

Chem. Ber. 119, 1455–1466 (1986)

Auf dem Wege zu einem stabilen Silaethen >Si=C< : Sterisch überladene Trisilylmethane $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ (X, Y = H, Hal, Li)¹⁾

Nils Wiberg* und Gerhard Wagner

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. Oktober 1985

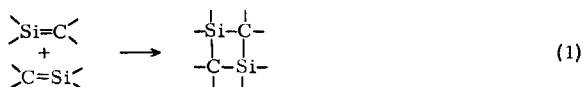
Sterisch überladene Trisilylmethane $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ (X = H, Me, F, Br; Y = H, Br, Li) (3–12) sind über $t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (7) (aus $t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ und $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$) zugänglich. Die Verbindungen zeichnen sich durch gehinderte Rotation um die wiedergegebene Si–C-Einfachbindung aus. $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (10) lagert sich beim gelinden Erwärmen in die Verbindung $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu})$ (14) um, die ihrerseits bei 100°C in LiF und das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu})$ (16) zerfällt, das in Abwesenheit eines Reaktanden in ein Gemisch von Folgeprodukten und in Anwesenheit von 1,3-Butadien in das Diels-Alder-Addukt 19 übergeht.

On the Way to a Stable Silaethene >Si=C< :

Sterically Overloaded Trisilylmethanes $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ (X, Y = H, Hal, Li)¹⁾

Sterically overloaded trisilylmethanes $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ (X = H, Me, F, Br; Y = H, Br, Li) (3–12) are accessible via $t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (7) (from $t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ and $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$). The compounds are characterized by hindered rotation about the Si–C single bond shown. On gentle heating, $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (10) rearranges into the compound $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu})$ (14), which in turn decomposes at 100°C into LiF and the silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu})$ (16). The latter, in the absence of a reactant, furnishes a mixture of secondary products and, in the presence of 1,3-butadiene, reacts to yield the Diels-Alder adduct 19.

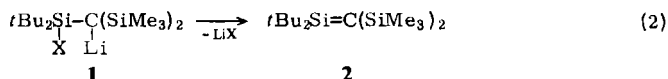
Im Unterschied zu den bei Raumtemperatur und darüber hinsichtlich einer Polymerisation kinetisch stabilen Ethenen >C=C< sind Silaethene >Si=C< bei Raumtemperatur und darunter instabil: sie bilden sich aus geeigneten Vorstufen nur als kurzlebige Zwischenprodukte, die sich in der Regel rasch durch Dimerisierung gemäß (1) stabilisieren²⁾.



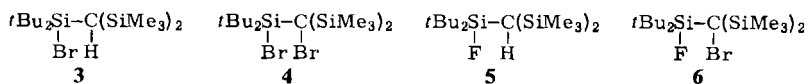
Mit der Dimerisierung erhöht sich die Koordinationszahl der ungesättigten Atome Silicium und Kohlenstoff um jeweils eine Einheit. Zunehmende Raumerfüllung der Substituenten an den ungesättigten Zentren sollte infolgedessen die

kinetische Stabilität der Silaethene steigern. In gleicher Richtung sinkt dann naturgemäß die allgemeine Reaktivität der ungesättigten Systeme — allerdings weniger stark, sofern es sich nicht um zu sperrige Silaethen-Reaktanden handelt. Beabsichtigt man also, ein bei Normalbedingungen kinetisch stabiles Silaethen zu erzeugen, das noch die für instabile Silaethene typischen Reaktionen eingeht²⁾, so darf die sterische Behinderung der Si=C-Doppelbindung nicht zu weit getrieben werden.

Als Silaethen-Zielverbindung wählten wir das System **2**, nachdem eingehende Studien am Kalottenmodell für die Möglichkeit einer gewissen Dimerisierungsstabilität von **2** sprachen. **2** leitet sich vom wohl erforschten²⁾, selbst bei -100°C noch rasch dimerisierenden Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Ersatz zweier Methyl- durch *tert*-Butylgruppen ab. Wir planten, **2** nach der „Salzeliminierungsmethode“²⁾ zu erzeugen, was die Synthese von Verbindungen des Typs **1** (X = Halogen) erforderte.

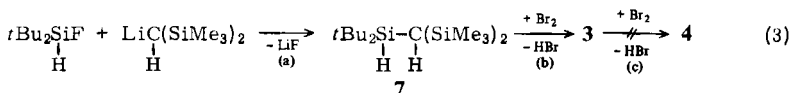


Als Vorstufen von **1** wurden die Verbindungen **3–6** in Betracht gezogen, die wie in ähnlich gelagerten Fällen²⁾ durch Einwirkung von lithiumorganischen Verbindungen leicht in **1** umwandelbar sein sollten (H/Li- bzw. Br/Li-Austausch).



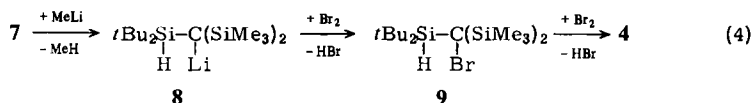
Darstellung von Verbindungen $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$

Die Darstellung der sterisch überladenen Verbindungen **3–6** erfolgt mit Vorteil über das Trisilylmethan **7**. Dieses bildet sich quantitativ beim Erhitzen eines Gemischs der Verbindungen $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ³⁾ und $t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ ⁴⁾ auf 130°C (**3a**).

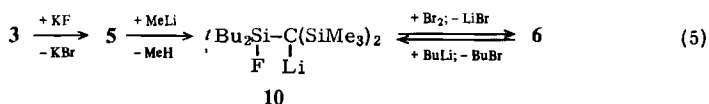


Brom führt **7** in CCl_4 bei 0°C rasch und quantitativ in die Monobromverbindung **3** über (**3b**), die sich jedoch — selbst unter verschärften Bedingungen (Einwirkung von Brom in siedendem CCl_4 , Bestrahlung) — nicht zur Dibromverbindung **4** weiterbromieren läßt (**3c**).

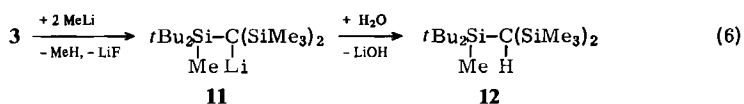
Letzterer Befund ist überraschend, weil die mit dem Trisilylmethan **3** verwandte Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ unter gleichen Bedingungen glatt in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}$ umgewandelt wird^{3,5)}. **4** ist aber über das Li-Derivat **8** zugänglich, das sich aus **7** bei Einwirkung von MeLi in Tetrahydrofuran in Form eines Tetrahydrofuran-Addukts bildet und von Brom über die Monobromverbindung **9** in die Dibromverbindung **4** übergeführt wird.



Die Fluorverbindung **5** entsteht durch Fluoridierung von **3** mit Kaliumfluorid in Benzol (Anwesenheit von 18-Krone-6 erforderlich). Sie läßt sich mit MeLi in Tetrahydrofuran in ein Tetrahydrofuran-Addukt von **10** überführen. Letztere Verbindung geht dann bei Einwirkung von Brom in Diethylether in die Bromfluorverbindung **6** über, die sich ihrerseits mit BuLi in Diethylether leicht in ein Diethylether-Addukt von **10** zurückverwandeln läßt.



Anders als die Fluorverbindungen **5** und **6** lassen sich die Bromverbindungen **3** und **4** entgegen der Erwartung mit MeLi nicht in Lithiumverbindungen des Typs **1** umwandeln. Zwar reagiert **3** in Tetrahydrofuran in der erwarteten Weise, doch ist der H/Li-Austausch mit einem Br/Me-Austausch verbunden, so daß letztendlich die Lithiumverbindung **11** entsteht, die sich ihrerseits mit Wasser leicht in **12** umwandeln läßt.



Die Bildung von **11** erfolgt auf dem Wege über $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ und nicht auf dem ebenfalls denkbaren Wege über **12**; ansonsten sollte – da **12** von MeLi langsamer als **3** in **11** übergeführt wird – **12** als isolierbares Zwischenprodukt entstehen, was nicht der Fall ist (bezüglich weiterer Einzelheiten zum Reaktionsablauf siehe weiter unten).

Auch **4** setzt sich in Diethylether mit lithiumorganischen Verbindungen um. Offensichtlich bildet sich jedoch nicht **1** (X = Br), sondern ein Gemisch anderer Produkte, unter denen die Verbindung **3** (radikalische Bildung?) identifiziert werden konnte.

Charakterisierung der Verbindungen $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$

Einige charakteristische Kenndaten der Trisilylmethane **3–12** sind in Tab. 1 wiedergegeben. Sie bilden farblos-kristalline, in organischen Medien gut lösliche Substanzen, die unter Normalbedingungen thermisch und – abgesehen von den Lithiumverbindungen **8, 10, 11** – auch luft- und hydrolysestabil sind.

Die sterische Überladung der Trisilylmethane **3–7, 9, 12** bewirkt eine – ^1H -NMR-spektroskopisch sichtbare – Rotationsbehinderung um die $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ -Bindung. Die Newman-Projektion entlang dieser Bindung läßt die Möglichkeit von *trans*- und *gauche*-Konformeren erkennen (Abb. 1a,b), wobei das

Tab. 1. Kenndaten einiger Verbindungen des Typs $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ (3–12)*)

Nr.	X Konformation	Y	Schmp. [°C] (Scp./Hochvak.)	$t\text{Bu}$	$^1\text{H-NMR}$ ($\delta \pm 0.005$) ^{a)}		CY	MS (70 eV) ^{b)} (%)		
					Me_2Si	Six		M_r^+	$M^+ - \text{Me}$	$M^+ - 99$
7	H (<i>gauche</i>)	H	40 (95–100)	T: 1.013	0.133	3.683	–0.659	302	4.2	25.7
3	Br (<i>trans</i>)	H	156 (≈ 120)	T: 1.098	0.182	–	–0.051	1.4	30.0	100.0
9	H (<i>trans</i>)	Br	(> 70)	E: 1.226	0.280	–	–	380	23.6	59.4
4	Br (<i>trans</i>)	Br	182–184 (> 120)	T: 1.302	0.354	4.072	–	0	95.7	100.0
5	F (<i>gauche</i>)	H	42–49 (80–100)	B ^{el} : 1.010 ($d, J < 1$) 1.091 ($d, J = 2.2$)	0.157 ($d, J = 1.7$) 0.193 ($d, J < 1$)	–	–0.139 ($d, J = 0.4$)	320	16.4	77.6
6	F (<i>trans</i>)	Br	134–136 (> 65)	T ^{el} : 1.205 ($d, J = 1.22$)	0.338 ($d, J = 0.98$)	–	–	398	8.6	37.5
12	Me (<i>trans</i>)	H	118–120 (60–70)	T: 1.005	0.198	0.163	–0.572	316	14.3	40.6
8	H Li	Li	–	E ^{el} : 0.964	–0.046 –0.079	verdeckt	–	2.2	100.0	90.1
10	F Zers. > 55	Li		E ^{el} : 0.969 ($d, J = 0.7$)	–0.053 ($d, J = 0.3$)	–	–	–	–	–
				THF: 0.960 ($d, J = 1.22$)	–0.060 (br.) –0.082 ($d, J = 1.46$)	–	–	–	–	–
11	Me Li	Li		THF: 0.967	–0.031 (br.)	–0.031	–	–	–	–

*¹) Bezüglich Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ vgl. Lit.⁹⁾ – ^a) Lösungsmittel T = Tetrachlormethan, E = Diethylether, B = Benzol; J in Hz. – ^b) M_r = relative Molekülmasse des Hauptisotops; % = relative Häufigkeit des Hauptisotops, bezogen auf den Hauptpeak = 100%. – ^c) ¹⁹F-NMR (Ether, ext. CCl_3F) von 5: $\delta = -157$ (Halbhöhenbreite 10.2 Hz); von 6: $\delta = 124$ (Halbhöhenbreite 10.3 Hz); ^b) Tetrahydrofuran-Addukte; laut ¹H-NMR-Spektrum enthält die Formelmolekül 4 THF-Moleküle ($\delta = 1.93$ und 3.77; jeweils Multiplikts), Li-NMR (Ether, ext. LiCl in D_2O) von 10: $\delta = 0.233$ (Halbhöhenbreite 1 Hz).

trans-Rotamere jeweils ein einziges ^1H -NMR-Signal, das *gauche*-Rotamere jeweils zwei ^1H -NMR-Signale für die beiden tertiären Butyl- und Silylgruppen liefern sollte.

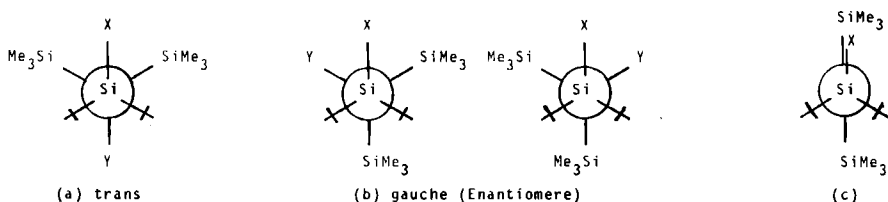


Abb. 1. Konformationen der Trisilylmethane 3–12 in Newman-Projektion

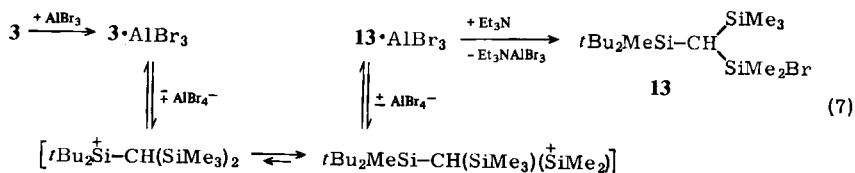
Tatsächlich beobachtet man im Falle der Verbindung 7 (X = Y = H in Abb. 1) jeweils zwei ^1H -NMR-Signale für die $t\text{Bu}$ - und Me_3Si -Gruppen im Flächenverhältnis 1:1 sowie jeweils ein ^1H -NMR-Signal für das SiH- und CH-Proton (vgl. Tab. 1; da letztere Signale Singulets sind, können die Aufspaltungen der $t\text{Bu}$ - und Me_3Si -Signale nicht auf eine Kopplung mit den SiH- und CH-Protonen zurückgehen). Mit steigender Temperatur wandern die ^1H -NMR-Signale sowohl der $t\text{Bu}$ - wie Me_3Si -Gruppen aufeinander zu; bei 100°C beobachtet man jeweils nur noch ein einziges scharfes Signal. Somit spricht das ^1H -NMR-Spektrum von 7 für eine *gauche*-Konformation der Verbindung sowie für eine erhöhte Rotationsbehinderung um die $t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Bindung.

Entsprechende ^1H -NMR-Verhältnisse wie für 7 beobachtet man auch für 5 (X = F; Y = H in Abb. 1), nur daß die ^1H -NMR-Signale der *gauche*-konformierten Verbindung durch ^{19}F -Kopplung zusätzlich in Dubletts aufgespalten sind (vgl. Tab. 1). Anders als 5 und 7 nehmen jedoch 3, 4, 6 und 12 offensichtlich die *trans*-Konformation ein (jeweils nur ein ^1H -NMR-Signal für die $t\text{Bu}$ - und Me_3Si -Gruppen; vgl. Tab. 1).

Die ^1H -NMR-Spektren der Lithiumverbindungen 8 und 10 weisen auf die Anwesenheit von 4 Molekülen Tetrahydrofuran pro Formeleinheit hin. Unter Berücksichtigung der Koordinationszahl 4 für Lithium-Ionen liegen die Verbindungen hiernach in der Form $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ vor (für diese Auffassung spricht auch das ^7Li -NMR-Spektrum von $10 \cdot 4$ THF sowie der Befund, daß sich das ^1H -NMR-Spektrum beim Übergang von $10 \cdot 4$ THF zu $10 \cdot (12\text{-Krone-4})_n$ nicht ändert). Die $t\text{Bu}$ -Gruppen in 8 und 10 liefern jeweils ein einziges ^1H -NMR-Signal, die Me_3Si -Gruppen zwei ^1H -NMR-Signale. Geht man somit davon aus, daß der negativ geladene Kohlenstoff trigonal-planar von drei Silylgruppen umgeben ist (vgl. hierzu das planar gebaute Trisilylamin $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}^{(6)}$), so deuten letztere Ergebnisse auf die in Abb. 1c wiedergegebene Konformation des anionischen Molekülteils.

Die vergleichsweise hohe sterische Beladung des mit Brom verknüpften Siliciums der Verbindung 3 regte zu dem Versuch an, mittels der Lewis-Säure AlBr_3 Bromid aus 3 herauszuspalten, um auf diese Weise ein Silyl-Kation Si^+ zu erzeugen (die Bildung eines „freien“ Silyl-Kations in kondensierter Phase ist noch ein ungelöstes Problem der Siliciumchemie⁷⁾). Tatsächlich entsteht aus 3 und AlBr_3 in Benzol ein Säure-Base-Addukt, das aber —

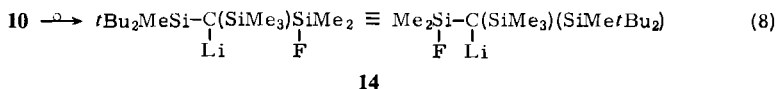
laut ^{27}Al -NMR-Spektrum – kein „freies“ AlBr_4^- , sondern über Brom verbrücktes AlBr_3 enthält. Darüber hinaus spricht das ^1H -NMR-Spektrum dafür, daß im Komplex nicht mehr die ursprüngliche Verbindung **3**, sondern ihr Isomeres **13** vorliegt, das durch Trimethylamin als AlBr_3 -Fänger freigesetzt werden kann. Die Isomerisierung von **3** läßt sich besonders einfach gemäß (7) über eine zwischenzeitliche Bildung des zur Diskussion stehenden Silyl-Kations erklären.



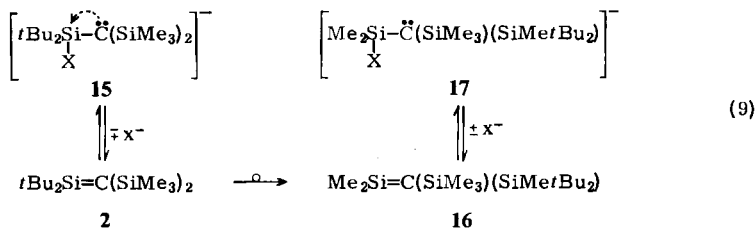
Der Grund für die Isomerisierung dürfte in einer Erniedrigung des sterischen Drucks zu suchen sein.

Thermische Zersetzung von $\text{tBu}_2\text{SiX}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}$)

Etherische Lösungen des Tetrahydrofuran-Addukts von **10** verwandeln sich bei Raumtemperatur im Laufe von Wochen (bei 60°C über Nacht) in Lösungen eines Tetrahydrofuran-Addukts des Isomeren **14**.



Die unter Austausch von Fluor und Methyl im anionischen Teil **15** ($\text{X} = \text{F}$) von **10** 4 THF erfolgende Isomerisierung läßt sich über eine Abdissoziation von Fluorid (Bildung von **2**) mit anschließender Wanderung von Methyl zur tBu_2Si -Gruppierung (Bildung von **16**) und Addition von Fluorid an die nunmehr vorliegende Me_2Si -Gruppierung (Bildung von **17**, $\text{X} = \text{F}$) erklären. Der Ersatz des Fluorids durch Methyl am tBu_2Si -Zentrum ist dann als dissoziativ-aktivierte nucleophile Substitution zu klassifizieren. Auslösendes Moment des bei Siliciumverbindungen nicht bevorzugten Substitutionstyps könnte im vorliegenden Falle ein besonders wirksamer Nachbargruppeneffekt sein.



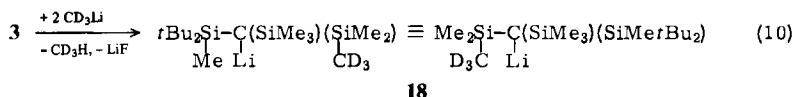
Ein assoziativ-aktiverter F/Me-Austausch im Zuge eines dyotropen Gruppenaustausches ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. So läßt sich etwa das

Halogenid im mit **15** verwandten Halogensilan $t\text{Bu}_3\text{SiX}$ nur noch unter sehr verschärften Bedingungen substituieren⁸⁾.

Ganz im Sinne des dissoziativen Umlagerungsprozesses, dessen treibende Kraft wohl die Abnahme sterischer Hinderung ist, katalysiert Bortrifluorid die Isomerisierung (augenblickliche Umlagerung bei Raumtemperatur). Dagegen lagert sich die Verbindung **5** selbst in Anwesenheit eines BF_3 -Überschusses bei 120°C nicht um, da hier eine Nachbargruppenhilfe — anders als bei **10** — nicht gegeben ist. (Daß eine AlBr_3 -katalysierte Umlagerung von **3** erfolgt (s. o.), hängt offensichtlich mit der heterolytisch leichter spaltbaren SiBr -Bindung zusammen).

Allerdings ist der Nachbargruppeneffekt nicht allein für die Umlagerung von **10**·4 THF verantwortlich; denn das aus **10**·4 THF durch Austausch der THF-Moleküle gegen 12-Krone-4 erhältliche Addukt **10**·(12-Krone-4)_n lagert sich selbst bei 150°C nicht um. Somit wirkt offensichtlich der kationische Teil $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ der Verbindung **10**·4 THF nach Abdissoziation von THF als Lewis-Säure, die ähnlich wie BF_3 die Umlagerung des anionischen Verbindungsteils **15** (X = F) katalysiert.

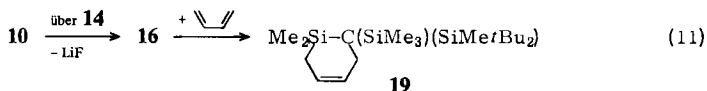
Die Beobachtung einer thermischen Umlagerung von **10** in **14** legte einen entsprechenden Umlagerungsschritt auch im Zuge der weiter oben besprochenen über $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ führenden Umsetzung von **3** mit Methyllithium in Tetrahydrofuran nahe. In der Tat bildet sich bei Verwendung von CD_3Li statt CH_3Li in Tetrahydrofuran nicht das Produkt $t\text{Bu}_2\text{SiCD}_3-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$, sondern das Produkt **18**.



Der Reaktionsverlauf macht es somit wahrscheinlich, daß sich der anionische Molekülteil **15** (X = Br) des durch Reaktion von **3** mit CD_3Li in Tetrahydrofuran zunächst gebildeten, wohl analog **10**·4 THF gebauten Tetrahydrofuran-Addukts von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 = [\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\dot{\text{C}}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ in **17** umlagert, und zwar — wegen der leichter erfolgenden heterolytischen Spaltung der $\text{Si}-\text{Br}$ -Bindung — wesentlich rascher als **15** (X = F). Die Substitution von Bromid in **17** (X = Br) durch CD_3^- führt dann zum Reaktionsendprodukt **18**.

Die Versuchsergebnisse deuten somit darauf, daß sich die Silaethen-Zielverbindung **2** aus Verbindungen des Typs **1** (X = F, Br) unter LiX -Eliminierung bildet und sich rasch in das Silaethen **16** umlagert. Die thermische Bildung von **16** aus **10** läßt sich massenspektrometrisch und chemisch absichern: Erhitzt man das Tetrahydrofuran-Addukt von **10** in der Nähe der Ionenquelle eines Massenspektrometers auf 60°C , so erscheinen im Massenspektrum Peaks, die auf die Anwesenheit einer Verbindung der Zusammensetzung **16** deuten. Erhitzt man andererseits **10**·4 THF in Diethylether auf 100°C in Anwesenheit von 1,3-Butadien, so geht **10**·4 THF — laut ^1H -NMR-Spektrum — zunächst rasch in das Tetrahydrofuran-Addukt von **14** über, welches sich unter LiF -Eliminierung in das Diels-Alder-Addukt **19** aus dem Silaethen **16** und 1,3-Butadien umwandelt (11).

In Abwesenheit eines „Fängers“ entsteht beim Erhitzen von **10** — offensichtlich als Folge der thermischen LiF -Eliminierung von zwischenzeitlich gebildetem Si-



laethen **16** – ein Produktgemisch (im Sinne des weiter oben Besprochenen zerfällt hierbei das Kronenether-Addukt von **10** langsamer als das Tetrahydrofuran-Addukt und letzteres langsamer als das – gemäß (5) aus **6** erzeugte – Diethylether-Addukt).

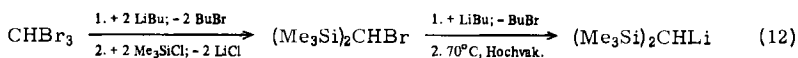
Die Existenz von **16** konnte, wie nachfolgender Veröffentlichung⁹⁾ zu entnehmen ist, durch Isolierung des thermisch aus **10** erzeugten Silaethens voll abgesichert werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung der beschriebenen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. $t\text{Bu}_2\text{SiHF}^{(4)}$ wurde nach Literaturvorschrift dargestellt.

^1H -, ^7Li -, ^{19}F -, ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektren: 90 MHz, chemische Verschiebungen δ sind gegen den jeweiligen internen (TMS im Falle von ^1H) oder externen Standard angegeben (positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung). – Die Molekülmasse sowie die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen wurde anhand des M^+ -Peaks sowie dessen Isotopenmuster massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft.



Bis(trimethylsilyl)methylolithium, $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$, wurde – in Abwandlung der Literaturvorschrift³⁾ – nicht über $\text{ClCH}(\text{SiMe}_3)_2$, sondern gemäß (12) über $\text{BrCH}(\text{SiMe}_3)_2$ dargestellt: Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 44 ml (500 mmol) CHBr_3 und 150 ml (1200 mmol) Me_3SiCl in 500 ml Tetrahydrofuran 100 mmol BuLi in 600 ml Hexan. Laut ^1H -NMR-Spektrum haben sich $\text{Me}_3\text{SiCHBr}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ in 5-, 90- und 5prozentiger Ausbeute gebildet ($\delta = 0.231, 0.158$ und 0.119 ; jeweils SiMe_3). Vom Reaktionsgemenge wird alles bis 10 Torr Flüchtige abgezogen und anschließend alles im Hochvak. Flüchtige in eine auf -78°C gekühlte Falle kondensiert. Die fraktionierende Destillation des Kondensats liefert bei $75-83^\circ\text{C}/10$ Torr 101.2 g (423 mmol; 85%) Brombis(trimethylsilyl)methan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe⁵⁾ (^1H -NMR, Benzol: $\delta = 0.108$ (SiMe_3), 2.000 (CH)).

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 50 g (210 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ in 200 ml Diethylether tropft man 215 mmol BuLi in 130 ml Hexan und kondensiert anschließend alles im Hochvak. Flüchtige ab. Es verbleibt farblos-festes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}(\text{Et}_2\text{O})_n$, das durch mehrstündiges Erhitzen auf $60-70^\circ\text{C}$ in etherfreies $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ verwandelt wird (^1H -NMR, Benzol: $\delta = 0.172$ (SiMe_3), -2.367 (CH)). Identifizierung durch Vergleich des mit Wasser gebildeten Folgeprodukts $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ mit authentischer Probe³⁾.

(*Di-tert-butylsilyl*)bis(trimethylsilyl)methan (**7**): Etherfreies $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$, erzeugt aus 50.0 g (209 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ (s. o.), wird mit 34.0 g (210 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiHF}^{(4)}$ 12 h auf

130°C erhitzt. Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemisches im Hochvak. liefert bei 80–120°C 57.6 g (191 mmol; 90%) **7**. Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{Si}_3$ (302.7) Ber. C 59.51 H 12.65 Gef. C 59.36 H 12.23

(*Bromdi-tert-butylsilyl*)bis(trimethylsilyl)methan (**3**): Man tropft 16.0 g (100 mmol) Br_2 in 100 ml CCl_4 zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 30.0 g (99.3 mmol) **7** in 100 ml CCl_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigen Broms im Hochvak. bei Raumtemp. erhält man nach Sublimation des Rückstandes oberhalb 120°C/Hochvak. 36 g (94.5 mmol, 95%) farbloses kristallisiertes **3**. Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{BrSi}_3$ (381.6) Ber. C 47.21 H 9.77 Gef. C 47.80 H 10.21

Brom(bromdi-tert-butylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan (**4**): 3.0 g (10 mmol) **7** werden in 10 ml Tetrahydrofuran 5 d mit 20 mmol $\text{MeLi}(\text{Et}_2\text{O})_n$ bei Raumtemp. umgesetzt. Man fügt dann 2.5 ml (20 mmol) Me_3SiCl zu (Überführung von restlichem MeLi in SiMe_4) und zieht alles bei Raumtemp. Flüchtige ab. Der Rückstand (laut ^1H -NMR-Spektrum (*Di-tert-butylsilyl*)bis(trimethylsilyl)methylithium-Tetrahydrofuran(1/4), 8·4 THF) wird mit 10 ml Diethylether aufgenommen und die Lösung nach Abfiltrieren von ausgefallenem LiCl direkt weiterverarbeitet. Charakterisierung: Tab. 1. Nach Zusatz von Wasser bildet sich quantitativ **7** zurück.

Man kondensiert 6 ml CBr_2F_2 auf die wie beschrieben dargestellte, mit flüssigem N_2 eingefrorene Lösung von 8·4 THF in Diethylether und erwärmt über Nacht auf Raumtemperatur. Nach Abziehen alles Flüchtigen im Hochvak. wird in Pentan aufgenommen und abfiltriert. Die fraktionierende Destillation des Filtrats liefert bei 65°C im Hochvak. 2.75 g (8.5 mmol; 85%) farbloses festes *Brom(di-tert-butylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan* (**9**) (Charakterisierung: Tab. 1), zu dessen Lösung in 10 ml CCl_4 8.5 mmol Br_2 in 10 ml CCl_4 getropft werden. Nach Abziehen alles Flüchtigen im Hochvak. verbleiben 3.3 g (8.5 mmol; 100%) farbloses festes **4**. Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{Si}_3$ (460.5) Ber. C 39.12 H 7.87 Gef. C 39.86 H 7.85

Anmerkung: Die Umsetzung von **8** mit der doppelt äquimolaren Menge Br_2 in CCl_4 liefert über **9** ebenfalls die Dibromverbindung **4**.

(*Di-tert-butylfluorsilyl*)bis(trimethylsilyl)methan (**5**): Zur Lösung von 95.5 g (250 mmol) **3** und 3.5 g (12.5 mmol) 18-Krone-6 in 500 ml Benzol fügt man im Laufe von 24 h wasserfreies KF in drei Portionen und rührt anschließend noch 3 d. Die fraktionierende Destillation der vom Unlöslichen befreiten Reaktionsmischung liefert ab 80°C im Hochvak. 76 g (237 mmol; 95%) **5**. Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{FSi}_3$ (320.7) Ber. C 56.17 H 11.63 Gef. C 55.50 H 11.35

(*Di-tert-butylfluorsilyl*)bis(trimethylsilyl)methylithium (**10**): 16 g (50 mmol) **5** werden in 75 ml Tetrahydrofuran 5 d mit 100 mmol $\text{MeLi}(\text{Et}_2\text{O})_n$ umgesetzt. Man fügt dann 12.5 ml (100 mmol) Me_3SiCl zu (Überführung von restlichem MeLi in SiMe_4) und zieht alles im Hochvak. bei Raumtemp. Flüchtige ab. Der Rückstand (laut ^1H -NMR-Spektrum 10·4 THF) wird mit 10 ml Diethylether aufgenommen und die Lösung nach Abfiltrieren von ausgefallenem LiCl direkt weiter umgesetzt. Charakterisierung: Tab. 1. Nach Zusatz von Wasser bildet sich quantitativ **5** zurück.

Anmerkung: Fügt man zu einer etherischen Lösung von 10·4 THF eine äquimolare Menge 12-Krone-4, so bildet sich unter Verdrängung von Tetrahydrofuran das Kronenether-Addukt von **10**. — ^1H -NMR (Ether): $\delta = 0.966$ (d, $J = 0.7$ Hz), -0.053 (d, $J = 0.3$ Hz), 3.779 (s, 12-Krone-4).

Man kondensiert 6 ml CBr_2F_2 auf die wie beschrieben dargestellte, mit flüssigem N_2 eingefrorene Lösung von $10 \cdot 4$ THF in Diethylether und rührt das Kondensat über Nacht bei Raumtemperatur. Nach Abziehen alles Flüchtigen im Hochvak. wird in Pentan aufgenommen und abfiltriert. Die fraktionierende Destillation des Filtrats liefert bei 65°C im Hochvak. 3.6 g (9.0 mmol; 90%) *Brom(di-tert-butylfluorsilyl)bis(trimethylsilyl)methan* (**6**). Die gleiche Verbindung entsteht beim Zutropfen einer Lösung von Br_2 in CCl_4 zu $10 \cdot 4$ THF in Ether bei -78°C . Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{BrFSi}_3$ (399.6) Ber. C 45.08 H 9.08 Gef. C 45.97 H 9.27

Anmerkung: Beim Versetzen von 1.0 g (2.5 mmol) **6** in 5.0 ml Ether mit 2.5 mmol BuLi in 1.5 ml Hexan bildet sich bei -78°C eine lithiumorganische Verbindung, die durch Wasser quantitativ in **5** verwandelt wird. Folglich handelt es sich bei ihr um **10** (wohl als Ether-Addukt). — $^1\text{H-NMR}$ (Ether): $\delta = 0.114$ (s, SiMe_3), 1.076 (d, $J = 1.46$ Hz).

(*Di-tert-butylmethylsilyl*)(*bis(trimethylsilyl)methan*) (**12**): 0.857 g (2.25 mmol) **3** werden in 3.0 ml Tetrahydrofuran 24 h mit 4.5 mmol $\text{MeLi}(\text{Et}_2\text{O})_n$ umgesetzt (50% Umsatz nach 4.5 h). Man zieht alles bei Raumtemp. im Hochvak. Flüchtige ab. Der Rückstand (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (*Di-tert-butylmethylsilyl*)(*bis(trimethylsilyl)methyl*)lithium-Tetrahydrofuran-(1/4), $11 \cdot 4$ THF) wird mit Diethylether aufgenommen, und die Lösung nach Abfiltrieren von ausgefallenem LiBr direkt weiter umgesetzt. Charakterisierung: Tab. 1. **11** bildet sich auch aus **12** und $\text{MeLi}(\text{Et}_2\text{O})_n$ in Tetrahydrofuran (45% Umsatz nach 5 d bei Raumtemp.).

Nach Zusatz von Wasser zur etherischen Lösung von **11** bildet sich quantitativ **12**, das nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Hochvak. durch Destillation bei $60-70^\circ\text{C}$ im Hochvak. in Form farbloser Kristalle (0.67 g, 2.1 mmol; 97%) erhalten wird. Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Si}_3$ (316.75) Ber. C 60.67 H 12.73 Gef. C 60.30 H 12.70

Umsetzung von 3 mit CD_3Li : Setzt man wie vorstehend beschrieben **3** mit CD_3Li um, so erhält man nach Versetzen der Reaktionslösung mit Wasser die Verbindung $t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CD}_3)$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.198$ (s, SiMe , SiMe_2), 0.166 (s, SiMe), 1.008 (s, $t\text{Bu}$), -0.569 (s, CH); Flächenverhältnis 15:3:18:1.

Umsetzung von 4 mit BuLi: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.138 g (0.30 mmol) **4** in 1.0 ml Diethylether werden 0.30 mmol BuLi in 0.20 ml Hexan getropft. Beim Erwärmen entfärbt sich die gebildete gelbe Lösung unter Ausscheidung von etwas farblosem Niederschlag. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung weist auf die Anwesenheit eines Gemisches vieler Produkte (z. B. SiMe -Bereich: $\delta = 0.313, 0.296, 0.286, 0.275, 0.228, 0.155, 0.130, 0.076$). Ein Produkt stellt — laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum — **3** dar.

(*Bromdimethylsilyl*)(*di-tert-butylmethylsilyl*)(*trimethylsilyl*)methan (**13**): Beim Zusammengeben der Lösungen von 300 mg (1.1 mmol) AlBr_3 sowie 380 mg (1.0 mmol) **3** in jeweils 2 ml Benzol trennt sich das Reaktionsgemisch rasch in eine schwerere rote und eine leichtere farblose flüssige Phase. Fügt man zum Gemisch nunmehr 2.0 mmol NEt_3 , so entfärbt es sich unter Erwärmung und Abscheidung einer zähflüssigen Phase ($\text{Et}_3\text{NAlBr}_3$?). Die Benzolphase enthält nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischem Befund ausschließlich **13**. Charakterisierung: Vergleich mit authentischer Probe⁹.

Anmerkung: Die aus **3** und AlBr_3 in Benzol zunächst gebildete schwerere rote Phase wurde NMR-spektroskopisch untersucht: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 0.806$ und 0.776 (s, $t\text{Bu}$), 0.593 (s, Me_2Si), -0.070 (s, Me_3Si), 0.666 (s, MeSi), 0.858 (s, CH). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (Benzol): $\delta = 0.0, 80.9$ und 66.4 gegen $i\text{TMS}$. — $^{27}\text{Al-NMR}$ (Benzol): $\delta = 11.8$ gegen ext. AlBr_3 in Benzol; die Halbhöhenbreite von 850 Hz spricht für unsymmetrisch koordiniertes Aluminium.

Thermolyse von 10

a) *Unter milden Bedingungen:* Nach 12 h Erhitzen einer Lösung von $10 \cdot 4$ THF in Diethylether im abgeschlossenen NMR-Röhrchen auf 60°C hat sich – laut ^1H -NMR-Spektrum – das Edukt vollständig in ein Tetrahydrofuran-Addukt von (Di-*tert*-butylmethylsilyl)(fluorodimethylsilyl)(trimethylsilyl)methylolithium (**14**) umgewandelt (bei Raumtemp. ist die Umlagerung erst nach Wochen abgeschlossen; in Anwesenheit von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ lagert sich $10 \cdot 4$ THF selbst bei Raumtemp. augenblicklich um; Erhitzen von $10 \cdot (12\text{-Krone-4})_n$ führt auch bei 100°C zu keiner Umlagerung). – ^1H -NMR (Ether): $\delta = 0.016$ (breit; $\text{SiMe}_3 + \text{SiMe}$), 0.236 (d, $J = 4.6$ Hz; SiMe_2), 0.954 (s, $t\text{Bu}$), $1.814 + 3.737$ (jeweils m, laut Flächenverhältnis 3 THF pro Formeleinheit). – ^7Li -NMR (C_6D_6 , ext. LiCl in D_2O): $\delta = -2.741$ (s, Halbhöhenbreite von 6.7 Hz spricht für unsymmetrische Li^+ -Koordination).

Zur Konstitutionssicherung von **14** wurde eine auf -78°C gekühlte Lösung von **14** in Diethylether mit Brom versetzt. Nach Abziehen aller im Hockvak. flüchtigen Anteile, Aufnehmen des Rückstandes in Pentan und Abtrennung von ungelöstem LiBr liefert die fraktionierende Destillation der Pentanlösung bei 70°C im Hochvak. farbloses kristallisiertes $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$, Schmp. $153\text{--}155^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.272$ (s, SiMe), 0.367 (s, SiMe_3), $0.486 + 0.576$ (jeweils d, $J = 4.95$ Hz; SiMe_2), 1.144 (breit; $t\text{Bu}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{BrFSi}_3$ (399.6) Ber. C 45.08 H 9.08 Gef. C 45.44 H 9.25

b) *Unter schärferen Bedingungen:* Erwärmt man eine Probe $10 \cdot 4$ THF in einem Quarzröhrchen vor der Ionenquelle des Massenspektrometers, so erscheinen im Massenspektrum Peaks, die auf die Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung **2** bzw. **16** deuten. Die Peakintensitäten nehmen mit wachsender Temperatur beachtlich zu, mit sinkender Temperatur ab. – MS (70 eV; Häufigkeiten, bezogen auf $\text{Me}_3\text{Si}^+ = 100\%$, bei einer Proben-temperatur von 60°C): $m/z = 300$ (3.1%, M^+), 285 (3.8, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 243 (26.6, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$), 201 (26.6, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$, – Propen). – Beim Erhitzen einer Lösung von $10 \cdot 4$ THF in Diethylether im abgeschlossenen NMR-Röhrchen auf 100°C bildet sich – laut ^1H -NMR-Spektrum – nach wenigen min das Tetrahydrofuran-Addukt von **14**, welches sich seinerseits im Laufe von 12 h zu einem Produktgemisch zersetzt. Nach 1 h Thermolyse sind ca. 55% $10 \cdot 4$ THF zerfallen. In der gleichen Zeit zersetzt sich $10 \cdot \text{Ether}$ zu ca. 85% und $10 \cdot (12\text{-Krone-4})_n$ zu 0%.

c) *In Anwesenheit von 1,3-Butadien:* Eine Lösung von 0.50 mmol $10 \cdot 4$ THF und 1.0 mmol 1,3-Butadien in 0.75 ml Diethylether wird in einem evakuierten und abgeschlossenen Rohr 1.5 h auf 100°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum bildet sich hierbei 6-(Di-*tert*-butylmethylsilyl)-1,1-dimethyl-6-(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (**19**), das durch präparative HPLC (C-8-Säule von DuPont; mobile Phase Methanol; Flußrate 21 ml/min; Retentionszeit 16.5 min) isoliert wurde. Farblose Kristalle, Schmp. $161\text{--}162^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 0.182$ (s, SiMe), 0.226 (s, SiMe_3), 0.326 (breit, SiMe_2), $1.098 + 4.108$ (jeweils s, $t\text{Bu}$), 1.267 (m, SiCH_2), 2.597 (m, CCH_2C), 5.770 (m, CH).

$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{Si}_3$ (354.8) Ber. C 64.32 H 11.93 Gef. C 63.54 H 11.23

CAS-Registry-Nummern

2: 99811-24-2 / 3: 93361-48-9 / 4: 99811-25-3 / 5: 93361-49-0 / 6: 99811-26-4 / 7: 93361-47-8 / 8: 99811-27-5 / 9: 99811-28-6 / 10: 99811-29-7 / $10 \cdot 4$ THF: 99837-63-5 / $10 \cdot 12\text{-Krone-4}$: 99829-80-8 / 11: 99811-30-0 / $11 \cdot 4$ THF: 99837-65-7 / 12: 99811-31-1 / 13: 99811-32-2 / 14: 87937-48-2 / 16: 87937-47-1 / 19: 87937-53-9 / $\text{Me}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$: 99811-33-3 / $t\text{-Bu}_2\text{MeSiCH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{CD}_3)$: 99811-34-4 / $\text{BrCH}(\text{SiMe}_3)_2$: 29955-12-2 / $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$: 41823-71-6 / $t\text{-Bu}_2\text{SiHF}$: 56348-23-3

- ¹⁾ 12. Mitteil. über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 64. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 11. (63.) Mitteil.: N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., April (1986).
- ²⁾ Vgl. N. Wiberg, J. Organomet. Chem. **273**, 141 (1984), und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ R. L. Merker und M. J. Scott, J. Organomet. Chem. **4**, 98 (1965); M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes und D. R. M. Walton, ebenda **24**, 529 (1970).
- ⁴⁾ M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Streichen, J. Organomet. Chem. **9**, 141 (1977).
- ⁵⁾ D. Seyferth, R. L. Lamberth und E. M. Hanson, J. Organomet. Chem. **24**, 647 (1970).
- ⁶⁾ B. Beagley und A. R. Conrad, Trans. Faraday Soc. **66**, 2740 (1970).
- ⁷⁾ Vgl. R. J. P. Corriu und C. Guerin, J. Organomet. Chem. **198**, 231 (1980).
- ⁸⁾ M. Weidenbruch und H. Pesel, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1465 (1978).
- ⁹⁾ N. Wiberg und G. Wagner, Chem. Ber. **119**, 1467 (1986), nachstehend.

[235/85]