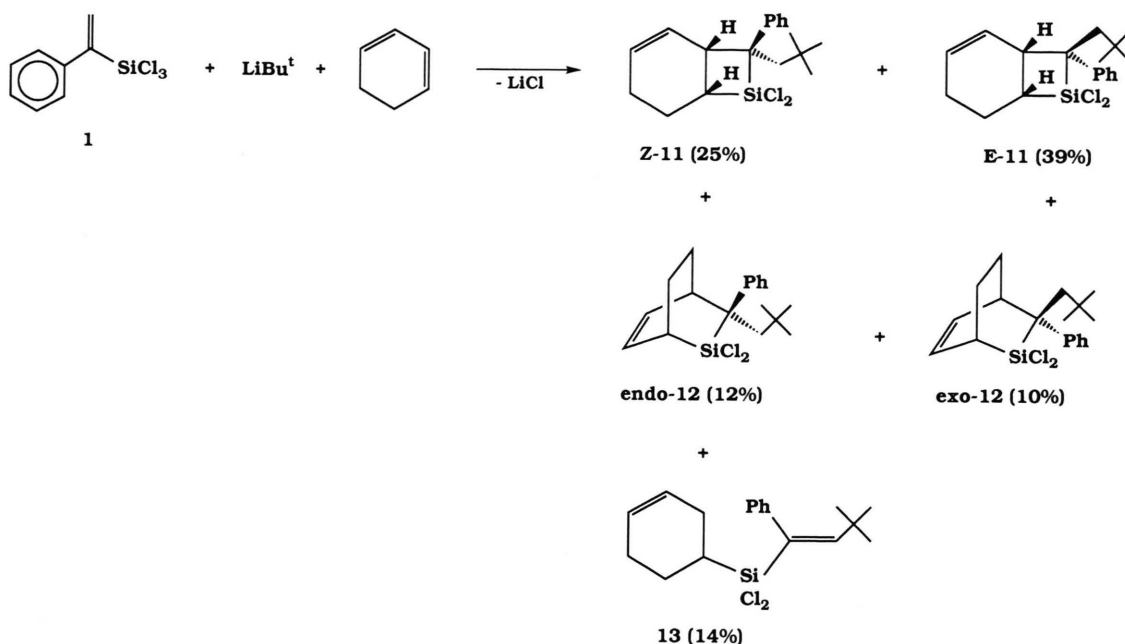
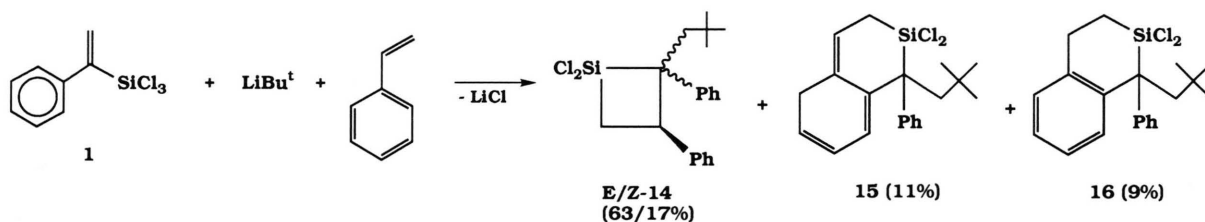
18 ppm zu erwarten [19]. Diese Zuordnung wird durch ergänzende  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Untersuchungen abgesichert.

1,3-Cyclohexadien [4], 1,3-Cycloheptadien [5] und Styrol [6] haben sich in Umsetzungen mit  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$  als Reagenzien erwiesen, die mit diesem Silaethen konkurrierend der [4+2]- und [2+2]-Cycloaddition unterliegen. Dabei erfolgt zumindest die Silacyclobutanbildung mehrstufig und über zwitterionische Zwischenstufen [20]. Noch komplexer gestalten sich die Reaktionen von **2** mit 1,3-Cyclohexadien, denn sie führen zu vier stereo- und strukturisomeren Cycloaddukten und einem En-Produkt; ihre relativen Anteile an der Produktmischung werden GC/MS-analytisch ermittelt. Die NMR-spektroskopische Identifizierung der Verbindungen erfolgt wiederum auf der Basis der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie und durch einen Vergleich der Datensätze mit denjenigen entsprechender Cycloadditionsprodukte des  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$  [4, 19]. Diese Zuordnung ergibt, daß die [2+2]-Addukte **E/Z-11** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 18,00, 15,00;  $I = 39/25$ ], die [4+2]-Addukte **endo/exo-12** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 27,39, 28,45;  $I = 12/10$ ] und das En-Produkt **13** ( $\delta^{29}\text{Si}$ : 12,34 ppm; 14%) als destillativ nicht

trennbare, farblose, viskose Flüssigkeit ( $194^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar) in 24-proz. Gesamtausbeute entstanden sind (Schema 4).

Für die präparativ einfache Synthese C<sup>3</sup>-Phenyl-substituierter Monosilacyclobutane eignen sich – ausgehend von  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$  – die Umsetzungen mit verschiedenen substituierten Styrolen [6]. In diesen Reaktionen konkurrieren primär zwar die Diels-Alder- und [2+2]-Cycloadditionen miteinander, doch ist der Reaktionsweg steuerbar: Durch die Einführung elektronisch wirksamer Substituenten in das Styrolsystem, wie z.B. von  $\pi$ -Donoren in *para*-Stellung zur Vinylgruppe, wird die Monosilacyclobutanbildung zur bevorzugten oder alleinigen Reaktionsrichtung. Aus der Umsetzung von Silaethen **2** mit Styrol erwarteten wir nun deshalb einen Zugang zu C<sup>3</sup>- und C<sup>2</sup>-phenyl-substituierten SiC-Vierringverbindungen, die auf anderen Synthesewegen nur sehr aufwendig darstellbar sind. Diese Erwartungen wurden nur zum Teil erfüllt, denn die Reaktionen führen zu einer komplexen Produktmischung, bestehend aus den Silacyclobutanen **E/Z-14** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 15,02, 12,46;  $I = 63/17$ ], dem Diels-Alder-Addukt **15** und einem re-aromatisierten [4+2]-Addukt **16** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 28,89,



Schema 4. Reaktionen von Silaethen **2** mit 1,3-Cyclohexadien.Schema 5. Reaktionen von Silaethen **2** mit Styrol.

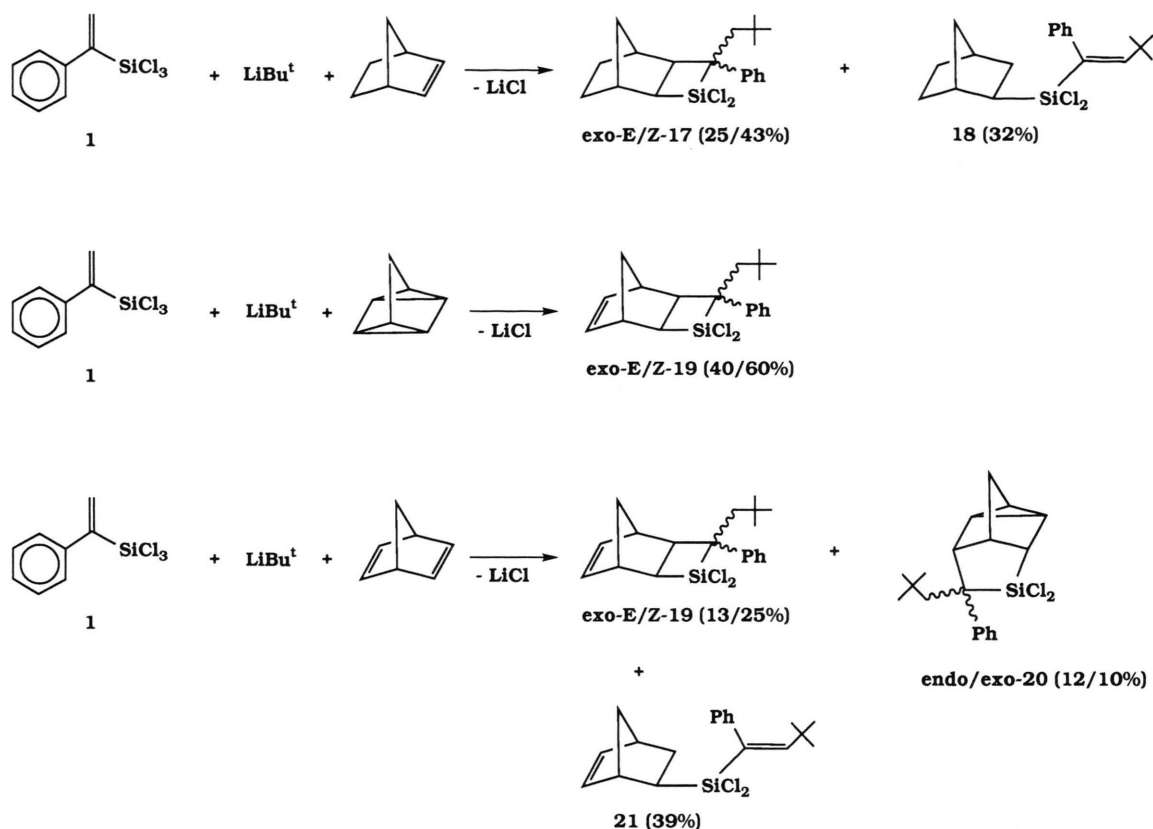
29,08 ppm;  $I = 11/9$ ). Die Produkte lassen sich wie oben angegeben NMR-spektroskopisch identifizieren [19].

Die bisher beschriebenen Ergebnisse charakterisieren **2** zwar als ein Silaethen, dessen Reaktivität in weiten Bereichen mit derjenigen von  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$  vergleichbar ist, jedoch zeigt es auch Analogien zum Reaktionsverhalten Siliciumdiorganosubstituierter Derivate (z.B. mit Butadienen) [18]. Zur weiteren Einstufung seiner Reaktivität bieten sich Umsetzungen mit 2-Norbornen, 2,5-Norbornadien und Quadricyclan an. Während ersteres über eine gespannte CC-Doppelbindung verfügt und mit  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$  – nicht aber mit Diorganoderivaten [18] – reagiert

[21], gilt Quadricyclan gegenüber elektronendefizitären Dienophilen als effizientes Fängerreagenz. Sein „sterisches Profil“ ist demjenigen von 2,5-Norbornadien ähnlich, doch da andere Grenzorbitale an den Cycloadditionen beteiligt sind [22], resultiert auch ein anderes Reaktionsverhalten.

Durchaus vergleichbar mit  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$  [21] reagiert Silaethen **2** mit 2-Norbornen unter Bildung von zwei stereoisomeren Silacyclobutanen **exo-E/Z-17** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 24,23, 18,62;  $I = 25/43$ ] [23] sowie zur En-Verbindung **18** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 18,11 ppm; 32%].

Auf der Grundlage dieses Befundes überrascht es nicht, daß auch aus den Umsetzungen von **2** mit Quadricyclan die beiden [2+2+2]-Cycloadditions-



Schema 6. Reaktionen von Silaethen **2** mit 2-Norbornen, Quadricyclan und 2,5-Norbornadien.

produkte **exo-E/Z-19** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 26,27, 25,18; I = 15/25] isoliert werden. Mit 2,5-Norbornadien werden komplizierte Mischungen aus den [2+2]-Addukten **exo-E/Z-19** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 26,27, 25,18; I = 13/25], den [2+2+2]-Verbindungen **endo/exo-20** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 33,49, 33,77; I = 12/10] und dem En-Produkt **21** [ $\delta^{29}\text{Si}$ : 15,46 ppm; 39%] zugänglich [23].

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen **17** bis **21** erfolgt auch in diesen Fällen durch einen Spektrenvergleich mit solchen Derivaten, deren Identität röntgenstrukturanalytisch bestätigt wurde [23] und auf der Grundlage charakteristischer  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischer Datensätze [21, 23, 24].

Die Reaktionen von Silaethen **2** mit diorgano-substituierten Acetylenen führen zur Bildung von Silacyclobutenen. Auch in diesem Fall zeigt Silaethen **2** Analogien zum Reaktionsverhalten des Dichlorneopentylsilaethens. Darüber haben wir an anderer Stelle berichtet [10b].

## Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Reaktivitätsstudien an Neopentylsilaethenen zeigten bisher, daß das Cycloadditionsverhalten dieser Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. *n*-Pentan) im wesentlichen durch das Substituentenmuster am Si=C-Gerüst bestimmt wird [25]. Während  $\pi$ -Donor-Reste am Si-Atom die ohnehin hohe Polarität der Si=C-Bindung noch zusätzlich verstärken und damit die [2+2]-Additionsfähigkeit des Silaethens ausgeprägter wird, bewirken  $\pi$ -Akzeptorsubstituenten am Si- und/oder  $\pi$ -Donorreste am  $\alpha$ -C-Atom eine gegenteilige Beeinflussung der Si=C-Polaritätsverhältnisse und verstärken die [4+2]-Aktivitäten des Silaethens. Im Rahmen der Untersuchungen hat sich das Dichlorneopentylsilaethen als ein Synthesebaustein besonderer Qualität erwiesen, da aus ihm mit zahlreichen Dien- $\pi$ -Systemen dichlorsubstituierte Monosilacyclobutane als Reaktionsprodukte erhalten werden [1, 4, 6]. In diesem Zu-

sammenhang interessierte uns das Reaktionsverhalten des  $\alpha$ -C-phenylsubstituierten Silaethens  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Bu}'$  (**2**) aus vornehmlich zwei Gründen: (1) Inwieweit reduziert die C-Phenylgruppe als  $\pi$ -Akzeptorrest die  $[2+2]$ -Aktivität des Silaethens und führt mit geeigneten Dienen eventuell sogar zur Synthese von dichlorsilylfunktionellen Diels-Alder-Addukten, oder (2) gelingt mit diesem Baustein die Einführung von Arylsubstituenten in das Kohlenstoffgerüst von Monosilacyclobutanen,  $\alpha$ -positioniert zum Silicium-Zentrum?

In der Tat werden beide Erwartungen durch die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse bestätigt: Während aus  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Bu}'$  mit Butadien und seinen Methyl-substituierten Derivaten Silacyclohexene und die Produkte der En-Reaktion gebildet werden, erhält man aus Umsetzungen des  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}'$  mit den gleichen Dienen selektiv Monosilacyclobutane [1]. Dagegen konkurrieren die  $[2+2]$ - und Diels-Alder-Adduktbildungen in den Reaktionen beider Silaethene mit 1,3-Cyclohexadien und mit Styrol [4, 6]. Auch die Bildung von Monosilacyclobutanen aus **2** mit Norbornen und mit Quadricyclan ist – ebenso wie die  $[2+2]$ - und  $[2+2+2]$ -Addition an Norbornadien – mit den Befunden über das Reaktionsverhalten des Dichlorneopentylsilaethens vergleichbar [21]. Silaethen **2** ist damit deutlich reaktiver als Silicium-diorganosubstituierte Derivate, die mit Norbornen und Quadricyclan nicht reagieren und mit Norbornadien ausschließlich die Produkte der  $[2+2+2]$ -Addition bilden; dennoch werden aus **2** und Butadienen ebenso wie mit  $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}'$  die Diels-Alder-Addukte zugänglich [18].

Als gemeinsames Kriterium zum Verständnis des Ablaufs von Silaethen-Cycloadditionsreaktionen hat sich die Betrachtung von Grenzorbinalenergien des Dien-/Dienophil-Systems  $\Delta E$  ( $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}} - \text{LUMO}_{\text{Dien}}$ ) erwiesen [26]: Je geringer der Betrag von  $\Delta E$ , desto ausgeprägter wird die  $[4+2]$ -Addition; ansteigende  $\Delta E$ -Werte führen zu verstärkten  $[2+2]$ -Aktivitäten. Neue Berechnungen [27] zeigen, daß die Phenylgruppe die Energie des HOMO von  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{Ph})\text{Me}$  ( $E_{\text{HOMO}} = -7,45 \text{ eV}$ ) im Vergleich zu  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{H})\text{Me}$  ( $E_{\text{HOMO}} = -8,53 \text{ eV}$ ) erhöht. Die experimentellen Befunde über Silaethen/Butadien-Cycloadditionen werden durch die Berech-

nungen gestützt, denn die Energie des HOMO von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{H})\text{Me}$  ist mit  $-7,50 \text{ eV}$  durchaus mit dem Wert für  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{Ph})\text{Me}$  vergleichbar.

Wie oben erwähnt, gibt es jedoch signifikante Reaktivitätsunterschiede zwischen Silaethen **2** und Silicium-diorganosubstituierten Derivaten. Dies zeigt sich auch besonders deutlich im Reaktionsverhalten des Silaethens gegenüber diorganosubstituierten Acetylenen [10b]. Da die Bindungspolarität in **2** mit  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{Ph})\text{Me}$  vergleichbar sein sollte und seine Polarität (u. a. negative Partialladung am  $\alpha$ -C-Atom) geringer ist als die von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{H})\text{Me}$ , sollten noch andere Faktoren einen reaktionsbestimmenden Einfluß ausüben, die das unterschiedliche Reaktionsverhalten erklären: Auf der Basis o. g. Rechnungen sind die Beträge der positiven Partialladungen an den Silaethen-Si-Atomen für  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{H})\text{Me}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{H})\text{Me}$  und  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{Ph})\text{Me}$  in etwa gleich groß; d. h. die Elektrophilie der Si-Zentren ist in den drei Spezies vergleichbar. Eine schrittweise und mehrstufige Reaktion führt nach dem primären Angriff des Silaethens am  $\pi$ -System des Reaktionspartners zu  $[2+2]$ -Cycloaddukten. Die verstärkte  $[2+2]$ -Aktivität von **2** im Vergleich zu  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{H})\text{Me}$  ist deshalb möglicherweise auf die elektronischen und sterischen Einflüsse der Chloratome und Phenylsubstituenten im Übergangszustand der Cycloadditionsreaktion zurückzuführen; die Überprüfung dieser Annahme ist derzeit Gegenstand theoretischer Untersuchungen [27].

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in trockenen, entgasteten Lösungsmitteln unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.  $\text{LiBu}'$  (1,7 molare Lösung in *n*-Pentan),  $\alpha$ -Bromstyrol, Siliciumtetrachlorid, Methoxytrimethylsilan sowie Trimethylsilyltriflat und die eingesetzten Diene sind im Handel erhältlich.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionsprodukte wurden durch die Aufnahmen von Massen- und NMR- ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) Spektren identifiziert. Dabei erfolgte die Registrierung der Massenspektren – auch zur Absicherung der gaschromatographischen Untersuchungen zur Ermittlung der Anzahl und relativen Verhältnisse isomerer Reaktionsprodukte – z. T. mit Hilfe der GC/MS-Analysentechnik. Für NMR-Untersuchungen wurden die Proben in  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und internem Standard ( $^{29}\text{Si}$ : TMS) vermessen. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzsignale

erfolgte unter Nutzung des DEPT-Meßverfahrens ( $^1\text{H}$ -entkoppelt). Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Kerne werden in ppm angegeben.

Für die Auftrennung und spektroskopische Charakterisierung der Produkte standen Geräte zur Verfügung, die in einer früheren Arbeit detailliert beschrieben wurden [9]; die elementaranalytischen Untersuchungen wurden am hiesigen Institut durchgeführt.

#### *1,1,1-Trichlor-2-phenyl-1-silaprop-2-en (1)*

Zu einer Suspension aus 1,55 g (62,92 mmol) Magnesiumspänen in 100 ml THF tropft man eine Lösung aus 10,00 g (54,63 mmol) frisch destilliertem  $\alpha$ -Bromstyrol in 50 ml THF. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei R.T. gerührt, danach wird von unumgesetztem Magnesium abfiltriert. Das Filtrat wird in eine Lösung aus 6,8 ml (59,35 mmol)  $\text{SiCl}_4$  in 80 ml THF getropft. Nach 12 h Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert, der Rückstand in 250 ml *n*-Pentan aufgeschlämmt und von den Feststoffen über eine  $\text{D}_4$ -Schutzgasfritte abgetrennt. Der Filterkuchen wird dreimal mit je 50 ml *n*-Pentan gewaschen, das Lösungsmittel wird vom Filtrat abkondensiert und die verbleibende gelbe Flüssigkeit im Hochvakuum destilliert. **1** wird als eine farblose Flüssigkeit (Siedepunkt:  $75^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar; Ausbeute: 7,14 g, 30,05 mmol, 55% bez. auf  $\alpha$ -Bromstyrol) isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 6,40, 6,50 (AB, 2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ,  $J$  = 20,5 Hz), 7,55 (m, 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 127,4, 128,2, 128,6 (Ph- $\underline{\text{CH}}$ ), 134,8 ( $\text{C}^3$ ), 138,1 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ), 144,6 ( $\text{C}^2$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = –3,6. – MS (CI):  $m/e$   $\text{M}^+$  = 237 ( $\text{M}^+ + 1$ , 12), 121 (100), 105 (19), 103 (7).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{Si}$  (237,59)

Ber. C 40,44 H 2,97 Cl 44,77 Si 11,82%,  
Gef. C 40,86 H 3,08 Cl 44,68 Si 11,85%.

#### *Arbeitsvorschrift zur Durchführung von Abfangreaktionen für $\alpha$ -Lithioaddukt **A** und Silaethen **2***

Da die Reaktionen von **A** und **2** mit geeigneten Reaktionspartnern unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, wird eine allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben. Detaillierte Angaben über eingesetzte Mengen an Reaktionspartnern sowie Ausbeuten und Siedepunkte der Produkte sind in Tab. I zusammengestellt.

In einen 250-ml-Zweihalskolben, bestückt mit einem 50-ml-Tropftrichter, wird Vinylchlorsilan **1** mit dem zwei- bis dreifach molaren Überschuß an Fängerreagenz in 100 ml *n*-Pentan eingewogen.

Zu der auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlten Lösung wird unter Rühren die äquimolare Menge an  $\text{LiBu}'$  (gelöst in *n*-Pentan) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei dieser Temperatur gehalten, anschließend wird langsam auf R.T. erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion noch weitere 12 h gerührt. Dabei setzt die  $\text{LiCl}$ -Eliminierung je nach Reaktionspartner zwischen  $-15$  und  $0^\circ\text{C}$  ein. Mit einer  $\text{D}_4$ -Schutzgasfritte werden Lösung und Lithiumchlorid voneinander abgetrennt, das Lösungsmittel wird vom Filtrat abkondensiert und der Rückstand destilliert. Die Produkte werden als farblose, hochviskose Flüssigkeiten erhalten.

Bei Umsetzungen von **1**/ $\text{LiBu}'$  mit  $\text{Me}_3\text{SiTf}$  und mit  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  wird das Fängerreagenz bei  $-40$  bzw.  $-15^\circ\text{C}$  zugegeben. Die Reaktion zum 1,3-Disilacyclobutan **E/Z-4** erfolgt in Gegenwart eines dreifach molaren Überschusses an  $\text{NEt}_3$ .

#### *1,1-Dichlor-1-methoxy-4,4-dimethyl-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-silapentan (3)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = –0,10 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0,86 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,95, 2,46 (AB, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 15,3 Hz), 3,55 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7,10 (m, 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = –1,01 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 32,83 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 34,14 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 34,97 (Ph- $\underline{\text{CSiMe}}_3$ ), 41,61 ( $\underline{\text{CH}}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 50,70 ( $\text{OCH}_3$ ), 124,76, 127,45, 128,67 (Ph- $\underline{\text{CH}}$ ), 139,54 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = –3,95 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 9,81 ( $\text{SiCl}_2$ ). – MS (CI):  $m/e$   $\text{M}^+$  = 363 ( $\text{M}^+ + 1$ , 8), 347 (23), 327 (100), 313 (17), 305 (10), 277 (24), 239 (10).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{OSi}_2$  (363,48)

Ber. C 52,87 H 7,77 Cl 19,51 O 4,40 Si 15,45%,  
Gef. C 53,08 H 7,81 Cl 19,89 O 0,0 Si 15,49%.

#### *E-1,1,3,3-Tetrachlor-2,4-dineopentyl-2,4-diphenyl-1,3-disilacyclobutan (E-4)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 0,73 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,12–1,95 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7,06–7,29 (m, 10H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 30,20 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33,75 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 50,84 ( $\underline{\text{CH}}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 54,61 ( $\text{SiCSi}$ ), 126,09–133,33 (Ph- $\underline{\text{CH}}$ ), 140,36 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  = 12,97. – MS (CI):  $m/e$   $\text{M}^+$  = 517 ( $\text{M}^+ + 1$ , 0), 461 (19), 419 (22), 403 (52), 387 (59), 335 (60), 318 (18), 303 (59), 259 (53), 233 (91), 188 (100).

#### *Z-1,1,3,3-Tetrachlor-2,4-dineopentyl-2,4-diphenyl-1,3-disilacyclobutan (Z-4)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 0,69 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,12–1,95 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7,06–7,29 (m, 10H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 29,92 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33,43 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 49,57 ( $\underline{\text{CH}}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 53,64 ( $\text{SiCSi}$ ), 126,09–133,33 (Ph- $\underline{\text{CH}}$ ), 134,96 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  =

Tab. I. Umsetzungen von 1,1,1-Trichlor-2-phenyl-1-silaprop-2-en (**1**) mit LiBu<sup>t</sup> und in Anwesenheit von Abfangreagentien.

Edukt <b>1</b> [g/mmol]	LiBu <sup>t</sup> [ml/mmol]	Abfangreagenz [g/mmol]	Produkte	Siedepunkt [°C/10 <sup>-2</sup> mbar]	Ausbeute [g/mmol/%]
3,77/15,87	10,34/17,58	Me <sub>3</sub> SiOMe 2,48/23,80	<b>3</b>	143	2,23/6,30/40
3,43/14,45	9,35/15,90	NEt <sub>3</sub> * 4,62/45,35	<b>4</b>	175	1,57/3,03/42
2,74/11,53	6,78/11,53	1,3-Butadien 1,87/34,60	<b>5, 6</b>	140	2,33/7,44/65
4,10/17,26	10,15/17,26	2-Methyl-1,3-butadien 3,53/51,77	<b>7, 8</b>	135	2,57/7,85/45
1,75/7,37	4,33/7,37	2,3-Dimethyl-1,3-butadien 18,16/22,10	<b>9, 10</b>	141	0,98/2,87/39
4,92/20,71	13,40/22,78	1,3-Cyclohexadien 3,32/41,42	<b>11, 12, 13</b>	194	1,72/5,07/24
4,24/17,85	11,55/19,63	Styrol 3,72/35,69	<b>14, 15, 16</b>	188	1,49/4,10/23
3,92/16,50	10,67/18,15	2-Norbornen 3,11/33,00	<b>17, 18</b>	175	1,37/3,88/24
3,89/16,37	10,59/18,01	Quadricyclan 3,02/32,75	<b>19</b>	186	0,74/2,11/13
1,63/6,86	4,04/6,87	2,5-Norbornadien 1,39/13,72	<b>19, 20, 21</b>	181	0,61/1,74/25

\* NEt<sub>3</sub> unterstützt als Lewis-Base die Cyclodimerisierung.

11,56. – MS (CI): *m/e* M<sup>+</sup> = 517 (M<sup>+</sup>+1, 0), 461 (13), 419 (20), 403 (87), 387 (100), 318 (21), 303 (15), 233 (26), 188 (17).

**E/Z-4:***C*<sub>24</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (518,50)

Ber. C 55,60 H 6,22 Cl 27,35 Si 10,83%,  
Gef. C 55,97 H 6,03 Cl 0,0 Si 10,51%.

1,1-Dichlor-6-neopentyl-6-phenyl-1-sila-3-cyclohexen (**5**)

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,93 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,95–2,20 (m, 6H, aliphatische CH<sub>2</sub>), 5,34–5,55 (m, 2H, C<sup>3</sup>H, C<sup>4</sup>H), 7,36–7,48 (m, 5H, Ph) [28]. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 21,46 (C<sup>2</sup>), 29,32 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29,81 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,10 (C<sup>6</sup>), 40,99 (C<sup>5</sup>), 47,50 (CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 124,38 (C<sup>4</sup>), 127,41, 127,78, 128,66 (Ph–CH), 129,35 (C<sup>3</sup>), 139,96 (Ph–C<sub>q</sub>). – <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 28,65. – MS (CI): *m/e* M<sup>+</sup> = 313 (M<sup>+</sup>+1, 50), 277 (34), 255 (100), 199 (86).

5,5-Dichlor-8,8-dimethyl-6-phenyl-5-silanona-1,6-dien (**6**)

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,95 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,95–2,20 (m, 4H, aliphatische CH<sub>2</sub>), 5,37, 5,52 (AB, 2H, J = 6,57 Hz, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>), 6,19–6,27 (m, 2H, C<sup>2</sup>H, C<sup>7</sup>H), 7,41 (m, 5H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 25,50 (C<sup>4</sup>), 29,32 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,06 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 47,38 (C<sup>3</sup>), 121,93 (C<sup>2</sup>), 127,23, 127,69, 128,54 (Ph–CH),

131,36 (C<sup>7</sup>), 133,46 (C<sup>1</sup>), 140,21 (Ph–C<sub>q</sub>), 145,65 (C<sup>6</sup>). – <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 11,75. – MS (CI): *m/e* M<sup>+</sup> = 313 (M<sup>+</sup>+1, 47), 277 (48), 243 (50), 207 (64).

**5/6:***C*<sub>16</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>Si (313,34)

Ber. C 61,33 H 7,08 Cl 22,63 Si 8,96%,  
Gef. C 61,45 H 6,91 Cl 22,99 Si 9,10%.

1,1-Dichlor-3-methyl-6-neopentyl-6-phenyl-1-sila-3-cyclohexen (**7**)

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,54 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,40 (m, 2H, C<sup>7</sup>H<sub>2</sub>), 1,51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,73 (d, 1H, C<sup>2</sup>H, J = 14,7 Hz), 2,93 (d, 1H, C<sup>2</sup>H, J = 15,1 Hz), 2,80 (AB, 2H, C<sup>5</sup>H, J = 14,3 Hz), 5,36 (s, 1H, C<sup>4</sup>H), 7,05 (m, 5H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 22,38 (C<sup>2</sup>), 27,37 (CH<sub>3</sub>), 32,22 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32,92 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33,89 (C<sup>5</sup>), 36,29 (C<sup>6</sup>), 43,35 (CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 122,40 (C<sup>4</sup>), 125,64, 127,79, 127,87 (Ph–CH), 130,92 (Ph–C<sub>q</sub>), 140,71 (C<sup>3</sup>). – <sup>29</sup>Si-NMR: δ = 23,49.

5,5-Dichlor-3-methylen-8,8-dimethyl-6-phenyl-5-sila-1-nonen (**8**)

<sup>1</sup>H-NMR: Wegen des geringen Anteils am Isomerenmisch wurden die Protonenresonanzsignale von **8** nicht zugeordnet. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 16,33 (C<sup>4</sup>), 18,63 (C<sup>6</sup>), 29,30 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29,35 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42,28 (CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 112,49 (C<sup>9</sup>), 113,10 (C<sup>1</sup>), 127,27, 127,65, 128,52 (Ph–CH),

133,63 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ), 142,74 ( $\text{C}^3$ ), 145,34 ( $\text{C}^2$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 12,39$ . – **7/8**: MS (CI):  $m/e$   $\text{M}^+ = 327$  ( $\text{M}^+ + 1$ , 41), 291 (55), 269 (10), 257 (22), 207 (69), 129 (20).

**7/8:**

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Si}$  (327,37)

Ber. C 62,37 H 7,39 Cl 21,66 Si 8,58%,  
Gef. C 62,68 H 7,49 Cl 22,01 Si 8,67%.

*1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-6-neopentyl-6-phenyl-5-sila-3-cyclohexen (9)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0,81$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,75 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,64 (AB, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $J = 19,5$  Hz), 2,19 (AB, 2H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ,  $J = 14,7$  Hz), 3,03 (AB, 2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ,  $J = 14,7$  Hz), 7,32 (m, 5H, Ph). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 21,50$  ( $\text{CH}_3$ ), 23,17 ( $\text{C}^2$ ), 23,51 ( $\text{CH}_3$ ), 32,32 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 32,93 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 37,91 ( $\text{C}^6$ ), 41,22 ( $\text{C}^5$ ), 43,95 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 123,24 ( $\text{C}^3$ ), 125,65, 127,83, 127,96 (Ph- $\underline{\text{CH}}$ ), 136,69 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ), 140,84 ( $\text{C}^4$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 23,51$ . – MS (CI):  $m/e$   $\text{M}^+ = 341$  ( $\text{M}^+ + 1$ , 84), 305 (97), 283 (100), 249 (51), 145 (78).

*5,5-Dichlor-3-methylen-2,8,8-trimethyl-6-phenyl-5-sila-1-nonen (10)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0,96$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 5,07 (s, 1H,  $\text{SiCHPh}$ ), 7,21–7,45 (m, 5H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 20,64$  ( $\text{C}^6$ ), 28,70 ( $\text{C}^4$ ), 29,69 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 32,00 ( $\text{CH}_3$ ), 32,49 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 34,51 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 111,56 ( $\text{C}^1$ ), 126,61, 127,91, 128,13 (Ph- $\underline{\text{CH}}$ ), 143,61 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ), 150,00 ( $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 17,05$ . – **9/10**: MS (CI):  $m/e$   $\text{M}^+ = 341$  ( $\text{M}^+ + 1$ , 41), 305 (46), 283 (100), 249 (17), 207 (16), 177 (35), 145 (12).

**9/10:**

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Si}$  (341,40)

Ber. C 63,33 H 7,68 Cl 20,77 Si 8,23%,  
Gef. C 63,69 H 7,80 Cl 21,01 Si 8,23%.

*Z-7,7-Dichlor-8-neopentyl-8-phenyl-7-silabicyclo[4.2.0]oct-2-en (Z-11)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0,55$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,02–7,40 (m, 5H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 20,03$  ( $\text{C}^5$ ), 23,73 ( $\text{C}^4$ ), 31,85 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 34,16 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 36,16 ( $\text{C}^6$ ), 37,00 ( $\text{C}^1$ ), 48,63 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 62,13 ( $\text{C}^8$ ), 125–131 (Ph- $\underline{\text{CH}}$  und  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ), 142,56 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 18,00$ .

*E-7,7-Dichlor-8-neopentyl-8-phenyl-7-silabicyclo[4.2.0]oct-2-en (E-11)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0,56$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,02–7,40 (m, 5H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 18,88$  ( $\text{C}^5$ ),

22,95 ( $\text{C}^4$ ), 30,77 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 31,71 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 35,18 ( $\text{C}^6$ ), 37,45 ( $\text{C}^1$ ), 47,05 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 58,54 ( $\text{C}^8$ ), 125–131 (Ph- $\underline{\text{CH}}$  und  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ), 144,08 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 15,00$ . – **E/Z-11**: MS (CI):  $m/e$   $\text{M}^+ = 338$  ( $\text{M}^+ + 1$ , 49), 323 (8), 303 (28), 284 (39), 281 (54), 260 (18), 247 (20), 223 (12), 203 (5), 169 (7), 145 (12), 129 (8), 57 (100) [29].

*endo-2,2-Dichlor-3-neopentyl-3-phenyl-2-silabicyclo[2.2.2]oct-5-en (endo-12)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0,51$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,02–7,40 (m, 5H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 18,68$  ( $\text{C}^7$ ), 23,73 ( $\text{C}^8$ ), 29,33 ( $\text{C}^1$ ), 30,74 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 32,62 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 42,15 ( $\text{C}^3$ ), 42,98 ( $\text{C}^4$ ), 51,24 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 125–131 (Ph- $\underline{\text{CH}}$  und  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$ ), 140,64 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 27,39$ .

*exo-2,2-Dichlor-3-neopentyl-3-phenyl-2-silabicyclo[2.2.2]oct-5-en (exo-12)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0,53$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,02–7,40 (m, 5H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 24,21$  ( $\text{C}^7$ ), 21,72 ( $\text{C}^8$ ), 29,64 ( $\text{C}^1$ ), 31,50 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 34,09 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 45,46 ( $\text{C}^3$ ), 42,98 ( $\text{C}^4$ ), 52,42 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 125–131 (Ph- $\underline{\text{CH}}$  und  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$ ), 140,98 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 28,45$ . – **endo/exo-12**: MS (CI):  $m/e$   $\text{M}^+ = 338$  ( $\text{M}^+ + 1$ , 36), 323 (5), 303 (13), 284 (32), 281 (48), 260 (31), 247 (20), 223 (19), 203 (7), 169 (9), 145 (27), 129 (8), 115 (18), 57 (100) [29].

*3-(1',1'-Dichlor-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1'-sila-E-2'-pentenyl)-cyclohexen (13)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7,41$  (d, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ,  $J = 14,7$  Hz), 7,02–7,40 (m, 5H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 20,60$  ( $\text{C}^4$ ), 24,70 ( $\text{C}^5$ ), 25,62 ( $\text{C}^6$ ), 25,97 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 26,74 ( $\text{C}^3$ ), 27,52 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 125–131 (Ph- $\underline{\text{CH}}$  und  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^2$ ), 138,34 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ), 140,28 ( $\text{C}^{2'}$ ), 157,33 ( $\text{C}^{3'}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 12,34$ . – MS (CI):  $m/e$   $\text{M}^+ = 338$  ( $\text{M}^+ + 1$ , 92), 323 (11), 303 (15), 284 (73), 281 (100), 268 (18), 240 (31), 203 (10), 183 (20), 169 (23), 155 (38), 141 (26), 128 (21), 115 (29), 57 (76) [29].

**E/Z-11, endo/exo-12, 13:**

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Si}$  (339,38)

Ber. C 63,70 H 7,13 Cl 20,89 Si 8,28%,  
Gef. C 63,43 H 7,01 Cl 21,03 Si 8,15%.

*E-1,1-Dichlor-2-neopentyl-2,3-diphenyl-1-silacyclobutan (E-14)*

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0,82$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,03–7,51 (m, 10H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 28,60$  ( $\text{C}^4$ ), 31,04 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 31,81 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ), 49,02 ( $\text{C}^3$ ), 49,27 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 64,56 ( $\text{C}^2$ ), 125–132 (Ph- $\underline{\text{CH}}$ ), 137,79, 139,07 (Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:



$\delta = 12,46$ . – MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 363$  ( $M^+ + 1$ , 81), 306 (14), 285 (35), 269 (27), 249 (77), 203 (100), 145 (22), 121 (16), 105 (33).

**Z-1,1-Dichlor-2-neopentyl-2,3-diphenyl-1-silacyclobutan (Z-14)**

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0,66$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,03–7,51 (m, 5 H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 23,23$  ( $\text{C}^4$ ), 30,95 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 31,81 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 44,00 ( $\text{C}^3$ ), 46,84 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 61,67 ( $\text{C}^2$ ), 125–132 (Ph– $\underline{\text{CH}}$ ), 140,02, 141,66 (Ph– $\underline{\text{C}_q}$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 15,02$ . – MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 363$  ( $M^+ + 1$ , 43), 307 (17), 259 (17), 245 (22), 229 (15), 205 (39), 145 (7), 121 (58), 105 (100).

**2,2-Dichlor-1-neopentyl-1-phenyl-2-sila-1,2,3,5-tetrahydronaphthalin (15)**

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1,11$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,03–7,51 (m, 4 H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}$ ,  $\text{C}^7\text{H}$ ,  $\text{C}^8\text{H}$ ) [28]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 23,23$  ( $\text{C}^3$ ), 29,94 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 31,29 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 31,56 ( $\text{C}^4$ ), 32,26 ( $\text{C}^1$ ), 35,30 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 125,07–130,27 (Ph– $\underline{\text{CH}}$ ), 142,15, 143,10 ( $\text{C}^{4a}$ ,  $\text{C}^{8a}$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 29,08$ .

**2,2-Dichlor-1-neopentyl-1-phenyl-2-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (16)**

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1,10$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,03–7,51 (m, 4 H,  $\text{C}^5\text{H}$ ,  $\text{C}^6\text{H}$ ,  $\text{C}^7\text{H}$ ,  $\text{C}^8\text{H}$ ) [28]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22,83$  ( $\text{C}^3$ ), 29,43 ( $\text{C}^4$ ), 29,84 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 31,29 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 32,26 ( $\text{C}^1$ ), 39,70 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 125,07–130,27 ( $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$ ,  $\text{C}^7$ ,  $\text{C}^8$ ), 142,45, 144,93 ( $\text{C}^{4a}$ ,  $\text{C}^{8a}$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 28,89$ . – **16/15**: MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 363$  ( $M^+ + 1$ , 82), 327 (14), 306 (14), 292 (15), 285 (35), 269 (27), 249 (77), 233 (17), 215 (38), 203 (100), 191 (30), 159 (40), 129 (60), 117 (43), 115 (38), 105 (33).

**E/Z-14, 15, 16:**

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Si}$  (363,40)

Ber. C 66,10 H 6,66 Cl 19,51 Si 7,73%,  
Gef. C 65,91 H 6,62 Cl 19,63 Si 7,67%.

**exo-E-3,3-Dichlor-4-neopentyl-4-phenyl-3-silatricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]-nonan (exo-E-17)**

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0,52$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,03–7,31 (m, 5 H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 28,57$  ( $\text{C}^8$ ), 30,91 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 31,13 ( $\text{C}^7$ ), 31,45 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 36,02 ( $\text{C}^9$ ), 36,65 ( $\text{C}^2$ ), 39,59 ( $\text{C}^5$ ), 46,00 ( $\text{C}^1$ ), 53,58 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 55,58 ( $\text{C}^6$ ), 59,69 ( $\text{C}^4$ ), 126–131 (Ph– $\underline{\text{CH}}$ ), 139,89 (Ph– $\underline{\text{C}_q}$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 24,23$ . – MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 353$  ( $M^+ + 1$ , 94), 317 (29), 295 (62), 259 (17), 159 (60).

**exo-Z-3,3-Dichlor-4-neopentyl-4-phenyl-3-silatricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]-nonan (exo-Z-17)**

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0,52$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,03–7,31 (m, 5 H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 29,96$  ( $\text{C}^8$ ), 30,91 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 31,28 ( $\text{C}^7$ ), 31,35 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 37,91 ( $\text{C}^9$ ), 36,25 ( $\text{C}^2$ ), 38,00 ( $\text{C}^5$ ), 47,67 ( $\text{C}^1$ ), 44,48 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 54,79 ( $\text{C}^6$ ), 58,76 ( $\text{C}^4$ ), 126–131 (Ph– $\underline{\text{CH}}$ ), 144,93 (Ph– $\underline{\text{C}_q}$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 18,62$ . – MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 353$  ( $M^+ + 1$ , 67), 317 (38), 295 (46), 259 (22), 159 (100).

**2-(1',1'-Dichlor-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1'-sila-pent-2'-enyl)-bicyclo[2.2.1]-heptan (18)**

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0,54$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7,02–7,31 (m, 5 H, Ph), 7,35 (s, 1 H,  $=\text{CHBu}^t$ ) [28]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 27,94$  ( $\text{C}^3$ ), 29,39 ( $\text{C}^6$ ), 30,91 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 31,45 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 32,06 ( $\text{C}^5$ ), 35,95 ( $\text{C}^7$ ), 37,09 ( $\text{C}^2$ ), 47,57 ( $\text{C}^1$ ), 52,39 ( $\text{C}^4$ ), 126–131 (Ph– $\underline{\text{CH}}$ ), 139,75 (Ph– $\underline{\text{C}_q}$ ), 152,55 ( $\text{C}^2$ ), 165,23 ( $\text{C}^3$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 18,11$ . – MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 353$  ( $M^+ + 1$ , 17), 317 (100), 295 (28), 159 (73).

**exo-E/Z-17, 18:**

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Si}$  (363,40)

Ber. C 64,57 H 7,42 Cl 20,06 Si 7,95%,  
Gef. C 64,44 H 7,37 Cl 19,95 Si 7,69%.

**exo-E-7,7-Dichlor-8-neopentyl-8-phenyl-7-silatricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]-non-3-en (exo-E-19)**

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1,16$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,33–1,49 (m, 2 H,  $\underline{\text{CH}_2\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,57–4,05 (m, aliphatische CH und  $\text{CH}_2$ ), 6,48–6,77 (m, 2 H,  $\text{C}^3\text{H}$  und  $\text{C}^4\text{H}$ ), 7,99–7,61 (m, 5 H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 29,94$  ( $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 31,65 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 42,42 ( $\text{C}^9$ ), 42,86 ( $\text{C}^1$ ), 42,97 ( $\text{C}^2$ ), 44,22 ( $\text{C}^6$ ), 45,86 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 48,72 ( $\text{C}^5$ ), 51,40 ( $\text{C}^4$ ), 125,69–128,86 (Ph– $\underline{\text{CH}}$ ), 140,65 (Ph– $\underline{\text{C}_q}$ ), 134,18, 139,47 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 26,27$ . – MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 351$  ( $M^+ + 1$ , 12), 317 (18), 295 (38), 259 (17), 159 (100), 145 (48), 117 (56); (Synthese aus Quadricyclan).

**exo-Z-7,7-Dichlor-8-neopentyl-8-phenyl-7-silatricyclo[4.2.0.1<sup>2,5</sup>]-non-3-en (exo-Z-19)**

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1,20$  (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,33–1,49 (m, 2 H,  $\underline{\text{CH}_2\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,57–4,05 (m, aliphatische CH und  $\text{CH}_2$ ), 6,48–6,77 (m, 2 H,  $\text{C}^7\text{H}$  und  $\text{C}^8\text{H}$ ), 7,99–7,61 (m, 5 H, Ph) [28]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 29,77$  ( $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 31,17 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 38,72 ( $\text{C}^9$ ), 41,74 ( $\text{C}^1$ ), 42,92 ( $\text{C}^2$ ), 44,28 ( $\text{C}^6$ ), 44,69 ( $\text{C}^4$ ), 45,39 ( $\underline{\text{CH}_2\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 51,52 ( $\text{C}^5$ ), 125,69–128,86 (Ph– $\underline{\text{CH}}$ ), 140,08 (Ph– $\underline{\text{C}_q}$ ), 134,13, 141,24 ( $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ ). –  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 25,18$ . – **exo-E/Z-19**: MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 351$  ( $M^+ + 1$ , 94), 286 (62), 228 (41), 129 (100), 115 (44); (Synthese aus 2,5-Norbornadien) [29]. –



**exo-E/Z-19:** MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 351$  ( $M^+ + 1$ , 13), 317 (22), 295 (40), 259 (16), 159 (19), 145 (51), 117 (14); (Synthese aus Quadricyclan).

**exo-E/Z-19:**

$C_{19}H_{24}Cl_2Si$  (351,39)

Ber. C 64,95 H 6,88 Cl 20,18 Si 7,99%,  
Gef. C 64,66 H 6,81 Cl 0,0 Si 7,73%.

(Synthese aus Quadricyclan).

*endo-3,3-Dichlor-4-neopentyl-4-phenyl-3-silatetracyclo[6.1.0<sup>1.5</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>6.8</sup>]-nonan (endo-20)*

$^1H$ -NMR:  $\delta = 1,49$  (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1,33–1,49 (m, 2H,  $\underline{CH_2}C(CH_3)_3$ ), 1,57–4,05 (m, aliphatische CH und  $CH_2$ ), 7,99–7,61 (m, 5H, Ph) [28]. –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 11,85$ , 13,38, 13,99 ( $C^5$ ,  $C^6$ ,  $C^7$ ), 30,25 ( $C(\underline{CH_3})_3$ ), 31,93 ( $\underline{C}(\underline{CH_3})_3$ ), 32,07 ( $C^2$ ), 33,69 ( $C^1$ ), 34,39 ( $C^5$ ), 41,98 ( $C^4$ ), 44,41 ( $C^9$ ), 48,23 ( $\underline{CH_2}C(CH_3)_3$ ), 125,69–128,86 (Ph– $\underline{CH}$ ), 139,95 (Ph– $\underline{C_q}$ ). –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = 33,49$ .

*exo-3,3-Dichlor-4-neopentyl-4-phenyl-3-silatetracyclo[6.1.0<sup>1.5</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>6.8</sup>]-nonan (exo-20)*

$^1H$ -NMR:  $\delta = 1,49$  (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1,33–1,49 (m, 2H,  $\underline{CH_2}C(CH_3)_3$ ), 1,57–4,05 (m, aliphatische CH und  $CH_2$ ), 7,99–7,61 (m, 5H, Ph) [28]. –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 11,85$ , 13,38, 13,99 ( $C^5$ ,  $C^6$ ,  $C^7$ ), 30,01 ( $C(\underline{CH_3})_3$ ), 31,23 ( $C^2$ ), 31,74 ( $\underline{C}(\underline{CH_3})_3$ ), 32,84 ( $C^1$ ), 34,39 ( $C^5$ ), 41,98 ( $C^4$ ), 44,41 ( $C^9$ ), 46,05

( $\underline{CH_2}C(CH_3)_3$ ), 125,69–128,86 (Ph– $\underline{CH}$ ), 138,57 (Ph– $\underline{C_q}$ ). –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = 33,37$ .

*5-(1',1'-Dichlor-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1'-sila-2'-pentenyl)bicyclo[2.2.1]-hept-2-en (21)*

$^1H$ -NMR:  $\delta = 1,33$  (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1,57–4,05 (m, aliphatische CH und  $CH_2$ ), 6,48–6,77 (m, 2H,  $C^2H$ ,  $C^3H$  und  $C^3'H$ ), 7,99–7,61 (m, 5H, Ph) [28]. –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 26,33$  ( $C^6$ ), 30,48 ( $C(\underline{CH_3})_3$ ), 32,00 ( $\underline{C}(\underline{CH_3})_3$ ), 32,67 ( $C^5$ ), 33,95 ( $C^7$ ), 41,98 ( $C^1$ ), 49,48 ( $C^4$ ), 125,69–128,86 (Ph– $\underline{CH}$ ), 133,05 ( $C^3'$ ), 136,44 ( $C^3$ ), 141,06 ( $C^2$ ), 141,69 (Ph– $\underline{C_q}$ ), 144,66 ( $C^2'$ ). –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = 15,46$ . – MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 351$  ( $M^+ + 1$ , 41), 315 (100), 293 (82), 286 (8), 228 (17), 216 (23), 129 (48), 115 (49) [29]. – **exo-E/Z-19, endo/exo-20, 21:** MS (CI):  $m/e$   $M^+ = 351$  ( $M^+ + 1$ , 55), 315 (71), 284 (100), 286 (80), 228 (14), 129 (13), 115 (6); (Synthese aus 2,5-Norbornadien).

**exo-E/Z-19, endo/exo-20, 21:**

$C_{19}H_{24}Cl_2Si$  (351,39)

Ber. C 64,95 H 6,88 Cl 20,18 Si 7,99%,  
Gef. C 64,89 H 6,93 Cl 0,0 Si 7,56%.

(Synthese aus 2,5-Norbornadien).

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Dow Corning Ltd. (Barry/Midland).

- [1] XXVI. Mitteilung: N. Sewald, W. Ziche, A. Wolff, N. Auner, *Organometallics* **12**, 4123 (1993).
- [2] Übersicht: R. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85**, 419 (1985).
- [3] a) Zu Cycloadditionsstudien mit Silaethenen siehe: N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **273**, 141 (1984). Weiterführende Publikationen befinden sich in Vorbereitung; N. Wiberg, persönl. Mitteilung; X<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry, Poznan, Polen, August 1993;  
b) A. G. Brook, W. J. Chatterton, R. Kumarathasan, *Organometallics* **12**, 3666 (1993); weitere Literatur wird dort zitiert.
- [4] a) N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **103**, 425 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 444 (1991);  
b) N. Auner, C. Seidenschwarz, N. Sewald, *Organometallics* **11**, 1137 (1992).
- [5] W. Ziche, C. Seidenschwarz, N. Auner, E. Herdtweck, N. Sewald, *Angew. Chem.* **106**, 93 (1994); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 77 (1994).
- [6] W. Ziche, V. Popkova, C. Seidenschwarz, N. Auner, N. Sewald, *Organometallics*, eingereicht.
- [7] N. Auner, Z. Anorg. Allg. Chem. **558**, 55 (1988).
- [8] N. Auner, *J. Organomet. Chem.* **353**, 275 (1988).
- [9] N. Auner, C. Seidenschwarz, *Z. Naturforsch.* **45b**, 909 (1990).
- [10] a) N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **103**, 1172 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1151 (1991);  
b) N. Auner, C.-R. Heikenwälder, C. Wagner, *Organometallics* **12**, 4135 (1993).
- [11] N. Auner, A. Wolff, *Chem. Ber.* **126**, 575 (1993).
- [12] N. Auner, A. W. Weingartner, G. Bertrand, *Chem. Ber.* **126**, 581 (1993).
- [13] W. Ziche, N. Auner, J. Behm, *Organometallics* **11**, 2494 (1992).
- [14] H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Brauche, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatig, *Angew. Chem.* **103**, 1546 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1479 (1991); K. A. Nguyen, M. S. Gordon, G.-T. Wang, J. B. Lambert, *Organometallics* **10**, 2798 (1991).
- [15] Zur detaillierten Beschreibung des silaethenbildenden Reaktionswegs s. Lit. [1] und [12].
- [16] N. Auner, R. Gleixner, *J. Organomet. Chem.* **393**, 33 (1990).
- [17] a) P. R. Jones, T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2013 (1977);  
b) P. R. Jones, T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8447 (1977).
- [18] N. Auner, W. Ziche, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **426**, 1 (1992).
- [19] Eine zusätzliche NMR-spektroskopische Absicherung der Isomerenzuordnung ergibt sich durch einen Spektrenvergleich mit authentischen Proben aus entsprechenden Umsetzungen mit  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ . Diese Produkte wurden durch zweidimensionale  $^1\text{H}$ -H- und  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -korrelierte NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Datensätze einzelnen Stereoisomeren zugeordnet; siehe auch Lit. [1, 4, 6].
- [20] Diese können in günstigen Fällen durch Addition an polare Fängerreagenzien abgefangen werden [21]; in einem Fall konnte die Existenz eines derartigen Intermediates durch Folgereaktionen mit Thiophenol verifiziert werden [13].
- [21] A. Wolff, Dissertation, Technische Universität München (1991).
- [22] L. A. Paquette, M. A. Kesselmayr, H. Künzer, *J. Org. Chem.* **53**, 5183 (1988).
- [23] Zur Nomenklatur der [2+2]-Addukte siehe: W. Ziche, N. Auner, P. Kipprof, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4910 (1992). Nach Röntgenstrukturuntersuchungen an Silaethen/Quadricyclan-Cycloaddukten ist der annelierte SiC-Vierring *exo*-ständig an das Norbornengerüst angebunden; W. Ziche, N. Auner, J. Behm, *Organometallics* **11**, 3805 (1992).
- [24] N. Auner, C.-R. Heikenwälder, W. Ziche, *Chem. Ber.* **126**, 2177 (1993).
- [25] Übersicht: N. Auner, „Neopentylsilenes: Laboratory Curiosities or Useful Building Blocks for the Synthesis of Silaheterocycles?“, in N. Auner, J. Weis (eds): *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, S. 103, Verlag Chemie, Weinheim (1993).
- [26] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).
- [27] R. Janoschek, persönliche Mitteilung; detaillierte Berechnungen werden derzeit durchgeführt. Darüber wird an anderer Stelle berichtet.
- [28] Wegen der Komplexität der Signalgruppen ist eine exakte Zuordnung zu den Verschiebungswerten definierter Protonen nicht möglich.
- [29] Diese Massenspektren wurden mit einem Gerät der Firma Varian aufgenommen: Saturn 3-System II, Säule: 30 m×0,25 mm DB-5 MS.