

## Zur Kenntnis des stabilen Silaethens



Nils Wiberg\* und Gerhard Wagner

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

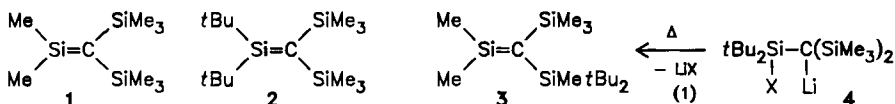
Eingegangen am 16. Oktober 1985

Die Verbindung  $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ , gelöst in Diethylether, zerfällt in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bei Raumtemperatur in ein Monotetrahydrofuran-Addukt von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$  (**3**). Reines kristallisiertes, bei Raumtemperatur kinetisch stabiles und bei  $60^\circ\text{C}$  langsam thermolysierendes **3** entsteht aus **3**·THF durch azeotropes Abdestillieren von THF mit Benzol. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Silaethens **3** deutet auf einen raschen intramolekularen Methylgruppenaustausch. **3** reagiert mit  $\text{RO}-\text{H}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeCO}$ ),  $\text{Br}-\text{H}$ ,  $\text{Br}-\text{Br}$ ,  $\text{F}-\text{BF}_2$  unter Insertion in die angezeigten Bindungen, mit Propen, Isobuten, Aceton unter En-Reaktion und mit Butadien, Aziden oder Methylvinylether unter  $[2+4]$ -,  $[2+3]$ - bzw.  $[2+2]$ -Cycloaddition.

On the Stable Silaethene  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)^{1)}$ 

$t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$  decomposes in diethyl ether in the presence of  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  at room temperature into a monotetrahydrofuran adduct of  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$  (**3**). Pure crystalline **3** is obtained from **3**·THF by removing THF by azeotropic distillation with benzene. It is kinetically stable at ambient temperature and decomposes slowly at  $60^\circ\text{C}$ . The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the silaethene **3** indicates a rapid intramolecular methyl exchange. **3** reacts with  $\text{RO}-\text{H}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeCO}$ ),  $\text{Br}-\text{H}$ ,  $\text{Br}-\text{Br}$ ,  $\text{F}-\text{BF}_2$  by insertion into the indicated bonds, with propene, isobutene, acetone by ene reaction, and with butadiene, azides, or methyl vinyl ether by  $[2+4]$ ,  $[2+3]$ , or  $[2+2]$  cycloaddition, respectively.

Wie in der vorstehenden Veröffentlichung<sup>2)</sup> angedeutet wurde, sprechen Studien am Kalottenmodell für eine erhöhte kinetische Stabilität des sterisch überladenen Silaethens **2** hinsichtlich seiner Dimerisierung und damit für die Möglichkeit einer Isolierung des ungesättigten Systems bei Normalbedingungen (**2** leitet sich vom wohluntersuchten, selbst bei  $-100^\circ\text{C}$  nicht isolierbaren Silaethen **1**<sup>3)</sup> durch Ersatz zweier Methyl- durch *tert*-Butylgruppen ab). Tatsächlich ist jedoch **2** hinsichtlich des etwas weniger sperrigen Silaethens **3**, in das es sich rasch umlagert, instabil<sup>2)</sup>.



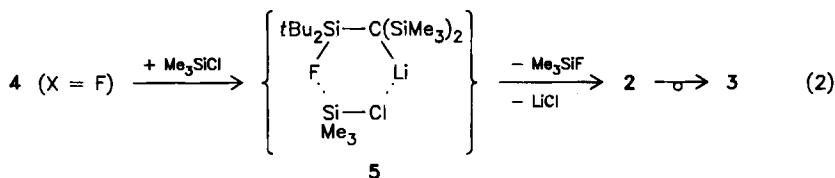
3 bildet sich durch LiF-Eliminierung aus der Vorstufe 4 ( $X = F$ ) bei  $100^\circ\text{C}$  (1), ist aber unter diesen Darstellungsbedingungen bereits thermolabil<sup>2)</sup>.

Da auch im Falle von 3 mit einer gegenüber 1 stark erhöhten kinetischen Dimerisierungsstabilität gerechnet werden konnte, was die Isolierung von 3 bei Normalbedingungen möglich erscheinen ließ, bestand die Aufgabe nunmehr darin, die Darstellungstemperatur für 3 durch Erleichterung der LiF-Eliminierung aus 4 ( $X = F$ ) ausreichend weit zu senken.

### Erzeugung und Isolierung des Silaethens 3

Nach bisherigen Erkenntnissen erhöht sich die Geschwindigkeit der nach 1. Reaktionsordnung erfolgenden Bildung von 1 aus  $\text{Me}_2\text{SiX} - \text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  mit abnehmender Basizität des Halogenids  $\text{X}^-$  (also in Richtung  $\text{F}^- < \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) sowie zunehmender Acidität des solvatisierten Lithiums  $\text{Li}^+$  (also in Richtung  $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_n^+ < \text{Li}(\text{THF})_4^+ < \text{Li}(\text{OEt}_2)_n^+$ )<sup>3)</sup>. In der Tat zerfällt auch 4 ( $X = \text{Br}$ ) viel rascher als 4 ( $X = \text{F}$ )<sup>2)</sup>. Doch erfolgt die Bildung von 4 ( $X = \text{Br}$ ) aus  $t\text{Bu}_2\text{SiBr} - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{MeLi}$  in Tetrahydrofuran (THF) – anders als die Bildung von 4 ( $X = \text{F}$ ) aus  $t\text{Bu}_2\text{SiF} - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  – langsamer als dessen Zerfall, so daß das erzeugte Silaethen 3 von dem zu seiner Erzeugung benötigten Methyllithium abgefangen wird<sup>2)</sup>. Andererseits erniedrigt sich die Zersetzungstemperatur für 4 ( $X = \text{F}$ ) beim Übergang vom Tetrahydrofuran- zum Diethylether-Addukt nicht so stark, daß das Silaethen 3 unter den Darstellungsbedingungen bereits kinetisch stabil wäre<sup>2)</sup>.

Eine Möglichkeit zur Generierung von 3 unter metastabilen Bedingungen wurde letztendlich in der Thermolyse von 4 ( $X = \text{F}$ ) in Anwesenheit von Chlortrimethylsilan aufgefunden<sup>4)</sup>. Die Reaktion verläuft – möglicherweise auf dem Wege über 5 – gemäß (2) und ist bei Raumtemperatur nach ca. 1 h abgeschlossen. Benutzt man das Tetrahydrofuran-Addukt von 4 ( $X = \text{F}$ ), gelöst in Diethylether, und zieht nach Umsatzende alles Flüchtige im Hochvakuum vom Reaktionsgemisch ab, so verbleibt ein gelber Rückstand, aus dessen – von unlöslichem Lithiumchlorid befreiter – etherischer Lösung beim Abkühlen farblose, bei Raumtemperatur leidlich metastabile Kristalle der Zusammensetzung  $3 \cdot \text{THF}$  ausfallen.



Solvatfreies Silaethen 3 bildet sich in entsprechender Weise durch einstündiges Stehenlassen einer Lösung des Diethylether-Addukts von 4 ( $X = \text{F}$ ) in  $\text{HCl}$ -freiem Chlortrimethylsilan. Allerdings beträgt die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an 3 unter diesen Bedingungen nur 60–70%; es entstehen noch weitere Produkte, von denen das Silaethen bisher nicht abgetrennt werden konnte. Seine Existenz geht aber aus NMR-Spektren sowie charakteristischen Reaktionen (s. unten) eindeutig hervor.

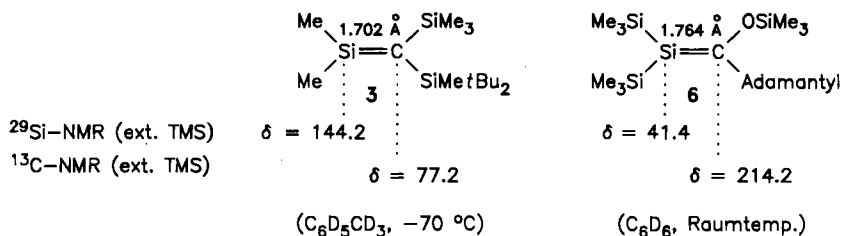
Reines, solvatfreies Silaethen 3 konnte aus  $3 \cdot \text{THF}$  durch Abdestillieren des gebundenen Tetrahydrofurans mit Benzol und Umkristallisieren des von THF befreiten Produkts aus Pentan bei tiefen Temperaturen gewonnen werden.

### Charakterisierung von 3

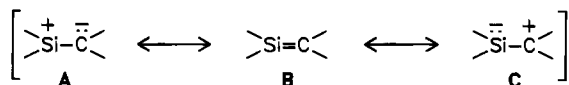
Das Silaethen **3** bildet farblose, in gängigen organischen Medien (Diethylether, Tetrahydrofuran, Benzol, Pentan) gut lösliche Prismen. Die sehr hydrolyse- und luftempfindliche Substanz ist bei Raumtemperatur lediglich kinetisch stabil; sie zersetzt sich bei 60°C erst in Tagen (bei 100°C in Stunden) in ein Produktgemisch.

Nach einer von Müller durchgeführten Kristallstrukturanalyse<sup>4a)</sup> beträgt der Abstand der zentralen Atome Silicium und Kohlenstoff in **3** 1.702 Å; er entspricht damit dem für eine SiC-Doppelbindung vorausgesagten Wert<sup>6)</sup>. Die Verbindung weist ein praktisch planares  $\text{C}_2\text{Si}=\text{CSi}_2$ -Gerüst auf (Winkelsumme am ungesättigten Si- und C-Atom jeweils 360.0°; Verdrillung um die Si=C-Doppelbindung lediglich 1.6°). Somit ist die Geometrie des „stabilen“ Silaethens der Geometrie organischer Ethene sehr ähnlich, was einen vergleichbaren Bindungszustand beider Systeme impliziert.

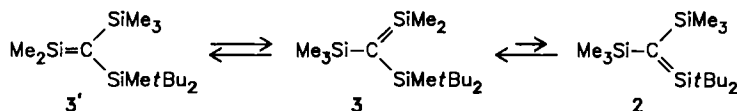
Während unserer Arbeiten an **3** wurde eine weitere Siliciumverbindung mit Si=C-Doppelbindung durch Brook et al., nämlich der Silaenoether **6**, bekannt gemacht<sup>7)</sup>. Der Abstand der zentralen Atome des ungesättigten Systems **6**, dessen zentrales Atomgerüst um die Si=C-Bindung um 14.6° verdreht ist, beträgt 1.764 Å; er ist damit um 0.062 Å länger als im Silaethen **3** und auch noch länger (um 0.017 Å) als im Tetrahydrofuran-Addukt von **3**<sup>4b)</sup>. Die NMR-Signale der ungesättigten Atome in **3** und **6** weisen erstaunlich unterschiedliche Lagen auf. Verglichen mit dem <sup>29</sup>Si- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Signal von **3** ist das entsprechende <sup>29</sup>Si-NMR-Signal von **6** beachtlich zu hohem, das <sup>13</sup>C-NMR-Signal von **6** beachtlich zu tiefem Feld verschoben (s. Formeln).



Der Bindungszustand des stabilen Silaethens **3** läßt sich hiernach mit Vorteil durch die Grenzformeln **A** und **B**, der des Silaethens **6** besser durch **B** und **C** beschreiben. (Die chemische Verschiebung des ungesättigten Kohlenstoffatoms in **6** entspricht lagemäßig der des positiv geladenen Kohlenstoffs in Verbindungen des Typs  $\text{RO}-\text{C}^+$ .) Somit stellen die Verbindungen **3** und **6** hinsichtlich des Bindungszustands inverse Silaethene dar.



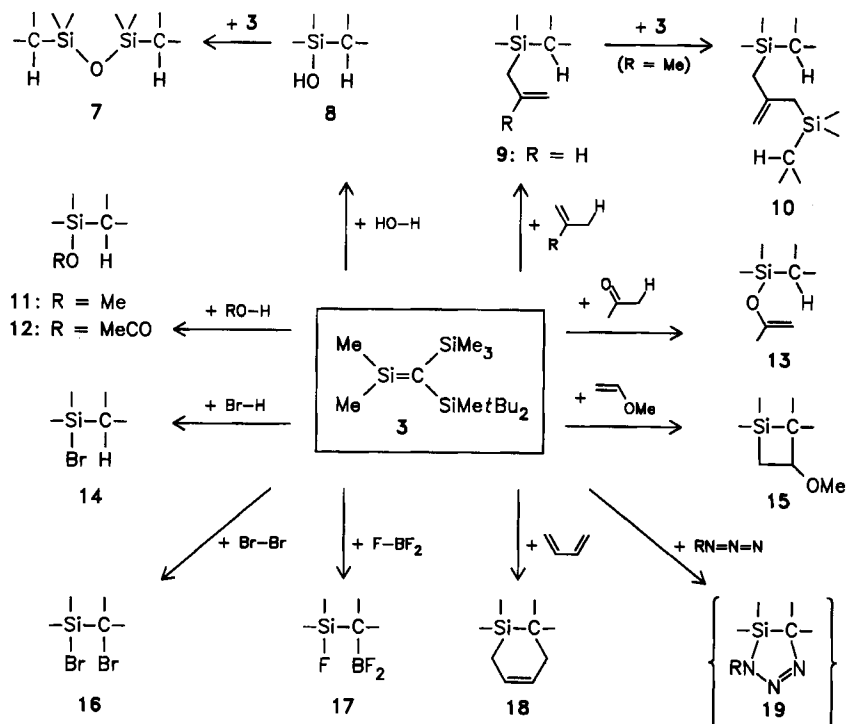
Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von gelöstem **3** bei Raumtemperatur weisen auf einen Methylgruppenaustausch im Sinne von  $\text{3}' \rightleftharpoons \text{3} \rightleftharpoons \text{2}$  (entsprechende Umlagerungsprozesse konnten im Falle des nichtisolierbaren Silaethens **1** nachgewiesen werden<sup>3)</sup>).



Dementsprechend erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  bei  $+30^\circ\text{C}$  neben dem schmalen *t*Bu-Signal nur ein einziges, verbreitertes Signal für die siliciumgebundenen Methylgruppen, das sich mit steigender Temperatur verschmälert. Mit sinkender Temperatur wird das Signal der Si-Methylgruppen zunächst breiter, um dann in Einzelsignale für die  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und  $\text{MeSi}$ -Protonen sowie die Protonen der bezüglich der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe *cis*- sowie *trans*-ständigen Methylgruppe von  $\text{Me}_2\text{Si}$  aufzuspalten (Tab. 2). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  beobachtet man bei  $+15^\circ\text{C}$  neben zwei schmalen Signalen für die *t*Bu-Gruppen und je einem verbreiterten Signal für die  $\text{Me}_3\text{Si}$ - und  $\text{MeSi}$ -Gruppe ein gemeinsames, breites Signal für die  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppe. Letzteres spaltet mit sinkender Temperatur in zwei Signale auf, wobei sich die anderen Signale zugleich verschmälern (Tab. 2).

### Reaktivität von **3**

Das isolierbare, kinetisch stabile Silaethen **3** reagiert mit Reaktanden zu Produkten, die denen des nicht isolierbaren, kinetisch instabilen Silaethens **1**<sup>3)</sup> entsprechen. So addieren sich etwa Wasser, Methanol oder Essigsäure an das Silaethen unter Bildung der Produkte **7**, **8**, **11**, **12**. Das basische Methanol wird hierbei von **3** wie von **1**<sup>3)</sup> rascher als die weniger basische Essigsäure addiert, was dafür spricht, daß die Insertionen von **3** auf dem Wege über Addukte aus **3** und den als Lewis-Basen wirkenden Reaktanden ROH ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeCO}$ ) erfolgen, die der Verbindung  $3 \cdot \text{THF}$ <sup>4c)</sup> entsprechen (wäre



Tab. 1. Kenndaten einiger Verbindungen des Typs  $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_t\text{Bu}_2)$  (HV = Hochvakuum, RT = Raumtemp.)

Nr.	X	Y	Schmp. [°C] (Sdp./HV Sbl.-P./HV)	$\text{Me}_2\text{Si}$	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta \pm 0.005$ ) <sup>a)</sup> $\text{Me}_3\text{Si}$ $\text{MeSi}$	$\text{SiX}$	CX	$M_r$ $M^+ - t\text{Bu}$	MS (70 eV) <sup>b)</sup> (%) $M^+ - \text{Me}$ $M^+ - t\text{Bu}$
7	OR <sup>c)</sup>	H	95–97 (70–80)	T: 0.335 0.384 (breit)	0.213 (breit)	1.013 (breit)	–	618	0   0 33.1   100
8	OH	H	100–103 (70–80)	T: 0.223 0.310 (breit)	0.155 0.215 (breit)	0.983 1.051 (breit)	1.405	318	14.1   20.9 87.5
9	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	< RT	T: 0.204 0.228 (breit)	0.215 0.258 (breit)	0.997 1.019 (breit)	e)	–0.441	–
10	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	H	40–45	E: 0.294 0.340 (breit)	0.258 0.228 (breit)	1.035 1.051 (breit)	0	–0.350	656   0.3 51.9
11	OMe	H	112–113 (80)	T: 0.177 0.256 (breit)	0.144 0.195 (breit)	0.953 1.021 (breit)	3.226	332	32.8   28.7 46.2
12	OCOMe	H	40–42 (100)	T: 0.408 0.449 (breit)	0.195 0.168 (breit)	1.016 1.035 (breit)	1.968	360	11.1   78.1 41.5
13	$-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	H	< RT (80–100)	T: 0.302 0.400 (breit)	0.185 0.297 (breit)	0.997 1.047 (breit)	g)	–0.248	358   12.4 88.9   51.9
14	Br	H	147–149 (70)	B: 0.714 (breit)	0.297 (breit)	0.989 (breit)	–	0.044	381   12.1 100   97.3
15a	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OMe}$		150–154 (> 80)	T: 0.527 0.390 (breit)	0.295 0.422 (breit)	1.014 1.043 (breit)	i)	–	–
b				0.440 0.420 (breit)	0.268 0.449 (breit)	1.043 1.014 (breit)	j)	–	–
16	Br	Br	160–164 (60–70)	T: 0.901 0.929 (breit)	0.449 0.352 (breit)	1.196 1.204 (breit)	–	460	2.6   23.6 35.2   100
17	F	$\text{BF}_2$	123–127 (60–70)	T: 0.543 0.459 (breit)	0.352 0.296 (breit)	1.092 (breit)	– d)	367	1.9   0 20.0   100
18	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$		161–162	T: 0.326 (breit)	0.226 (breit)	1.098 1.108 (breit)	h)	354	1.7   0 29.4   100

a) 90 MHz, 30 °C; Lösungsmittel: T =  $\text{CCl}_4$ , B =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , E = Diethylether. – b)  $M_r$  = relative Molekülmasse des Hauptisotops; % = relative Häufigkeit des Hauptisotops, bez. auf den Hauptpeak = 100%. – c) R =  $(\text{Me}_3\text{Si})(t\text{Bu}_2\text{MeSi})\text{CH}-\text{SiMe}_2-$ . – d)  $^{11}\text{B-NMR}$  (ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta$  = 27.5 (Halbhohebreite 239 Hz). – e) 1.596 + 1.669 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4.875 + 5.033 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5.670 (m,  $\text{CH}_2$ ). – f) 1.717 + 1.743 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4.497 (m,  $\text{CH}_2$ ). – g) 1.738 (d,  $J$  = 0.5 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 3.967 + 4.017 (s + m,  $\text{CH}_2$ ). – h) 5.559 + 5.765 (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.520 + 2.678 (m,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ), 1.197 + 1.335 (m,  $\text{SiCH}_2$ ). – i) 3.141 ( $\text{CH}_3$ ), 4.101 + 4.227 (m,  $\text{CH}$ ), 1.518 + 1.298 (m,  $\text{CH}$ ), 4.227 + 4.448 (m,  $\text{CH}$ ), 1.644 + 1.518 (m,  $\text{CH}_2$ ).

die Protonenübertragung erster Additionsschritt, so sollte Essigsäure rascher als Methanol reagieren).

Ähnlich wie mit den O–H-Bindungen von Wasser, Alkoholen, Säuren setzt sich das Silaethen **3** mit vielen anderen a–b-Einfachbindungssystemen unter *Insertion* in die a–b-Bindung um. Als weitere Beispiele seien etwa die Reaktionen mit Bromwasserstoff, Brom sowie Bortrifluorid zu den Produkten **14**, **16** und **17** genannt. Aber auch gegenüber Doppelbindungssystemen verhält sich **3** sehr reaktiv. So bilden etwa Propen, Isobuten oder Aceton mit **3** die *En-Reaktionsprodukte* **9**, **10** und **13** (**10** entsteht durch zweifache En-Reaktion von Isobuten mit **3**). Butadien, Azide  $RN_3$  und Methylvinylether reagieren zu [2 + 4]-, [2 + 3]- und [2 + 2]-Cycloaddukten **18**, **19** und **15** (die Addukte **19** sind unter den Darstellungsbedingungen thermolabil und zerfallen in analoger Weise wie die [2 + 3]-Cycloaddukte von **1** mit Aziden unter [2 + 3]-Cycloreversion in Silaketimine  $Me_2Si=NR$  und das Diazomethan  $(Me_3Si)(MeRbu_2Si)CN_2$  bzw. unter Umlagerung<sup>3)</sup> in  $[(Me_3Si)RN-Me_2Si](Me_3Si)CN_2$ , vgl. exp. Teil).

Einige charakteristische Kenndaten der als Trisilylmethane klassifizierbaren Verbindungen **7**–**18** (allgemeine Formel  $Me_2SiX-CY(SiMe_3)(SiMeRbu_2)$ ) sind in Tab. 1 wiedergegeben. Es handelt sich um farblose, meist kristallisierte, in organischen Medien gut lösliche, thermostabile, luft- und hydrolysestabile Substanzen.

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

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: Tetrahydrofuran- sowie Diethylether-Addukt von  $tBu_2SiF-ClLi(SiMe_3)_2$  (**4**,  $X = F$ )<sup>2)</sup>,  $tBu_3SiN_3$ <sup>8)</sup>,  $tBuN_3$ <sup>9)</sup>. – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: 90 oder 200 MHz,  $\delta$  (ppm), TMS intern (positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung). – Die Molekülmasse und die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen wurden anhand des  $M^+$ -Peaks sowie dessen Isotopenmuster massenspektroskopisch (Varian CH7) überprüft.

### 2-(Di-tert-butylmethylsilyl)-1,1-dimethyl-2-(trimethylsilyl)-1-silaethen (**3**)

a) *Darstellung von 3 · THF*: Nach 1 h Reaktion von 0.56 g (1.50 mmol) **4** · 4THF ( $X = F$ )<sup>2)</sup> mit 0.5 ml (4.0 mmol)  $Me_3SiCl$  in 2 ml Diethylether bei Raumtemp. wird alles bei Raumtemp. Flüchtige im Hochvak. abgezogen (enthält  $Me_3SiF$ ; Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe; <sup>1</sup>H-NMR (Ether):  $\delta = 0.182$ , d,  $J = 7.3$  Hz), der verbleibende feste, gelbe Rückstand in 2 ml Ether gelöst und unlösliches  $LiCl$  abfiltriert. Aus der gelben etherischen Lösung fällt beim Abkühlen (gegebenenfalls nach Einengen) farbloses kristallisiertes **3** · THF aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether 0.25 g (0.67 mmol; 45%) reines **3** · THF, Schmp. 87–91 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (THF):  $\delta = 0.049$  (s,  $Me_3Si$ ), 0.082 (s,  $MeSi$ ), 0.446 (s,  $Me_2Si$ ), 0.969 (s,  $tBu$ ); (Ether):  $\delta = 0.065$  (s,  $Me_3Si + MeSi$ ), 0.483 (s,  $Me_2Si$ ), 0.978 (s,  $tBu$ ), 2.084 + 4.204 (jeweils m, THF); ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.390$  (s,  $Me_3Si + Me_2Si$ ), 0.390 (s,  $MeSi$ ), 1.290 (s,  $tBu$ ), 1.130 + 3.556 (jeweils m, THF). – <sup>29</sup>Si-NMR (Ether, ext. TMS):  $\delta = -7.503$  (s,  $SiMeRbu_2$ ), 7.579 (s,  $SiMe_3$ ), 52.39 (s,  $Me_2Si$ ). – MS (70 eV): Überlagerung des Massenspektrums von **3** (vgl. übernächsten Versuch) und THF. – Kristallstruktur von **3** · THF vgl. Lit.<sup>4b)</sup>.

$C_{19}H_{44}OSi_3$  (372.8) Ber. C 61.21 H 11.90 Gef. C 60.43 H 12.01

b) *Darstellung von 3 in Lösung*: Beim 1stdg. Stehenlassen einer Lösung des Diethylether-Addukts von **4** ( $X = F$ ) (aus 0.30 g (0.73 mmol)  $tBu_2SiF-CBr(SiMe_3)_2$ ) in 1.0 ml  $Me_3SiCl$  bei

Raumtemp. scheiden sich 0.030 g (94%) LiCl ab. Man filtriert die Reaktionslösung und zieht von ihr alles Flüchtige im Hochvak. bei Raumtemp. ab. Der verbleibende, in Pentan gelöste, gelbliche, zähflüssige Rückstand enthält laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Silaethen **3** in 60–70proz. Ausbeute (Charakterisierung s. nachfolgender Versuch) neben unbekannten Produkten ( $\delta = 0.299, 0.283, 0.275, 0.261, 0.234, 0.188, 0.171$ ).

c) *Isolierung von solvatfreiem 3*: Man kondensiert im Hochvak. das Benzol einer in einem Kolben A befindlichen Lösung von 0.54 g (1.50 mmol) **3**·THF in 25 ml Benzol in einen auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Kolben B, der 20 mmol reines BuLi als THF-Fänger enthält. Nach Kühlung von A auf  $-78^\circ\text{C}$  und Erwärmen von B auf Raumtemp. wird das Benzol wieder nach A zurückkondensiert. Man wiederholt den beschriebenen Vorgang 40mal und kondensiert dann auf den benzolfreien Rückstand in A 1 ml Pentan. Die erhaltene Lösung wird 2–3 d auf  $-90^\circ\text{C}$  (Bildung von Kristallkeimen), dann auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Man gießt das Pentan von den gebildeten Kristallen ab und zieht verbleibendes Lösungsmittel im Hochvak. ab: 0.18 g (0.60 mmol; 40%) farbloses **3**. –  $^1\text{H}$ -NMR: vgl. Tab. 2. – MS (70 eV):  $m/z = 300$  (1.9%,  $3^+$ ), 285 (1.3,  $3^+ - \text{Me}$ ), 243 (21.8,  $3^+ - \text{tBu}$ ), 201 (2.3), 187 (6.6), 171 (10.5), 157 (19.8,  $\text{tBu}_2\text{MeSi}^+$ ), 131 (71.6), 73 (100,  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ). – Kristallstruktur von **3** vgl. Lit.<sup>4c</sup>.

Tab. 2. NMR-Daten des Silaethens **3**

Kern	Meßtemp. [ $^\circ\text{C}$ ]	$\text{Me}_2\text{Si} =$	NMR ( $\delta$ -Werte, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ) <sup>a)</sup>				
			$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{MeSi}$	$\text{Me}_3\text{C}$	$\text{Me}_3\text{C}$	$=\text{C}$
$^1\text{H}$	28 <sup>d)</sup>	0.225 (br)	0.225 (br)	0.225 (br)	1.008 <sup>b)</sup>	—	—
	–50 <sup>d)</sup>	0.441/0.211	0.337	0.346	1.086 <sup>c)</sup>	—	—
$^{13}\text{C}$	+28 <sup>d)</sup>	8.1 (br)	8.1 (br)	8.1 (br)	30.73	21.79	e)
	+15 <sup>d)</sup>	8.7 (br)	8.0 (br)	8)	30.76	21.83	e)
	–15 <sup>d)</sup>	9.0 (br)	7.37	–1.48	30.73	22.09	78.01
	–70 <sup>d)</sup>	10.81/5.85	7.06	–2.10	30.11	21.80	77.20
$^{29}\text{Si}$	–70 <sup>d)</sup>	144.20	–4.60	6.00	—	—	—

a) br = breit. – b) Signallagen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 0.441, 0.441, 0.441, 1.190. – c) Zusätzlich erscheint noch ein zweiter Satz von Signalen für **3** (Flächenverhältnis der beiden Signalsätze ca. 7:1): ?/0.275, 0.384, 0.119, 1.172 (andere Konformation von **3**?, Komplex mit Molekülen des Lösungsmittels?). –

d) In Zusammenarbeit mit Dr. B. Wrackmeyer, Universität München. – e) Nicht bestimmt. –

f) In Zusammenarbeit mit Dr. G. Fischer, Universität München. – g) Nicht bestimmbar.

*Umsetzung von 3 mit Methanol und Essigsäure*: Beim Zutropfen von Methanol bzw. Essigsäure in Ether zu einer Lösung von **3** in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  bildet sich (*Di-tert-butylmethylsilyl*)-(methoxydimethylsilyl)(trimethylsilyl)methan (**11**) bzw. (*Acetoxydimethylsilyl*)-(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylsilyl)methan (**12**) in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle nach der Sublimation von **11** bei  $80^\circ\text{C}$  im Hochvak. bzw. ein farbloses, zähes, kristallin erstarrendes Öl bei der Destillation von **12** bei  $100^\circ\text{C}$  im Hochvakuum.

**11**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{OSi}_3$  (332.7) Ber. C 57.75 H 12.12 Gef. C 58.36 H 12.35

**12**:  $\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Si}_3$  (360.8) Ber. C 56.60 H 11.18 Gef. C 57.05 H 11.56

Charakterisierung: Tab. 1. – *Anmerkung*: Beim Zutropfen eines äquimolaren Gemischs von Methanol und Essigsäure in Ether zu **3** in Ether bei Raumtemp. bildet sich – laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum – 60% **11** und 40% **12**.

*Umsetzung von 3 mit Bromwasserstoff*: Zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von 0.332 g (1.10 mmol) **3** in 3 ml Ether werden 7 mmol HBr (erzeugt durch Bestrahlen einer

Lösung von 7 mmol  $\text{Br}_2$  in 20 ml Toluol mit Sonnenlicht) kondensiert. Man erwärmt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. und zieht alles im Hochvak. Flüchtige ab. Durch Sublimation des Rückstandes bei  $70^\circ\text{C}$  im Hochvak. erhält man 0.380 g (0.99 mmol, 91%) farbloses kristallisiertes *Bromdimethylsilyl)(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylsilyl)methan* (14). Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{BrSi}_3$  (381.6) Ber. C 47.21 H 9.77 Gef. C 48.12 H 10.21

**Umsetzung von 3 mit Brom:** Beim Versetzen einer Lösung von 3 in Pentan mit einer äquimolaren Menge Brom bei  $-78^\circ\text{C}$  entsteht *Brom(bromdimethylsilyl)(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylsilyl)methan* (16) in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle nach Sublimation im Hochvakuum. 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 40.74 H 8.22

**Umsetzung von 3 mit Wasser:** Beim Zutropfen von entgastem, destilliertem Wasser zu einer Lösung von 3 in Ether bei Raumtemp. bildet sich *Bis[[(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylsilyl)methyl]dimethylsilyl]oxid* (7) in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle nach Sublimation im Hochvak. bei  $70-80^\circ\text{C}$ . Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{30}\text{H}_{74}\text{OSi}_6$  (619.4) Ber. C 56.71 H 12.05 Gef. C 56.76 H 11.90

Tropft man umgekehrt langsam eine Lösung von 0.033 g (0.11 mmol) 3 in 2 ml THF zu einer auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.3 ml (16 mmol) Wasser in 7 ml THF, so bildet sich – laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum – neben 7 (30%) *(Di-tert-butylmethylsilyl)(hydroxydimethylsilyl)(trimethylsilyl)methan* (8) mit 70% Ausbeute. Charakterisierung durch Vergleich mit einer wie folgt dargestellten Probe: Man rührt ein Gemisch von 0.35 g (0.91 mmol) 14, gelöst in 2 ml Diethylether, und 0.20 g (5.0 mmol) NaOH, gelöst in 30 ml Wasser, 2 d bei Raumtemperatur. Es wird mit Pentan extrahiert, der Extrakt eingengt und der farblose Rückstand bei  $70-80^\circ\text{C}$  im Hochvak. sublimiert. 0.25 g (0.78 mmol; 86%) farbloses kristallisiertes 8. Charakterisierung: Tab. 1. – IR (KBr):  $3690\text{ cm}^{-1}$  (OH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{OSi}_3$  (318.7) Ber. C 56.53 H 12.02 Gef. C 56.36 H 12.28

**Umsetzung von 3 mit Bortrifluorid:** Beim Zutropfen von Bortrifluorid-Diethylether zu 3 in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  bildet sich *(Di-tert-butylmethylsilyl)(difluoroboryl)(fluorodimethylsilyl)(trimethylsilyl)methan* (17) – laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum – in ca. 70proz. Ausb. neben anderen, möglicherweise auf  $\text{BF}_3$ -Hydrolyse zurückgehenden Produkten. Charakterisierung:  $^1\text{H}$ -NMR-Vergleich mit authentischer, wie folgt dargestellter Probe: Zu einer Lösung von 0.49 g (0.80 mmol) 4·4 THF ( $\text{X} = \text{F}$ )<sup>2</sup> in 1 ml Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  werden 0.2 ml (1.6 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  gegeben. Man erwärmt auf Raumtemp. und läßt 24 h stehen, wobei sich (auf dem Wege über das Tetrahydrofuran-Addukt von  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Bu}_2)^2$ ) die Verbindung 17 bildet. 0.20 g (0.55 mmol; 65%) farblose Kristalle durch Sublimation bei  $60-70^\circ\text{C}$  im Hochvak. Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{BF}_3\text{Si}_3$  (368.5) Ber. C 48.89 H 9.85 Gef. C 49.03 H 10.04

**Umsetzung von 3 mit Propen:** Auf eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Mischung von 61 mg (0.20 mmol) 3 und 0.5 ml Ether in einem NMR-Rohr werden 25 ml ( $\approx 1.1$  mmol) Propengas kondensiert. Nach Abschmelzen des Glasrohrs und Erwärmen auf Raumtemp. enthält die Reaktionsmischung – laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum – *(Di-tert-butylmethylsilyl)(dimethyl-2-propenylsilyl)(trimethylsilyl)methan* (9) in quantitativer Ausbeute. Farblose, zähe Flüssigkeit nach Abziehen aller flüchtigen Anteile im Hochvak. bei Raumtemperatur. Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Si}_3$  (342.8) Ber. C 63.07 H 12.35 Gef. C 62.42 H 12.23

**Umsetzung von 3 mit Isobuten:** Auf eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Mischung von 183 mg (0.61 mmol) 3 und 1.5 ml Ether in einem NMR-Rohr werden 25 ml (1.1 mmol) Isobutengas kondensiert.



Nach Abschmelzen des Glasrohrs und Erwärmen auf Raumtemp. enthält die Reaktionsmischung – laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum – (2-Methylen-1,3-propandiyl)bis[[(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylsilyl)methyl]dimethylsilan] (10) in quantitativer Ausbeute. Farblose Kristalle nach Abziehen aller im Hochvak. bei Raumtemp. flüchtigen Anteile. Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{34}\text{H}_{80}\text{Si}_6$  (657.5) Ber. C 62.11 H 12.26 Gef. C 62.29 H 12.34

**Umsetzung von 3 mit Aceton:** Bei Zutropfen von 0.325 g (1.08 mmol) 3 in 1 ml Ether zu einer Lösung von 0.2 ml (2.7 mmol) Aceton in 2 ml Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  bildet sich (Di-tert-butylmethylsilyl)[(isopropenyloxy)dimethylsilyl](trimethylsilyl)methan (13) in quantitativer Ausbeute. Farbloses, zähflüssiges Öl nach der Destillation bei  $100-120^\circ\text{C}$  im Hochvak. Charakterisierung: Tab. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{OSi}_3$  (358.8) Ber. C 60.41 H 11.57 Gef. C 60.48 H 10.91

**Umsetzung von 3 mit 1,3-Butadien:** Auf eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Mischung von 168 mg (0.56 mmol) 3 und 0.8 ml Ether in einem NMR-Rohr werden 25 ml ( $\approx 1.1$  mmol) gasförmiges 1,3-Butadien kondensiert. Nach Abschmelzen des Rohrs und Erwärmen auf Raumtemp. enthält die Reaktionsmischung – laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum – 6-(Di-tert-butylmethylsilyl)-1,1-dimethyl-6-(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (18) in quantitativer Ausbeute. Charakterisierung durch  $^1\text{H}$ -NMR-Vergleich mit authentischer Probe<sup>2)</sup>. Vgl. auch Tab. 1.

#### Umsetzung von 3 mit Aziden $\text{RN}_3$

a) **Umsetzung mit Azidotri-tert-butylsilan:** 0.921 g (2.48 mmol) 3, gelöst in 10 ml Diethylether + 3 ml Tetrahydrofuran, werden bei  $-60^\circ\text{C}$  mit 0.610 g (2.53 mmol)  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ , gelöst in 2 ml Diethylether, versetzt. Man erwärmt die Reaktionsmischung im Laufe von 14 h auf Raumtemp., kondensiert von ihr alle bei Raumtemp. flüchtigen Anteile ab und nimmt den gelben, zähflüssigen Rückstand mit 5 ml Pentan auf. Aus dieser Lösung kristallisieren bei  $-78^\circ\text{C}$  0.686 g (2.01 mmol, 81%)  $N$ -(Tri-tert-butylsilyl)dimethylsilanimin-Tetrahydrofuran(1/1),  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}(t\text{Bu})_3 \cdot \text{THF}$ , in farblosen Nadeln. Die fraktionierende Destillation der Mutterlauge liefert bei  $40-60^\circ\text{C}$  im Hochvak. 0.486 g (1.90 mmol, 77%) Diazo(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylsilyl)methan,  $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ , als gelbes, bei  $40-45^\circ\text{C}$  im Hochvak. siedendes Öl.

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}(t\text{Bu})_3 \cdot \text{THF}$ :  $^1\text{H}$ -NMR (Pentan):  $\delta = 0.263$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.048 (s,  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ ), 2.110 + 4.420 (jeweils m, THF). – Das THF-Addukt zerfällt beim Erhitzen auf  $60^\circ\text{C}$  langsam unter Abspaltung von THF in das Dimere des Silaketimins  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}(t\text{Bu})_3$ , nämlich 1,3-Bis(tri-tert-butylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3,2,4-diazadisiletan,  $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}(\text{Si}(t\text{Bu})_3)-]_2$ , das aus Diethylether in Form farbloser, bei  $268^\circ\text{C}$  schmelzender Kristalle erhalten wird. –  $^1\text{H}$ -NMR (Ether):  $\delta = 69.6$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 109.8 (s,  $\text{Si}(t\text{Bu})_3$ ); (Benzol):  $\delta = 70.8$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 110.8 (s,  $\text{Si}(t\text{Bu})_3$ ). – MS (70 eV; Hauptisotopenpeaks, in Klammern Häufigkeit):  $m/z = 485$  (100%,  $\text{M}^+ - t\text{Bu}$ ), 262 (10), 261 (12), 130 (85,  $\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2^+$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Si}_4$  (543.2) Ber. C 61.91 H 12.95 N 5.16 Gef. C 60.84 H 12.31 N 5.93

Kristallstruktur von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}(t\text{Bu})_3 \cdot \text{THF}$  vgl. Lit.<sup>5)</sup>, Reaktionen Lit.<sup>3)</sup>.

$(t\text{Bu}_2\text{MeSi})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ :  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol):  $\delta = -0.106$  (s,  $\text{MeSi}$ ), 0.119 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.076 (s,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ). – IR (Nujol):  $2040\text{ cm}^{-1}$  (schwach, antisym. CNN-Valenzschwingung).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_2$  (270.6) Ber. C 57.71 H 11.18 N 10.35 Gef. C 59.54 H 11.63 N 10.28

**Anmerkung:** Das – verglichen mit  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  – sperrigere Azidosilan  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]/t\text{Bu}_2\text{SiN}_3$  (erhältlich durch Azidierung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]/t\text{Bu}_2\text{SiBr}^{2)}$  in Benzol mit  $\text{NaN}_3$  in Anwesenheit von 12-Krone-6; farblose Kristalle, Schmp.  $135-137^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (Ether):  $\delta = 0.238$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.155 (s,  $t\text{Bu}$ ),  $-0.280$  (s, CH); (Benzol):  $\delta = 0.217$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.059 (s,  $t\text{Bu}$ ),  $-0.359$  (s, CH) reagiert – wohl wegen zu großer Sperrigkeit – nicht mit 3.

b) **Umsetzung mit tert-Butylazid<sup>10)</sup>:** Zu einer Lösung von 0.10 g (0.10 mmol)  $t\text{BuN}_3$  in 0.5 ml Benzol werden bei Raumtemp. 0.025 g (0.080 mmol) 3 in 0.5 ml Benzol gegeben. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-

Spektrum bildet sich hierbei  $[[tert\text{-}Butyl(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl]diazod(i\text{-}tert\text{-}butylmethylsilyl)methan$ ,  $[tBu(Me_3Si)N-SiMe_2](tBu_2MeSi)C=N=N$ , mit 80% Ausbeute. Die Abtrennung der Verbindung erfolgte durch präparative HPLC (Säule C8 von DuPont, 250 mm  $\times$  21.2 mm; mobile Phase Methanol/THF/Acetonitril 84:15:1; Druck 85 bar; Flow 20 ml/min; Detektion: UV bei 220 nm; Retention: 3.2 min) ( $R_F$  = 2.67). –  $^1H$ -NMR (Benzol):  $\delta$  = –0.073 (s, MeSi), 0.395 (s, Me<sub>3</sub>Si), 0.452 (s, Me<sub>2</sub>Si), 1.123 (s,  $tBu_2Si$ ), 1.381 (s,  $tBuN$ ). – MS (70 eV, wichtige Hauptisotopenpeaks, in Klammern Häufigkeit):  $m/z$  = 399 (23%,  $M^+$ ), 384 (24,  $M^+ - 15$ ), 342 (29), 314 (34), 272 (25), 258 (26), 242 (11), 226 (53), 73 (100, Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>). – IR (NaBr): 2105  $cm^{-1}$  (schwach, antisym. CNN-Valenzschwingung).

$C_{19}H_{45}N_3Si_3$  (399.8) Ber. C 57.07 H 11.34 N 10.51 Gef. C 57.27 H 11.75 N 10.40

Anmerkung: 1) Als weiteres Umsetzungsprodukt konnte das Diazomethanderivat  $(tBu_2MeSi)(Me_3Si)CN_2$  identifiziert werden (ca. 20%; Charakterisierung s. oben), das wohl durch  $[2 + 3]$ -Cycloreversion des Addukts **19** aus **3** und  $tBuN_3$  gebildet wird. 2) Die Umsetzung von **3** mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> führt offensichtlich ähnlich wie die beschriebene Umsetzung von **3** mit Me<sub>3</sub>CN<sub>3</sub> hauptsächlich über das  $[2 + 3]$ -Cycloaddukt **19** zu dessen Umlagerungsprodukt  $[(Me_3Si)_2NSiMe_2](tBu_2MeSi)CN_2$ . –  $^1H$ -NMR (Benzol):  $\delta$  = 0.000 (s, MeSi), 0.348 (s, Me<sub>3</sub>Si), 0.447 (s, Me<sub>2</sub>Si), 0.945 (s,  $tBu_2Si$ ).

Umsetzung von **3** mit Methylvinylether: Zu einer auf –196°C gekühlten Lösung von 0.24 g (0.78 mmol) **3** in 0.8 ml Ether werden 25 ml (1.2 mmol) gasförmiger Methylvinylether kondensiert. Es bildet sich – laut  $^1H$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung – 2-(Di-*tert*-butylmethylsilyl)-1,1-dimethyl-3-methoxy-2-(trimethylsilyl)silacyclobutan (**15**) in zwei isomeren Formen mit *cis*- bzw. *trans*-Anordnung von Me<sub>3</sub>Si/OMe (vergleichbare Mengen). Man zieht alle im Hochvak. flüchtigen Anteile ab. Die Sublimation des verbleibenden Rückstandes liefert bei 80°C im Hochvak. 0.14 g (0.39 mmol) farbloses kristallisiertes **15**. Charakterisierung: Tab. 1.

$C_{18}H_{42}OSi_3$  (358.8) Ber. C 60.62 H 11.80 Gef. C 59.56 H 9.89

CAS-Registry-Nummern

**3**: 87937-47-1 / **3** · THF: 93228-68-3 / **4** · OEt<sub>2</sub> (X = F): 100229-16-1 / **4** · 4 THF (X = F): 99837-63-5 / **7**: 100207-12-3 / **8**: 87937-50-6 / **9**: 100207-13-4 / **10**: 100207-14-5 / **11**: 100207-15-6 / **12**: 100207-16-7 / **13**: 87937-52-8 / **14**: 99811-32-2 / **15a**: 100207-17-8 / **15b**: 100207-20-3 / **16**: 87937-49-3 / **17**: 87937-51-7 / **18**: 87937-53-9 / **19** (R = TMS): 100228-53-3 / Me<sub>2</sub>Si = NSi $t$ Bu<sub>3</sub> · THF: 100229-17-2 /  $[-Me_2SiN(Si $t$ Bu<sub>3</sub>-)]_2$  100207-18-9 /  $(tBu_2MeSi)(Me_3Si)CN_2$  100207-11-2 /  $[tBu(Me_3Si)NSiMe_2](tBu_2MeSi)CN_2$  100207-19-0 /  $[(Me_3Si)_2NSiMe_2](tBu_2MeSi)CN_2$  100207-21-4

- 1) 13. Mitteil. über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 65. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 12. (64.) Mitteil. l. c.<sup>2)</sup>
- 2) N. Wiberg und G. Wagner, Chem. Ber. **119**, 1455 (1986), vorstehend.
- 3) Vgl. N. Wiberg, J. Organomet. Chem. **273**, 141 (1984).
- 4) Vorläufige Mitteilungen: <sup>4a)</sup> N. Wiberg und G. Wagner, Angew. Chem. **95**, 1027 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 1005 (1983). – <sup>4b)</sup> N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller und J. Riede, J. Organomet. Chem. **271**, 381 (1984). – <sup>4c)</sup> N. Wiberg, G. Wagner und G. Müller, Angew. Chem. **97**, 220 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 229 (1985).
- 5) N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., April (1986).
- 6) H. F. Schaefer, Acc. Chem. Res. **15**, 283 (1982); Y. Apeloig und M. Karni, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 768.
- 7) A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang und W. Wong-Ng, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5667 (1982).
- 8) M. Weidenbruch und H. Pesel, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1465 (1978); P. M. Nowakowski und L. H. Sommer, J. Organomet. Chem. **178**, 95 (1979).
- 9) J. A. Miller, Tetrahedron Lett. **34**, 2959 (1975).
- 10) In Zusammenarbeit mit G. Fischer, Universität München.

[236/85]