

Reaktivität des Silaethens $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{[◇]☆}

Nils Wiberg* und Matthias Link

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München, Germany

Received July 20, 1995

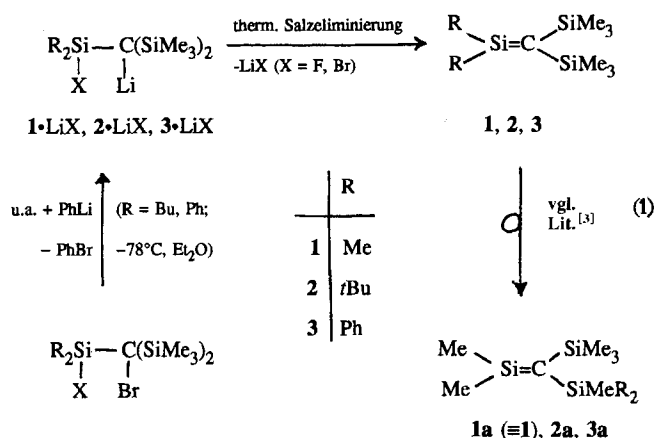
Key Words: Adduct formations, insertions, ene reactions, [2 + 2]-, [3 + 2]-, [4 + 2]-cycloadditions of $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ / Reactivity order of traps / Reactivity of $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ and $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Reactivity of the Silaethene $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{[◇]☆}

Silaethene $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**), generated as a reaction intermediate by the thermal elimination of LiX from $\text{Ph}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (X = Br, F) or by the thermal cycloreversion of the [4 + 2] cycloadduct of **3** and $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$, forms *adducts* **3** · donor, the stability of which increases in the order of donor = $\text{Et}_2\text{O} < \text{Br}^- < \text{THF} < \text{NEtMe}_2 < \text{F}^-$, and combines with the reactants a-b (e.g. R-Li; R = H, Me, nBu, Ph) with *insertion* into the a-b bond, with a=b-c-H [e.g. $\text{O}=\text{C}t\text{Bu}-\text{CH}_2-\text{H}$; $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_2-\text{H}$, R = Me, $\text{CMe}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{SiPh}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$] according to an *ene reaction*, with a=b (e.g. $\text{CH}_2=\text{CHOMe}$; $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$) or a=b=c (e.g. $t\text{Bu}_2\text{RSiN}_3$, R = Me, tBu) or a=b-c=d [e.g. $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CR}=\text{CH}_2$, R/R = H/H, Me/Me, Me/ $\text{CH}_2\text{SiPh}_2\text{CH}$ -

$(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{Ph}_2\text{C}=\text{Y}$, Y = O, NSiMe_3] with [2 + 2] or [3 + 2] or [4 + 2] cycloaddition. The following order of relative reactivity of trapping reagents for $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ was found: $\text{Ph}_2\text{CO} > t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3 > \text{butadiene} > 2,3\text{-dimethylbutadiene} > \text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3 > t\text{Bu}_3\text{SiN}_3 > \text{anthracene}$. Summing up, it may be said that going from $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ to $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ there is only a gradual but not principal change of silaethene reactivity. This change is due to increasing polarity and overcrowding of the double bond, that is increasing Lewis acidity and steric hindrance of the unsaturated silicon atom. Certainly, the former silaethene stabilizes thermally by dimerization, the latter by isomerization.

Der von uns aufgefundenene einfache Darstellungsweg zum dimerisierungslabilen Silaethen **1** durch „thermische Salzeliminierung“ gemäß Gl. (1)^[2] ermöglichte, wie wir in der Folgezeit feststellten, auch einen Zugang zu den dimerisierungsstabilen Silaethenen **2**^[3] und **3**^[4] (das Silaethen **1** dimerisiert in Diethylether selbst bei -100°C , während sich das Silaethen **2** in das bei Raumtemperatur metastabile Silaethen **2a** und das Silaethen **3** in Diethylether bei -20°C in das um 0°C zu Folgeprodukten reagierende Silaethen **3a**^[5] umlagert).



Die Synthese von **3** interessierte u. a. im Zusammenhang mit der Frage, ob ein Ersatz der beiden Methylsubstituenten am ungesättigten Silicium-Atom in **1** durch aromatische Reste zu einer Stabilisierung der ungesättigten Verbindung führt. Auch sollte geklärt werden, welche Änderungen der allgemeinen Reaktivität mit einem derartigen Substituententausch verbunden sind. Nachdem in einer ersten Mitteilung^[4] über *Erzeugung und Nachweis* des Silaethens **3** berichtet worden ist, soll nunmehr nachfolgend zur *Reaktivität* und in weiteren Mitteilungen^[5] zur *thermischen Stabilisierung* des Silaethens **3** Stellung genommen werden.

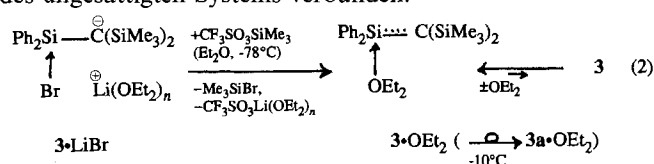
Donoraddukte von $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ als Silaethenquellen

Nach unseren bisherigen Erkenntnissen vermögen Silaethene $\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}_2$ und Silanimine $\text{R}_2\text{Si}=\text{NR}$ im Unterschied zu Ethenen $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ und Ketiminen $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$ Reagenzien mit freiem Elektronenpaar wie Ether OR_2 oder Amine NR_3 am ungesättigten Silicium-Atom unter Bildung stabiler Donor-Akzeptor-Komplexe aufzunehmen und bei erhöhter Temperatur wieder abzugeben^[6]. Da den betreffenden Addukten eine höhere Metastabilität als den donorfreien ungesättigten Siliciumverbindungen zukommt, wirken die Donoren gewissermaßen als „Silaethen-“ bzw. „Silanimin-Speicher“. Die Metastabilität der Additionsverbindungen wächst mit der Basizität der Donoren, welche in Richtung $\text{Et}_2\text{O} < \text{Br}^- < \text{THF} < \text{NMe}_3, \text{NEtMe}_2 < \text{F}^-$ ansteigt^[6]. Für eine Stabilisierung des äußerst dimerisierungslabilen Silaethens **1** genügt die Basizität von Et_2O ,

[◇] Frühere Mitteilungen: Lit.^[1].

Br^- und THF noch nicht; wir konnten aber 1-Addukte mit NMe_3 und F^- isolieren.

Das Addukt $3 \cdot \text{OEt}_2$ von schwach Lewis-basischem *Diethylether* an das Silaethen **3** erhält man gemäß Gl. (2) nach Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ zu einer auf -78°C gekühlten etherischen $3 \cdot \text{LiBr}$ -Lösung in quantitativer Ausbeute. Es ist in Et_2O bis ca. -20°C metastabil, um sich bei höheren Temperaturen in das – seinerseits weiterreagierende^[5] – Ether-Addukt des Silaethens **3a** umzulagern (Umlagerungshalbwertszeit bei 0°C ca. 15 min). Das Addukt $3 \cdot \text{OEt}_2$ ist mithin wesentlich thermostabiler als das Addukt $1 \cdot \text{OEt}_2$ (Zerfall bei -100°C)^[3]; folglich ist der Übergang von **1** nach **3** mit einer deutlichen Erhöhung der Metastabilität des ungesättigten Systems verbunden.



Das Addukt $3 \cdot \text{OEt}_2$ konnte bisher nicht in Substanz isoliert werden, dürfte aber ähnlich wie andere Silaethen-Donoraddukte – also im Sinne der in Gl. (2) wiedergegebenen Konstitutionsformel – strukturiert sein (vgl. hierzu Lit.^[6]). Auch die Silaethenquelle $3 \cdot \text{LiBr}$ kann nicht isoliert werden. Ihr in Gl. (2) angedeuteter Bau faßt die bisher bei LiX-Addukten von Silaethenen und Silaniminen erarbeiteten Ergebnisse zusammen, wonach in ihnen solvatisierte Lithium- mit $\text{R}_2\text{SiX}-\text{CR}_2$ - bzw. $\text{R}_2\text{SiX}-\text{NR}$ -Einheiten über Ionenbindungen heterovalent oder über polare CLi - und/oder XLi -Bindungen kovalent miteinander verknüpft sein können^[7]. Die als farblose Festsubstanz isolierbare Silaethenquelle $3 \cdot \text{LiF}$ enthält laut ^1H -NMR-Spektrum pro Formeleinheit ein koordinativ gebundenes Et_2O -Molekül.

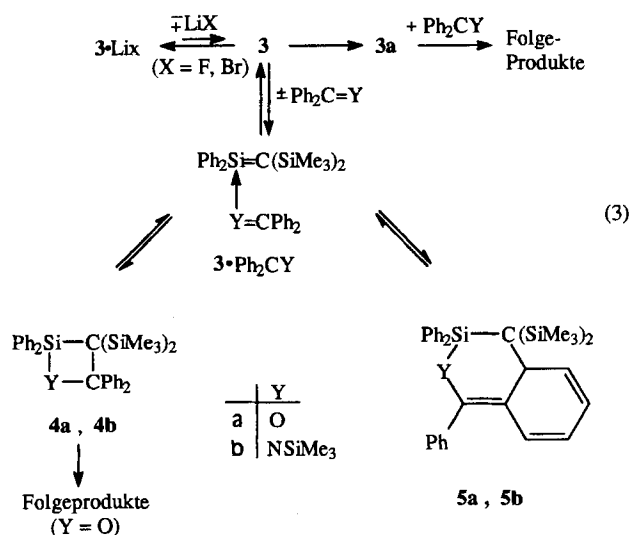
Die Silaethenquellen $3 \cdot \text{LiBr}$ sowie $3 \cdot \text{LiF}$ lassen sich im Prinzip ebenfalls als Addukte von Donoren, nämlich *Bromid* sowie *Fluorid*, an das Silaethen **3** beschreiben. Dementsprechend verhalten sich beide Verbindungen ähnlich wie das Addukt $3 \cdot \text{OEt}_2$ und verwandeln sich thermisch in ihrerseits weiterreagierende^[5] Addukte $3\text{a} \cdot \text{LiBr}$ und $3\text{a} \cdot \text{LiF}$ (Umlagerungshalbwertszeit von $3\text{a} \cdot \text{LiBr}$ bei -40°C ca. 15 min, von $3 \cdot \text{LiF}$ bei 70°C ca. 30 min). Auch ergeben sie mit geeigneten Reaktanden (s. u.) typische Abfangprodukte des Silaethens **3**.

Offensichtlich verhält sich der Donor Br^- hinsichtlich **3** Lewis-basischer als der Donor Et_2O , da *Diethylether* LiBr aus $3 \cdot \text{LiBr}$ nicht (oder, bei großem Et_2O -Überschuß, höchstens teilweise) zu verdrängen vermag. Der $\text{LiBr}/\text{Et}_2\text{O}$ -Austausch muß deshalb gemäß Gl. (2) erzwungen werden. Da sich andererseits das LiBr -Addukt von **3** rascher als das Et_2O -Addukt in die entsprechende Additionsverbindung von **3a** verwandelt, wird die Umlagerung $3 \cdot \text{LiBr} \rightarrow 3\text{a} \cdot \text{LiBr}$ möglicherweise durch LiBr katalysiert (vgl. hierzu Lit.^[5]). In *Tetrahydrofuran* (THF) verwandelt sich $3 \cdot \text{LiBr}$ wohl in $3 \cdot \text{THF}$, wie daraus folgt, daß das vorliegende Addukt entsprechend der höheren Basizität von THF thermostabiler als $3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und $3 \cdot \text{LiBr}$ ist und sich erst bei Raumtemperatur in ein – seinerseits weiterreagierendes – THF-Addukt von **3a** umwandelt. Der Donor *Ethyltrimethylamin* vermag LiBr aus $3 \cdot \text{LiBr}$ in Diethylether zu verdrängen; das Addukt $3 \cdot \text{NEtMe}_2$ ist jedoch hinsichtlich des Addukts $3\text{a} \cdot \text{NEtMe}_2$ instabil, das bei Raumtemperatur als einziges Produkt nachweisbar ist (vgl. hierzu Lit.^[5]).

Nicht enolisierbare Aldehyde $\text{RHC}=\text{O}$ und Ketone $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ (kein Wasserstoff am β -C-Atom) sowie entsprechende Iminoderivate $\text{RHC}=\text{NR}'$ und $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$ können grundsätzlich, wie wir aus einer Studie der Reaktion von Benzaldehyd und Benzophenon mit dem Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ wissen^[8], in einem ersten Reaktionsschritt Donoraddukte mit Silaethenen und Silaniminen bilden [vgl. z. B. $3 \cdot \text{Ph}_2\text{CY}$ in Gl. (3)]. Diese sind allerdings nur im Falle ungesättigter Siliciumverbindungen mit sperrigen Substituenten isolierbar und stabilisieren sich anderenfalls zu $[2 + 2]$ -Cycloaddukten. Die Reaktion von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{NSiMe}_3$) mit dem Silaethen **1** liefert, wie wir zudem fanden^[9,10], neben $[2 + 2]$ - auch $[4 + 2]$ -Cycloaddukte in bestimmten, temperaturabhängigen Gleichgewichtsmengen. Die Cycloaddukte wirken hierbei als Silaethenspeicher und bilden das Silaethen **1** bei erhöhter Temperatur unter Cycloreversion zurück, welches sich durch geeignete Reaktanden in typischer Weise abfangen läßt^[9,11] [das $[2 + 2]$ -Cycloaddukt von **1** und Ph_2CO zersetzt sich zudem unter Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und Produkten, die $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$ -Einheiten enthalten^[9]].

Analog **1** (aus $1 \cdot \text{LiBr}$) bildet **3** (aus $3 \cdot \text{LiBr}$) mit *Benzophenon* in Diethylether gemäß Gl. (3) ausschließlich ein gelbes Cycloaddukt. Letzteres (**5a**) eignet sich allerdings im Unterschied zum $[4 + 2]$ -Cycloaddukt von **1**^[9] nicht als Silaethenquelle. Auch läßt sich das thermisch aus **5a** über $3 \cdot \text{Ph}_2\text{CO}$ ohne Freisetzung von **3** möglicherweise zunächst hervorgehende $[2 + 2]$ -Cycloaddukt **4a** (anders als das $[2 + 2]$ -Cycloaddukt von **1** und Ph_2CO ^[9]) nicht fassen; man erhält ausschließlich das Ethylen $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie nicht näher charakterisierte Produkte, die wohl $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$ -Einheiten enthalten^[9]. Auch photochemisch läßt sich **5a** nicht in **4a** umlagern.

In Übereinstimmung mit der Reaktion von **1** mit $\text{PhHC}=\text{O}$ (vgl. Exp. Teil) führt die Umsetzung von **3** mit *Benzaldehyd* weder zu einem $[4 + 2]$ - noch zu einem $[2 + 2]$ -Cycloaddukt, sondern ausschließlich zum Ethylen $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und Produkten, die möglicherweise $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$ -Einheiten enthalten^[9].



Durch Erhitzen etherischer Lösungen von **3** · LiF bei 40°C in Anwesenheit von *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin erhält man gemäß Gl. (3) neben **3a**-Folgeprodukten das gelbe [4 + 2]-Cycloaddukt **5b** mit ca. 80% Ausbeute. Es setzt sich ab 80°C mit dem farblosen [2 + 2]-Cycloaddukt **4b** ins Gleichgewicht. Zugleich gehen beide Cycloaddukte bei 80°C in Folgeprodukte von **3a** und $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ über, und zwar **5b** rascher, **4b** langsamer (eine photochemische Umlagerung von **5b** in **4b** erfolgt nicht). Sowohl **5b** als auch **4b** wirken ab 80°C als Quellen für das Silaethen **3** und liefern – gelöst in erwärmten organischen Medien – mit den in den nachfolgenden Unterkapiteln aufgeführten Reagenzien typische Abfangprodukte von **3**. Im Falle von **5b** entsteht hierbei zu Beginn der Thermolyse auch **4b**, und zwar in größerer Menge bei aktiveren, in kleinerer bei trägeren 3-Fängern, aber kein Folgeprodukt von **3a** mit $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ (falls sich der Fänger nicht zu reaktionsträge verhält). Letzterer Sachverhalt deutet darauf, daß (a) die Umlagerung $\mathbf{5b} \rightleftharpoons \mathbf{4b}$ (analog $\mathbf{5a} \rightleftharpoons \mathbf{4a}$) nicht über freies **3**, sondern nur über das Addukt **3** · $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ verläuft, während sich (b) die Abfangreaktionen und die Umlagerung $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{3a}$ über **3** abwickeln (die Fängerreaktionen erfolgen hierbei rascher als die Umlagerung). Gebildetes **4b** zerfällt dann – langsamer – unter Freisetzung von abfängbarem **3**.

Das Silaethen **1** (aus **1** · LiF) bildet mit $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ bei Raumtemperatur das [4 + 2]- sowie zugleich das [2 + 2]-Cycloaddukt mit 65 bzw. 35% Ausbeute^[10]. Beide Cycloaddukte setzen sich oberhalb 60°C ins Gleichgewicht (ca. 15/85%). Generiert man **1** und **3** andererseits aus **1** · LiBr bzw. **3** · LiBr in Diethylether, so bildet sich in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ in ersterem Falle ausschließlich das Dimere von **1**, während man in letzterem Falle neben 10–20% Abfangprodukt **5b** hauptsächlich $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ -Folgeprodukte von **3a** erhält.

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß es hinsichtlich der Cycloaddition von **1** und **3** mit Ph_2CO oder $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ keine grundsätzlichen Unterschiede gibt. So sinkt die Reaktivität gegenüber **1** und **3** gemäß $\text{Ph}_2\text{CO} > \text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$; auch entstehen die [4 + 2]-Cycloaddukte beider Silaethene rascher, sind aber thermodynamisch instabiler als die [2 + 2]-Cycloaddukte.

Thermolyse der $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Quellen in Anwesenheit von Silaethenfängern

Als Quellen für das Silaethen **3** eignen sich unter den oben erwähnten Donoraddukten insbesondere **3** · LiBr, **3** · LiF und **5b**. Lösungen dieser Verbindungen enthalten im Sinne von **3** · Donor $\rightleftharpoons \mathbf{3} + \text{Donor}$ jeweils geringe Gleichgewichtsmengen an **3**. Letztere wachsen mit steigender Temperatur und sind schließlich so hoch, daß **3** in Gegenwart geeigneter Reaktanden „abfangen“ und analog **1**^[12] in Insertionsprodukte, En-Reaktionsprodukte sowie [2 + 2]-, [3 + 2]- oder [4 + 2]-Cycloaddukte übergeführt wird. Durch Fänger nachweisbare 3-Konzentrationen existieren im Falle von **3** · LiBr bereits bei –78°C, von **3** · LiF bei 30°C und von **5b** bei 80°C. Demgemäß nutzt man für Abfangreaktionen von **3** unterhalb Raumtemperatur mit Vorteil **3** · LiBr, im Temperaturbereich 30–100°C **3** · LiF und oberhalb 80°C zudem **5b**. Bei hinreichend hoher Konzentration aktiver Fänger hängt dann die Produktbildungsge-

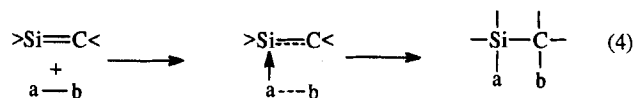
schwindigkeit im wesentlichen nur von der Quellenzerfallsgeschwindigkeit ab ($\tau_{1/2}$ für **3** · LiBr > 20 h bei –78°C, für **3** · LiF um 2 h bei 50°C und 20–30 min bei 100°C, für **5b** 20–30 min bei 100°C; Produktbildung jeweils nach 1. Reaktionsordnung).

Bei Thermolysen der 3-Quellen in Anwesenheit von 3-Fängern, die bereits mit den Quellen reagieren, unterbleibt naturgemäß die 3-Fängerreaktion. So deprotonieren die lithiumhaltigen Quellen leicht protonenaktive Stoffe im Sinne von $\text{Ph}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ph}_2\text{SiX}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{Li}^+$ ^[4]. Auch bildet sich im Zuge der sehr langsam erfolgenden Umsetzung von 1,3-Butadien mit **3** aus **3** · LiBr in Et_2O bei –78°C zusätzlich ein direkt aus **3** · LiBr und C_4H_6 hervorgegangenes Produkt (vgl. Exp. Teil). Andererseits entstehen aus 3-Quellen in Gegenwart von Fängern, die sowohl hinsichtlich der 3-Quellen als auch hinsichtlich **3** reaktionsträge sind, Abfangprodukte der aus **3** durch Umlagerung hervorgehenden Isomeren (z. B. **3a**)^[5]. Anders als im Falle der Thermolyse von 1-Quellen wurde im Falle der Thermolyse von 3-Quellen in Fängerab- oder -anwesenheit nie die Bildung eines Silaethendimeren beobachtet; die 3-Dimerisierung ist also offensichtlich sterisch behindert und erfolgt langsamer als die 3-Isomerisierung.

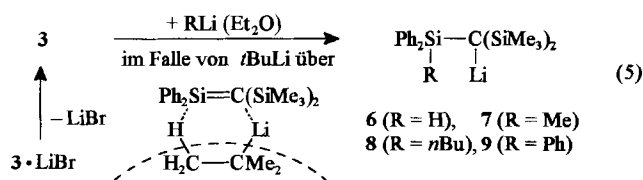
Die gefundenen Abfangprodukte deuten ihrerseits auf die intermediäre Existenz ein- und derselben Reaktionszwischenstufe, nämlich auf das Silaethen **3**. Beweisend ist hierfür zudem der Sachverhalt, daß Konkurrenzabfangprodukte unabhängig von der Art der 3-Quelle in gleichem Ausbeuteverhältnis entstehen, sofern die Quellenthermolyse unter gleichen Bedingungen erfolgt (vgl. hierzu Lit.^[4]).

Insertionen

Die Einschubung von Silaethenen $\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}_2$ in polare a–b-Einfachbindungen wie X–H, X–SiR₃, R–Li (X = Halogen, OR, NR₂; R = Organyl), die auch bei Ethenen $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ aufgefunden wird, erfolgt, wie Reaktionsstudien am Silaethen **1** lehren, in der Regel wohl gemäß Gl. (4) als Zweistufenreaktion^[11–13].



Im Falle des Silaethens **3** wurden Reaktionen mit Lithiumorganen RLi untersucht: Versetzt man eine auf –78°C gekühlte etherische Lösung von **3** · LiBr mit einer Lösung von LiH (eingesetzt in Form von *tert*-Butyllithium: *t*BuLi \rightarrow LiH + $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$) in C_5H_{12} , von MeLi in Et_2O , von *n*BuLi in C_6H_{14} oder von PhLi in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Et}_2\text{O}$, so bildet sich nach Gl. (5) das Insertionsprodukt **6**, **7**, **8** bzw. **9** (vgl. hierzu Lit.^[4,14]).



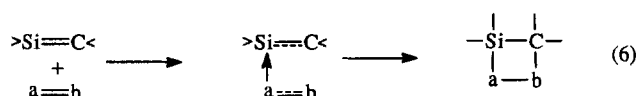
Die Produkte entstehen nicht, wie man annehmen könnte, in einer Stufe durch assoziativ-aktivierte nucleo-

phile Substitution von Br^- durch R^- in $3 \cdot \text{LiBr}$ ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion), sondern in zwei Stufen durch dissoziativ-aktivierten Br^-/R^- -Ersatz ($\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion) auf dem Wege über **3** (tatsächlich erfolgen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitutionen an Si bei -78°C noch sehr langsam). Für diesen Mechanismus spricht, daß das Silylazid $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$, welches einen sehr wirkungsvollen Fänger für **3** darstellt (s. u.), mit den Lithiumorganyle um das Silaethen zu konkurrieren vermag.

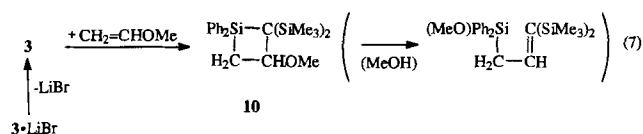
Insgesamt verlaufen Insertionen des Silaethens **3** (siliciumgebundene größere Phenylgruppen) aus sterischen Gründen langsamer als solche des Silaethens **1** (siliciumgebundene kleinere Methylgruppen). Dementsprechend bildet sich bei der Thermolyse des analog **5b** gebauten Cycloaddukts von **1** und $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ auf dem Wege über freies **1** und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ das Insertionsprodukt von **1** in die N-Si-Bindung des Ketimins mit 50% Ausbeute neben dem Dimeren von **1**^[10], während die Thermolyse von **5b** kein entsprechendes Insertionsprodukt liefert. Auch setzt sich sperriges $t\text{BuLi}$ mit **3** nicht unter Insertion zu $t\text{BuPh}_2\text{Si}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$, sondern gemäß Gl. (5) rascher unter LiH-Übertragung zu Isobuten und **6** um (vgl. Lit.^[5]).

[2 + 2]-Cycloadditionen

In entsprechender Weise wie in die σ -Bindung von Molekülen $a-b$ schieben sich Silaethene auch in eine π -Bindung von Molekülen $a=b$ in der Regel wohl zweistufig gemäß Gl. (6) ein^[11,12].



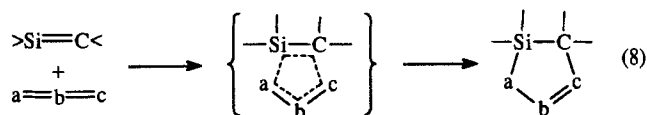
Allerdings erfolgen derartige [2 + 2]-Cycloadditionen mit **3** (Entsprechendes gilt für **1**) nicht mit ungesättigten Verbindungen, die wie Isobuten, Styrol, 1,3-Butadien oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien „unpolare“ Doppelbindungen enthalten (vgl. hierzu auch Lit.^[15]), während Moleküle wie *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin [s. Gl. (3)] oder Methylvinylether [Gl. (7)] mit **3** zu [2 + 2]-Cycloaddukten reagieren. In letzterem Falle bildet sich das Cycloaddukt **10**, dessen gespannter viergliederiger Ring in Gegenwart von Methanol unter Umlagerung geöffnet wird [Gl. (7)].



Beim Übergang von **1** zu sperrigerem **3** wächst einerseits die *sterische Behinderung* der [2 + 2]-Cycloaddition, z. B. mit der Folge, daß **1** viel rascher dimerisiert als **3**. Tatsächlich konnte die Bildung eines Dimers von **3** bisher nicht nachgewiesen werden, da die Isomerisierung von **3** in **3a** der Dimerisierung den Rang abläuft. Andererseits erfährt die [2 + 2]-Cycloaddition beim Übergang von **1** zu aciderem **3** eine *elektronische Erleichterung*. Demgemäß bilden etwa Silaethene mit polarerer Doppelbindung wie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{CR}(\text{OSiMe}_3)$ (R = Adamantyl) oder $\text{R}_2\text{Si}=\text{CHR}'$ (R = Me, Cl; R' = Neopentyl) selbst mit 1,3-Butadien auch [2 + 2]-Cycloaddukte^[16]. Somit wären [2 + 2]-Cycloadditionen von **3** mit unpolaren Ethenen durchaus zu erwarten, falls sich **3** isomerisierungsstabil verhielte.

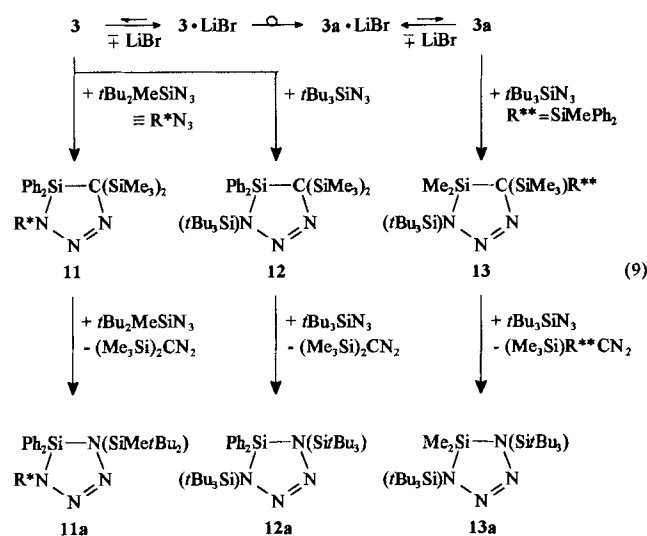
[3 + 2]-Cycloadditionen

Im Unterschied zu den Insertionen und [2 + 2]-Cycloadditionen verlaufen die [3 + 2]-Cycloadditionen von **1** als Dipolarophil mit 1,3-Dipolen $a=b=c$ wie etwa Aziden $-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ oder Distickstoffoxid $\text{O}=\text{N}=\text{N}$ nach bisherigen Ergebnissen^[11,12,17,18] ähnlich jenen mit organischen Dipolarophilen^[19] wohl in der Regel einstufig (konzertiert) gemäß Gl. (8).



Organyl- und Silylazide stellen hierbei sehr aktive Silaethen-fänger dar^[10]. Demgemäß setzt sich **1** aus $1 \cdot \text{LiBr}$ selbst bei -78°C noch vergleichsweise rasch mit sperrigem $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ zu einem [3 + 2]-Cycloaddukt um^[17], das allerdings unter [3 + 2]-Cycloreversion mit einer Halbwertszeit von 15 min bei -15°C ^[17] in das Diazomethan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ und das – seinerseits mit überschüssigem $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ unter [3 + 2]-Cycloaddition weiterreagierende – Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiMe}/\text{Bu}_2)$ zerfällt.

In analoger Weise bildet **3** aus $3 \cdot \text{LiBr}$ in Diethylether mit Azidodi-*tert*-butylmethylsilan bei -78°C ein [3 + 2]-Cycloaddukt **11**, das aber bereits um -60°C gemäß Gl. (9) in das Silanimin $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiMe}/\text{Bu}_2)$ zerfällt, wie aus der Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ und eines [3 + 2]-Cycloaddukts des Silanimins mit überschüssigem $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ hervorgeht (bezüglich einiger Argumente, die im Falle der Silylazide gegen eine direkte Reaktion mit den Silaethenquellen und für eine Reaktion auf dem Wege über die Silaethene sprechen, vgl. Lit.^[17]).

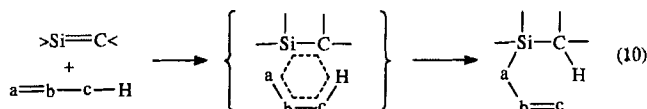


Die [3 + 2]-Cycloaddition von Azidotri-*tert*-butylsilan $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mit **3** (aus $3 \cdot \text{LiBr}$) erfolgt ähnlich wie die an **1** (aus $1 \cdot \text{LiBr}$)^[17] aus sterischen Gründen deutlich langsamer. So kann **3** nebenbei in das Silaethen **3a** isomerisieren (Isomerisierungshalbwertszeit von $3 \cdot \text{LiBr}$ bei -40°C : 15 min, s. o.), welches seinerseits mit $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in das [3 + 2]-

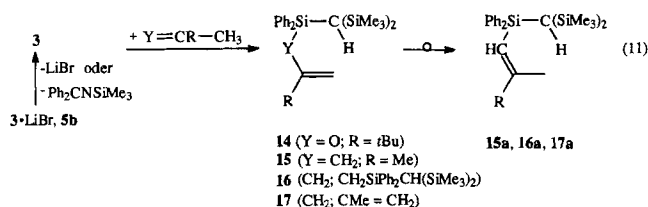
Cycloaddukt **13** übergeht. Letzteres verwandelt sich gemäß Gl. (9) unter Eliminierung von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{C}=\text{N}=\text{N}$ und sich anschließender Cycloaddition von überschüssigem $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mit dem entstandenen Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{Si}t\text{Bu}_3)^{[20]}$ in **13a**. Wegen der bisher nicht erfolgten Isolierung und Charakterisierung von **12a** sowie von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{C}=\text{N}=\text{N}$ ist allerdings eine abschließende Beurteilung der Umsetzung von **3** · LiBr mit $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ derzeit nicht möglich. Die Thermolyse von **3** · LiF und überschüssigem $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O bei 50°C führt – wegen der bei 50°C noch langsam erfolgenden Umwandlung von **3** · LiF in **3a** · LiF (s. o.) – quantitativ zu **11a** und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$.

En-Reaktionen

En-Reaktionen des Silaethens **1** als polares Enophil verlaufen wie die der organischen Ethene mit Enen $\text{a}=\text{b}-\text{c}-\text{H}$ im Zuge elektrocyclischer Reaktionen wohl meist einstufig (konzentriert) gemäß Gl. (10)^[21,22], wobei es zur Bindungsknüpfung zwischen dem Lewis-sauren Si-Atom des Silaethens mit dem Lewis-basisch wirkenden Doppelbindungsatom a der Ene kommt.



Demgemäß reagiert **1** mit stärker Lewis-basischen Enen wie z. B. Ketonen rascher als mit den weniger polaren Alkenen, und es verwundert nicht, daß **3** (aus **3** · LiBr) gemäß Gl. (11) bereits bei -78°C glatt mit *tert*-Butylmethylketon unter Bildung des En-Reaktionsprodukts **14** reagiert.



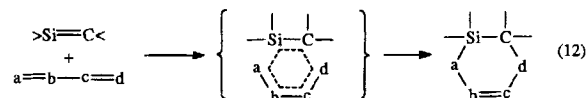
In analoger Weise bildet *Isobuten* mit **3** (aus **3** · LiBr oder aus **5b**) ein En-Reaktionsprodukt **15**, das – und zwar rascher – nochmals mit **3** unter En-Reaktion zum Produkt **16** reagiert (Entsprechendes gilt für **1**^[11,12]). Die bezüglich *Isobuten* gesteigerte, wohl auf eine Erhöhung der Lewis-Basizität des *Isobutens* nach Austausch einer Me- gegen eine elektronenschiebende Me_3SiCH_2 -Gruppe zurückgehende En-Reaktivität kommt bei tiefen Temperaturen stärker als bei höheren zum Tragen. Bezüglich der Reaktion von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) mit **3**, die u. a. zur Bildung des En-Produkts **17** führt, vgl. bei [4 + 2]-Cycloadditionen.

Die durch Thermolyse von **3** · LiBr in Gegenwart von *Isobuten* oder DMB erzeugten En-Produkte **15**, **16** bzw. **17**, lagern sich im Reaktionsmedium nach MeOH-Zugabe in **15a**, **16a** bzw. **17a** um; auch gehen die Verbindungen zum Teil in $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ über. Die Wasserstoffatom-Verschiebung und Methanolyse werden vermutlich katalytisch durch Spuren von Basen im Re-

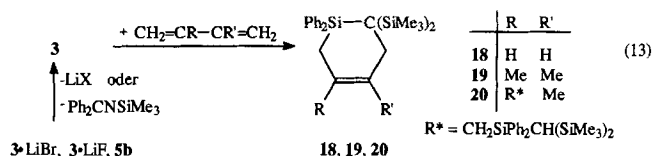
aktionsmedium (z. B. LiOPh, LiOH) ausgelöst. Dementsprechend sind die durch Thermolyse von **5b** in Gegenwart von *Isobuten* und/oder DMB erhaltenen Reaktionsgemische methanolstabil.

[4 + 2]-Cycloadditionen

[4 + 2]-Cycloadditionen („Diels-Alder-Reaktionen“) des Silaethens **1** als „elektronenarmes“ Dienophil erfolgen wie die der Ethene mit Dienen $\text{a}=\text{b}-\text{c}=\text{d}$ nach bisherigen Erkenntnissen^[22,23] einstufig (konzentriert) und rasch gemäß Gl. (12). Analoges gilt wohl für **3**.



Dementsprechend setzt sich das Silaethen **3** (aus **3** · LiBr) mit *Butadien* bereits bei -78°C langsam zum Diels-Alder-Addukt **18** um. In analoger Weise bilden sich mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) das Cycloaddukt **19** und – da DMB mit **3** im Zuge einer En-Reaktion zugleich zum Dien **16** reagiert – das Cycloaddukt **20**. Die Reaktivität der Diene hinsichtlich **3** wächst hierbei in Richtung Butadien $< \text{DMB} < \text{16}$ als Folge der Lewis-Basizitätserhöhung des Butadiens nach Austausch von Wasserstoff in 2- und 3-Position gegen Me- und Me- bzw. Me- und R^* -Gruppen (vgl. Gl. (13)) (DMB ist hinsichtlich **3** bei -78°C 9mal cycloadditionsreaktiver als Butadien, **16** um ein Vielfaches cycloadditionsreaktiver als DMB). Aus gleichem Grunde wirkt der Me_3SiCH_2 -Substituent in **16** dirigierend auf die Orientierung der [4 + 2]-Cycloaddition von **16** an **3**: es entsteht ausschließlich das Cycloaddukt mit der R^* -Gruppe in *meta*-Stellung zum Si-Atom. Das Besprochene gilt in analoger Weise für das Silaethen **1**.



Während die Bereitschaft der Silaethene zu Diels-Alder-Reaktionen mit der Basizität der Diene, d. h. der Tendenz der *Diensubstituenten*, Elektronen an das Dien abzugeben, wächst, erhöht sich die Bereitschaft der Silaethene zu En-Reaktionen mit der Acidität, d. h. der *Doppelbindungspolarität* der Silaethene. Demgemäß entsteht im Zuge der Reaktion von **3** mit DMB mehr En-Reaktionsprodukt neben dem [4 + 2]-Cycloaddukt als im Zuge der Reaktion von weniger polarem **1** mit DMB^[22] (Verzweungsverhältnis En zu [4 + 2] für **1** gleich 1:7 bei -78°C , 1:4 bei 0°C und 1:3 bei 100°C , für **3** gleich 3:7 bei -78°C und 1:1 bei $50-100^\circ\text{C}$). Die Erhöhung der sterischen *Doppelbindungsabschirmung* beim Übergang von **1** nach **3** macht sich in einer allgemeinen Reaktivitätsabnahme der Silaethene in gleicher Richtung mit der Folge einer vermehrten Fähigkeit zur Reaktionsselektion bemerkbar. U. a. aus diesem Grunde ist der Ausbeuteunterschied an [4 + 2]-Cycloaddukten bei Konkurrenz von Butadien und DMB um Silaethene im Falle des Silaethens **3** größer als im Falle des Silaethens **1** (Ausbeuteverhältnis der [4 + 2]-Cycloaddukte Silaethen + Butadien zu Silaethen + DMB für **1** ca. 1:4, für **3** ca. 1:9).

Anthracen und *Styrol* bilden mit dem aus **3** · LiX oder **5b** generierten Silaethen **3** kein Diels-Alder-Addukt. Bezüglich der [4 + 2]-

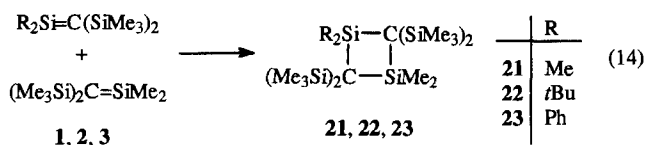
Cycloaddukte aus **3** und Benzophenon sowie *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin vgl. Gl. (3).

Abschließende Bemerkungen

Der mit einem Ersatz zweier Methyl- gegen Phenylgruppen verbundene Übergang von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) zu $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) ist nicht mit einer prinzipiellen, sondern nur mit einer graduellen Änderung der Silaethen-Reaktivität verbunden. Die Reaktivitätsunterschiede lassen sich einerseits auf eine *elektronisch bedingte Erhöhung der Doppelbindungspolarität*, d. h. der Lewis-Acidität des ungesättigten Si-Atoms, andererseits auf eine *sterisch bedingte Erhöhung der Doppelbindungsabschirmung*, d. h. der räumlichen Behinderung des ungesättigten Si-Atoms zurückführen.

Dementsprechend führt etwa die Einwirkung von Donoren sowohl auf **1** wie auch **3** zur **Adduktbildung**, wobei die Basizität der Donoren hinsichtlich beider Silaethene in der Reihe $\text{Et}_2\text{O} < \text{Br}^- < \text{THF} < \text{NR}_3 < \text{F}^-$ wächst (Ether und Bromid bilden „schwächere“, Amine und Fluorid „stärkere“ Addukte). Die Bindungspolaritätszunahme in Richtung **1** \rightarrow **3** hat aber eine größere Thermostabilitätszunahme der Addukte von **3** gegenüber den Addukten von **1** mit gleichem Donor zur Folge, d. h. die Donoraddukte von **3** sind unter vergleichbaren Bedingungen weniger gemäß $3 \cdot \text{Donor} \rightleftharpoons 3 + \text{Donor}$ dissoziiert als analoge Addukte von **1**. Die Substitution der Methylgruppen in **1** durch Phenylgruppen ist also mit einer Lewis-Aciditätserhöhung des ungesättigten Si-Atoms verbunden; die Phenylgruppen wirken mithin als induktiv elektronenziehende und nicht als mesomer elektronenschiebende Gruppen.

Legt man der Beurteilung der Stabilität eines Silaethens dessen Tendenz zur **Dimerisierung**, wie sie etwa in Gl. (14) für die ungesättigten Verbindungen **1**, **2** und **3** formuliert ist, zugrunde, so ist der Übergang von **1** nach **3** mit einer deutlichen Stabilitätserhöhung verbunden; denn **1** dimerisiert bereits bei -100°C , während **3** zunächst bis zu einer Temperatur um 0°C , bei welcher eine Isomerisierung erfolgt (s. u.), keiner $[2 + 2]$ -Cyloaddition unterliegt. Ersichtlich beruht aber die betreffende Erhöhung der Dimerisierungsstabilität nicht auf der mesomeren Einbeziehung der $\text{SiC}-\pi$ -Bindung in das π -Elektronensystem der Phenylgruppen, wie man annehmen könnte, sondern auf der sterischen Abschirmung dieser π -Bindung durch die Phenylgruppen. D. h., die Bildung des Dimeren **23** ist – wie übrigens auch die des Dimeren **22** – aus sterischen Gründen langsamer als die Bildung des Dimeren **21**.



Während sich die Dimerisierungstendenz beim Übergang von **1** nach **3** vermindert, erhöht sich in gleicher Richtung offensichtlich die Tendenz zur **Isomerisierung** der Silaethene gemäß Gl. (1). Diese Annahme erklärt sich durch den Sach-

verhalt, daß die Geschwindigkeit vergleichbarer Reaktionen (hier Umlagerung $\text{Si}=\text{C}-\text{SiMe}_2 \rightarrow \text{MeSi}-\text{C}=\text{Si}$) häufig mit dem exergonen Charakter der betreffenden Umsetzung wächst^[24]. Nun erfolgt der Übergang **1** \rightarrow **1a** ersichtlicherweise thermoneutral, wogegen die Umlagerung **3** \rightarrow **3a** aus elektronischen Gründen (Abnahme der Lewis-Acidität des ungesättigten Si-Atoms) thermodynamisch begünstigt ist (vgl. hierzu Lit.^[5]; die Isomerisierung **2** \rightarrow **2a** ist aus sterischen Gründen begünstigt^[3]). Wie die Untersuchungen zur Thermolyse des $[4 + 2]$ -Cycloaddukts **5b** lehren (s. oben), erfolgen die durch Erhitzen von **3**-Quellen ausgelösten Silaethenumlagerungen über das freie Silaethen **3**.

Bisher ist es wegen der jeweils rascher erfolgenden Isomerisierung von **3** nicht gelungen, **3** in sein Dimeres **23** überzuführen. Es entsteht demgemäß bei Abfangreaktionen des aus Quellen freigesetzten Silaethens nie als Nebenprodukt. Da die Isomerisierung nach erster, die Dimerisierung aber nach zweiter Reaktionsordnung erfolgt, und sich mithin die Geschwindigkeit der Bildung von **23** mit wachsender **3**-Konzentration stärker als die der Verbindungs-isomerisierung erhöht, könnte die **3**-Dimerisierung – falls sie über eine $[2 + 2]$ -Cycloaddition von **3** verläuft – gegebenenfalls im Zuge der thermischen Stabilisierung von schwachen, bei tiefer Temperatur in Substanz isolierten **3**-Donoraddukten gelingen. Abfangreaktionen von **1** werden anders als jene von **3** meist von einer Dimerenbildung begleitet, falls auf einen Fängerüberschuß verzichtet wurde^[9,11,12].

Die Geschwindigkeit der **Produktbildung** von Fängern mit den aus Quellen unter vergleichbaren Bedingungen erzeugten Silaethenen **1** und **3** sollte sich einerseits bei Übergang von **1** nach **3** wegen der geringeren Gleichgewichtskonzentration und wachsenden Sperrigkeit des Silaethens verringern, andererseits wegen der in gleicher Richtung wachsenden Doppelbindungspolarität erhöhen. In summa bilden sich die **3**-Abfangprodukte im Zuge der Thermolyse vergleichbarer Silaethenquellen etwas langsamer als die **1**-Abfangprodukte. Wie bereits erwähnt, weisen die erhaltenen Abfangprodukte einander entsprechende Zusammensetzungen auf; auch sinkt die Reaktivität der Fänger hinsichtlich **1** und **3** etwa in der Reihe $\text{Ph}_2\text{CO} > t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3 > \text{Butadien} > \text{DMB} > \text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3 > t\text{Bu}_3\text{SiN}_3 > \text{Anthracen}$ (vgl. Lit.^[11] und Exp. Teil). Es ändern sich aber die relativen Reaktivitäten der Fänger (vgl. hierzu insbesondere das Unterkapitel über $[4 + 2]$ -Cycloadditionen).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt (Aufbewahrung von Lösungsmitteln und flüssigen Reagenzien über Molekularsieb, Trocknen gasförmiger Reagenzien durch Tieftemperaturfraktionierung). Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: **3** \cdot LiBr^[4], **3** \cdot LiF^[4], **5b**^[4], $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ^[4], $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ ^[17], $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ^[17]. Zur Verfügung standen Lithiumorganyle, organische Ene und Diene.

NMR: Jeol FX 90 Q oder Jeol GSX 270, δ -Werte gegen internes TMS (^1H , ^{13}C) oder externes TMS (^{29}Si). – Die Produkttrennungen erfolgten in einigen Fällen durch HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule: 21.2×250 mm; Füllung: Zorbax ODS;

Fluß: 20 ml/min; Detektion: UV bei 230 nm, Refraktometrie). Bezüglich der Charakterisierung einer Reihe von im allgemeinen Teil erwähnten Abkömmlingen von **3** vgl. Lit.^[4]. – Die Molmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der Masse und des Isotopenmusters der M^+ - und Bruchstück-Peaks massenspektroskopisch (Varian CH 7) überprüft.

Umsetzung von 3 · LiBr mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester und Thermolyse von gebildetem 1 · OEt₂: Man versetzt eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1.00 mmol **3** · LiBr in 15 ml Et_2O mit 1.10 mmol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$. Laut ^1H -NMR-Spektrum der Lösung bei -80°C (gemessen wurde jeweils die Verschiebung der SiMe_3 -Protonen) geht hierbei **3** · LiBr ($\delta = -0.213$ bei -80°C) unter fast vollständigem Verbrauch von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ ($\delta = 0.493$ bei -80°C) in Me_3SiBr ($\delta = 0.556$ bei -80°C) und eine neue Substanz über ($\delta = -0.157$ bei -80°C), bei der es sich gemäß dem Verhältnis der Flächen der SiMe_3 -Protonensignale von Me_3SiBr und der fraglichen Substanz (1:2), der Bildung typischer Folgeprodukte von **3** nach Zugabe geeigneter Reagenzien zur Lösung [z. B. $+\text{MeOH} \rightarrow \text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; Charakterisierung: Lit.^[4]], der von **3** · LiBr in Et_2O verschiedenen Verbindungsthermostabilität und nach unseren bisherigen Erkenntnissen über die Donoradduktbildung von Silaethenen^[6] um *1,1-Diphenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)silaethen-Ether* (**3** · OEt₂) handelt. Die erhaltene Reaktionslösung ist laut ^1H -NMR-Spektrum bis -20°C metastabil; bei 0°C erfolgt nach kurzer Induktionsperiode Umlagerung ($\tau_{1/2}$ ca. 15 min) von **3** · OEt₂ in das Addukt **3a** · OEt₂ (δ für $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_2/\text{SiMe} = -0.022/0.144/0.509$; vgl. hierzu Lit.^[5]), welches sich bei Raumtemp. in Folgeprodukte verwandelt^[5].

Thermolyse von 3 · LiX in Ab- oder Anwesenheit von Tetrahydrofuran oder Ethyldimethylamin: Die aus PhLi und $\text{Ph}_2\text{CBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -78°C in Et_2O erhaltene Lösung von **3** · LiBr^[4] ist laut ^1H -NMR-Spektrum bis -60°C metastabil; bei -40°C erfolgt nach kurzer Induktionsperiode Umlagerung ($\tau_{1/2}$ 15 min) von **3** · LiBr in das ab 0°C labile Addukt **3a** · LiBr (δ für $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_2/\text{SiMe} = -0.033/0.144/0.490$; vgl. Lit.^[5]). – **3** · LiF ist andererseits laut ^1H -NMR-Spektrum in Diethylether bis 50°C metastabil (nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile bei Raumtemp. besteht der verbleibende Rückstand laut ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 aus **3** · LiF · OEt₂); bei 70°C bildet sich ($\tau_{1/2}$ ca. 30 min) eine große Anzahl neuer Produkte^[5]. – Die aus PhLi und $\text{Ph}_2\text{SiBrC}-\text{Br}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -78°C in THF erhaltene Lösung (wohl **3** · THF) ist laut ^1H -NMR-Spektrum bis 0°C metastabil; bei Raumtemp. Zersetzung zu einer großen Anzahl neuer Produkte^[5]. – Erwärmt man eine etherische, auf -78°C gekühlte Lösung von **3** · LiBr und NEtMe_2 (Molverhältnis 1:1; es liegt wohl **3** · NEtMe_2 vor^[5]) auf Raumtemp., so enthält die Lösung **3a** · NEtMe_2 (δ für $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_2/\text{SiMe} = -0.030/0.210/0.507$; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[5]). **3a** · NEtMe_2 wandelt sich in Ether deutlich langsamer als **3a** · LiBr oder **3a** · OEt₂ in Folgeprodukte um ($\tau_{1/2}$ über 10 h bei Raumtemp.).

Thermolyse von 3 · LiBr in Anwesenheit von Benzaldehyd, Benzophenon oder N-(Trimethylsilyl)benzophenonimin und Thermolyse sowie Photolyse von gebildetem 5a und 5b.

a) Man versetzt eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1.00 mmol **3** · LiBr [aus $\text{Ph}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und PhLi] in 23 ml Et_2O mit 0.10 ml (1.00 mmol) PhHCO (A), 0.18 g (1.00 mmol) Ph_2CO (B) oder 0.53 ml (2.00 mmol) $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ in jeweils 2 ml Et_2O und erwärmt das Reaktionsgemisch im Laufe von 15 h auf Raumtemp. Anschließend kondensiert man alle i. Vak. flüchtigen Bestandteile ab, nimmt den Rückstand in Pentan auf, trennt die Lösung von ungelöstem LiBr und kondensiert Pentan wieder ab. Laut ^1H -NMR-Spektrum im Falle A Bildung von $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (Iden-

tifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe; vgl. folgenden Versuch) neben Produkten, die möglicherweise $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$ -Einheiten enthalten, im Falle B Bildung von **5a** (s. u.) in quantitativer Ausbeute und im Falle C Bildung von **5b** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[4]) mit 10–20% Ausb. (die Thermolyse etherischer **3** · LiF-Lösungen bei 40°C in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ führt zu **5b** mit 80% Ausb.^[4]).

b) Beim Erwärmen auf 80°C zersetzt sich **5a** in Et_2O unter Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[12]) und Produkten, die möglicherweise $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$ -Einheiten enthalten. Die gleichen Produkte bilden sich in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien; es gibt keine Hinweise für eine Reaktion des Diens mit **3** aus **5a**. Die Thermolyse etherischer **3** · LiF-Lösungen bei 80°C führt in Anwesenheit von Ph_2CO laut ^1H -NMR auf dem Wege über **5a** (maximale Ausbeute nach ca. 5 h) zu den Produkten der **5a**-Thermolyse (kein Hinweis auf die intermediäre Existenz von **4a**). Eine Bildung von **4a** bei Bestrahlung von **5a** mit einer Hg-Lampe bei Raumtemperatur kann ausgeschlossen werden.

c) Beim Erwärmen von **5b** in Et_2O auf 100°C beobachtet man laut ^1H -NMR-Spektrum eine rasche Eduktabnahme ($\tau_{1/2}$ ca. 1 h) und parallel hierzu die Bildung der [2 + 2]-Cycloaddukte von $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ und **3** (= **4b**; s. u.) bzw. **3a**, welche – langsamer ($\tau_{1/2}$ ca. 10 h) – unter Mitwirkung von $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ in Folgeprodukte von **3a** übergehen (vgl. Lit.^[5]). Das Verhältnis der beiden [2 + 2]-Cycloaddukte, deren Anteil nach 2–3 h mit 40–50% maximal ist, bleibt während der Thermolyse nahezu unverändert 1:2. Eine Bildung von **4b** bei Bestrahlung von **5b** mit einer Hg-Lampe bei Raumtemperatur kann ausgeschlossen werden.

4,4a-Dihydro-1,3,3-triphenyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-3H-2-oxa-3-silanaphthalin (5a) fällt als gelbes Öl an, das bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. – ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = 0.123$ (s; SiMe_3), 0.158 (s; SiMe_3), 4.97/5.50/5.91/5.91/6.53 (m/m/m/m/m; >CH-CH=CH-CH=CH-), 7.10–7.29/7.38–7.53/7.85–7.96 (m/m/m; Verhältnis 9:4:2; CPh, SiPh_2); (C_6D_6): $\delta = 0.173$ (s; SiMe_3), 0.348 (s; SiMe_3), 5.12/5.50/5.95/5.95/6.70 (m/m/m/m/m; >CH-CH=CH-CH=CH-), 7.00–7.20/7.59–7.79/8.13–8.24 (m/m/m; Verhältnis 9:4:2; CPh, SiPh_2); (CDCl_3): $\delta = 0.145$ (s; SiMe_3), 0.167 (s; SiMe_3), 4.98/5.61/5.98/5.98/6.59 (m/m/m/m/m; >CH-CH=CH-CH=CH-), 7.30–7.50/7.58–7.77/8.02–8.13 (m/m/m; Verhältnis 9:4:2; CPh, SiPh_2). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.37$ (q; SiMe_3), 3.84 (q; SiMe_3), 14.94 (s; CSi_3), 38.47/118.1/124.1/126.3/128.1/115.4/152.1 (d/d/d/d/d/s/s, $\text{>CH-CH=CH-CH=CH-C=C-O}$), 134.5 + 138.2/135.2 + 135.7/127.8 + 128.0/129.3 (s + s/d + d/d + d/d; *i-o-lm-lp-C* von SiPh_2), 136.9/129.8/127.5/130.7 (s/d/d/d; *i-o-lm-lp-C* von CPh). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -8.77$ (SiPh_2), -0.65 (SiMe_3), 2.66 (SiMe_3). Eine massenspektrometrische Charakterisierung von **5a** war wegen seiner Thermolabilität unmöglich. – Mit Methanol setzt sich **5a** zu $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[4]) und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ um.

2,3,4,4a-Tetrahydro-1,3,3-triphenyl-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-2-aza-3-silanaphthalin (5b) kristallisiert aus $\text{MeOH}/t\text{BuOMe}$ in gelben Kristallen aus (Zers. ca. 80°C). – Bezüglich der Verbindungsscharakterisierung vgl. Lit.^[4].

2,2,4,4-Tetraphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan (4b) wird mit Vorteil aus Thermolysaten von **5b** in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) isoliert, da DMB die Bildung des [2 + 2]-Cycloaddukts von **3a**, aber nicht die des [2 + 2]-Cycloaddukts von **3** unterbindet (vgl. hierzu allgemeinen Teil). Z. B. werden 0.30 g (0.50 mmol) **5b** und 0.60 ml (5.3 mmol) DMB in 5 ml Et_2O 2 h auf 100°C erhitzt. Laut ^1H -NMR bilden sich

hierbei **17**, **19**, **20** und **4b** zu 32, 45, 8 und 15%. Nach Abkondensation aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile der mit 0.5 ml MeOH versetzten Reaktionslösung (zur Überführung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ und Me_3SiOMe) erfolgte die Trennung des verbleibenden Verbindungsgemischs nach Lösen in 1 ml MeOH/1 ml C_6H_6 durch präparative HPLC [mobile Phase: MeOH/ $\text{H}_2\text{O}/t\text{BuOMe} = 97/3/0$ (Start) $\rightarrow 100/0/0$ (nach 16 min) $\rightarrow 90/0/10$ (nach 20 min) $\rightarrow 100/0/0$ (nach 28 min; Gradient, konkav, Kurven 9,9,10); Retentionszeiten: 15.1 min (**17**), 17.4 min (**19**), 18.9 min (**4b**), 29.8 min (**20**)]. Verbindung **4b** fällt in farblosen Kristallen an, Schmp. 146°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = -0.292$ [s, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$], -0.095 (s, NSiMe_3), $7.23-7.42/7.72-7.95$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*); (C_6D_6): $\delta = -0.060$ [s, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$], 0.075 (s, NSiMe_3), $7.07-7.26/7.96-8.16$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*); (CDCl_3): $\delta = -0.322$ [s, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$], -0.099 (s, NSiMe_3), $7.24-7.42/7.71-7.92$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.49$ (q; NSiMe_3), 6.34 [q; $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$], 39.45 (s; CSi_3), 79.71 (s; CPh_2), $127.1/129.4/136.3/139.1$ (d/d/d/s; *m-lp-lo-li-SiPh}_2*), $126.9/127.2/130.7/147.0$ (d/d/d/s; *p-lm-l-o-li-CPh}_2*). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -9.66$ (SiPh_2), -4.07 [$\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$], 0.51 (NSiMe_3). – $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{NSi}_4$ (594.1): ber. C 70.76, H 7.97, N 2.36; gef. C 71.38, H 8.22, N 2.48. – Molmasse 593 (MS).

Thermolyse von 1 · LiBr in Anwesenheit von Benzaldehyd^[25]: Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bildet sich beim Erwärmen einer auf -100°C gekühlten Lösung von 5.24 mmol **1** · LiBr und 2 ml (22.9 mmol) $\text{PhHC}=\text{O}$ in 50 ml Et_2O $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, [$-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-$]₂ und eine weitere Substanz [laut MS und NMR $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{SiMe}_2-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$]. 2-Phenyl-1,1-bis(trimethylsilyl)ethen destilliert als farblose Flüssigkeit bei $70^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvak.}$ ab (Dissertation K. Schurz, Universität München, 1988). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.006$ (s, SiMe_3), 0.249 (s, SiMe_3), 7.27 (m, Ph), 7.82 (s, CH). – Fünftägige Einwirkung von überschüssigem Methanol auf $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Benzol liefert quantitativ $\text{PhHC}=\text{CH}_2$ und 2 Me_3SiOMe .

Thermolyse von 3 · LiBr in Anwesenheit von Azidodi-tert-butylmethylsilan oder Azidotri-tert-butylsilan: Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.50 g (1.00 mmol) $\text{Ph}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 22 ml Et_2O , welche zusätzlich 0.44 g (2.2 mmol) $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (A), 2.99 g (15.0 mmol) $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (B), 0.44 g (2.2 mmol) $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (C), 0.44 g (2.2 mmol) $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (D) oder 0.72 g (3.0 mmol) $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (E) enthält, 1.00 mmol MeLi in 3 ml Et_2O (A, B), 1.00 mmol BuLi in 3 ml Hexan (C) bzw. 1.00 mmol PhLi in 0.5 ml Benzol/2.5 ml Et_2O (D, E) und erwärmt die Reaktionsgemische im Laufe von 15 h auf Raumtemp. Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich im Falle von A und B 5 bzw. 22% **11a** (s. u.) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[12]) neben 95 bzw. 78% $\text{Ph}_2\text{SiMe}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[4]), im Falle von C und D 100% **11a** (s. u.) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[12]), im Falle von E ca. 40% **12a** [nicht rein isoliert und deshalb nicht eindeutig identifiziert; $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 1.05$ (s; 2 $\text{Si}t\text{Bu}_3$)] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[12]) sowie 60% **13a** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[17]) neben $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{CN}_2$ [nicht rein isoliert und deshalb nicht eindeutig identifiziert; $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = -0.008$ (s; SiMe_3), 0.588 (s; SiMe)]. – **Anmerkungen.** 1) Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösung D bei ansteigenden Temperaturen lehren, daß (i) bei -78°C das Cycloaddukt **11** gebildet wird [$\delta(\text{Et}_2\text{O}) = 0.057$ (s; SiMe_3), 0.169 (s; SiMe), $t\text{Bu}$ -Signale durch Et_2O -Signale verdeckt], (ii) das Cycloaddukt **11** ab -60°C in **11a** und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ übergeht, (iii) die Cycloaddukte **11** und **11a** unterhalb 0°C nur wenig löslich sind, (iv) auskristallisiertes Cycloaddukt **11** nicht in **11a** und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ zerfällt. – 2) Die zweitägige Thermolyse von **3** · LiF mit überschüssigem $t\text{Bu}_2\text{Me}$ -

SiN_3 in Et_2O bei 50°C führt mit einer Halbwertszeit um 100 min quantitativ zu **11a** und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$.

1,4-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-5,5-diphenyl-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (11a) kristallisiert nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile der Reaktionsgemische C und D, Aufnahme der Rückstände in Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile aus Pentan in farblosen Kristallen mit 93% Ausb., Schmp. 152°C . – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = -0.139$ (s; 2 SiMe), 0.918 (s; 2 $\text{Si}t\text{Bu}_2$), $7.38-7.47/7.73-7.84$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*); (C_6D_6): $\delta = -0.066$ (s; 2 SiMe), 1.04 (s; 2 $\text{Si}t\text{Bu}_2$), $7.13-7.22/7.82-7.93$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*); (CDCl_3): $\delta = -0.192$ (s; 2 SiMe), 0.889 (s; 2 $\text{Si}t\text{Bu}_2$), $7.35-7.44/7.69-7.80$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*); – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.26$ (q; 2 SiMe), 21.00 (s; 4 CMe_3), 28.48 (q; 4 CMe_3), $127.8/130.8/132.7/136.9$ (d/d/d/s; *m-lp-li-o-Ph*). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -15.25$ (SiPh_2), 11.30 (2 $\text{SiMe}t\text{Bu}_2$). – $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Si}_3$ (553.0): ber. C 65.16, H 9.48, N 10.13; gef. C 66.49, H 9.68, N 9.64. – MS: m/z 551 [$\text{M}^+ - \text{H}$].

Thermolyse von 3 · LiBr in Anwesenheit von Methylvinylether

a) Man kondensiert zu einer Lösung von 1.00 mmol **3** · LiBr [aus $\text{Ph}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und PhLi] in 25 ml Et_2O bei -78°C 10 mmol $\text{CH}_3\text{OCHCH}_2$, beläßt die Mischung 3.5 d bei -78°C und erwärmt dann auf Raumtemp., oder man kondensiert zu einer Lösung von 0.10 mmol **3** · LiF [aus $\text{Ph}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und PhLi] in 0.5 ml Et_2O 1.0 mmol $\text{CH}_3\text{OCHCH}_2$ und erwärmt dann die Mischung 1 h auf 60°C (Reaktionshalbwertszeit um 100 min). Laut $^1\text{H-NMR}$ jeweils quantitative Bildung von 3-Methoxy-1,1-diphenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclobutan (**10**), das nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile, Versetzen des Rests mit Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile als farbloses Öl verbleibt. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = -0.074/0.014$ (s/s; $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$), 2.21 (m; CH_2), verdeckt (OMe), 4.48 (m; CH), $7.23-7.34/7.59-7.70$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*); (C_6D_6): $\delta = 0.094/0.269$ (s/s; $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$), $1.95/2.17$ (dd/dd; $J_s, J', J'' = -13.9, 8.4, 7.2$ Hz; CH_2), 3.15 (s; OMe), 4.50 (m; CH), $7.06-7.17/7.60-7.71$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*); (CDCl_3): $\delta = -0.044/0.034$ (s/s; $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$), $1.96/2.28$ (dd/dd; $J_s, J', J'' = -13.9, 8.3, 6.9$ Hz; CH_2), 3.35 (s; OMe), 4.49 (m; CH), $7.32-7.43/7.61-7.72$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.17/4.06$ (q/q; $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$), 21.81 (t; CH_2), 29.02 (s; CSi_3), 55.55 (q; OMe), 79.95 (d; CH), $127.8/129.4/135.0/136.4$ (d+d/d+d+d/s+s; *m-lp-l-o-li-Ph*). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -14.31$ (SiPh_2), $-2.90/0.39$ ($\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$). – $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{OSi}_3$ (398.8): Molmasse 398 (MS).

b) Die Methanolyse von **10** führt gemäß Gl. (7) zu 1-Methoxy-1,1-diphenyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-buten, das nach Abkondensieren als farbloses Öl verbleibt. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0.141/0.198$ (s/s; $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$), 2.45 (d; $J = 8.3$ Hz; CH_2), 3.40 (s; OMe), 6.99 (t; $J = 8.3$ Hz; CH), $7.15-7.23/7.60-7.07$ (m/m; *o-p-l-m-Ph*). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.351/1.76$ (q/q; $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$), 25.58 (t; CH_2), 51.70 (q; OMe), $127.8/130.0/134.9/139.6$ (d/d/d/d/s; *m-lp-l-o-li-Ph*), 133.9 (s; CSi_2), 151.2 (d; CH). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -9.38/-2.11$ ($\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$), -6.25 (SiPh_2). – $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{OSi}_3$ (398.8): Molmasse 398 (MS).

Thermolyse von 5b in Anwesenheit von Isobuten: Man erhitzt 0.030 g (0.05 mmol) **5b** und 0.5 mmol $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ in 0.5 ml C_6D_6 13 h auf 100°C . Laut $^1\text{H-NMR}$ Bildung von 67% **15** und 33% **16**. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile erfolgt die Trennung des verbleibenden Gemischs nach Lösen in 1 ml $t\text{BuOMe}/1$ ml MeOH durch HPLC [mobile Phase: MeOH; Retentionen: 0.3 min (**15**), 27.8 min (**16**)]. – **Anmerkung:** Beim langsamen Erwärmen von 1.0 mmol **3** · LiBr und 2.0 mmol bzw. 20 mmol $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ in 25 ml Et_2O (-78°C) auf Raumtemp. bilden sich 100% **16** bzw. 15% **15** + 85% **16**. Bei Zusatz von MeOH zur Mischung verwandeln sich (wohl basenkatalysiert) **15/16** in

15a/16a; zusätzlich bildet sich $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[4]).

[*Bis(trimethylsilyl)methyl*](2-methyl-2-propenyl)diphenylsilan (**15**): Farbloses Öl. – ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = -0.047$ (s; CH), -0.003 (s; 2 SiMe₃), 1.51 (m; CCH₃), 2.27 (m; SiCH₂), 4.56 (m; =CH₂), 7.22–7.32/7.53–7.64 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): $\delta = 0.013$ (s; =CH), 0.073 (s; 2 SiMe₃), 1.59 (m; CCH₃), 2.35 (m; SiCH₂), 4.76 (m; =CH₂) 7.13–7.22/7.64–7.75 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): $\delta = -0.063$ (s; CH), -0.025 (s; 2 SiMe₃), 1.54 (m; CCH₃), 2.25 (m; SiCH₂), 4.58 (m; =CH₂), 7.28–7.38/7.52–7.63 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.85$ (d; CH), 3.58 (q; 2 SiMe₃), 26.18 (q; CMe), 27.07 (t; SiCH₂), 111.0 (t; =CH₂), 127.3/128.9/135.8/137.9 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-Ph), 143.3 (s; >C=). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -10.12$ (SiPh₂), 0.03 (2 SiMe₃). – $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Si}_3$ (396.8), MS: m/z 380 [$\text{M}^+ - \text{CH}_4$].

4-Methylen-2,2,6,6-tetraphenyl-1,1,7,7-tetrakis(trimethylsilyl)-2,6-disilaheptan (**16**): Farblose Kristalle, Schmp. 145°C. – ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = -0.125$ (s; 4 SiMe₃), 0.008 (s; 2 CH), 1.82 (m; 2 SiCH₂), 4.36 (m; =CH₂), 7.23–7.32/7.51–7.62 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): 0.007 (s; 4 SiMe₃), 0.092 (s; 2 CH), 2.02 (m; 2 SiCH₂), 4.64 (m; =CH₂), 7.15–7.23/7.67–7.78 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): -0.156 (s; 4 SiMe₃), -0.123 (s; 2 CH), 1.79 (m; 2 SiCH₂), 4.35 (m; =CH₂), 7.25–7.33/7.48–7.59 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.42$ (d; 2 CH), 3.71 (q; 4 SiMe₃), 29.15 (t; 2 SiCH₂), 110.9 (t; =CH₂), 127.3/128.9/136.0/137.4 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-Ph), 143.3 (s; >C=). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -9.46$ (2 SiPh₂), -0.08 (4 SiMe₃). – $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{Si}_6$ (737.5): ber. C 68.40, H 8.75; gef. C 67.63, H 9.06. – MS: m/z 721 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

[*Bis(trimethylsilyl)methyl*](2-methyl-1-propenyl)diphenylsilan (**15a**): Farblose Kristalle, Schmp. 109°C. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.037$ (s; 2 SiMe₃), 0.056 (s; CH), 1.54/1.89 (d/d; $J = 0.8/1.2$ Hz; CMe₂), 5.77 (m; –CH=), 7.14–7.23/7.67–7.78 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.96$ (d; CH), 3.24 (q; 2 SiMe₃), 25.73/30.11 (q/q; CMe₂), 120.7 (d; –CH=), 127.6/128.6/135.4/138.9 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-Ph), 155.2 (s; CMe₂). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -18.15$ (SiPh₂), 0.28 (2 SiMe₃). – $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Si}_3$ (396.8): ber. C 69.62, 9.14; gef. C 69.47, H 9.48. – Molmasse 396 (MS).

4-Methyl-2,2,6,6-tetraphenyl-1,1,7,7-tetrakis(trimethylsilyl)-2,6-disila-3-hepten: Es entsteht nur ein Isomeres, wahrscheinlich die *trans*-Form; farblose Kristalle, Schmp. 139°C. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.041/0.007$ (s/s; 2 CH), 0.045/0.086 (s/s; 4 SiMe₃), 1.58 (d; CCH₃), 2.74 (d; SiCH₂), 5.84 (m; –CH=), 7.13–7.24/7.62–7.80 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.91/2.95$ (d/d; 2 CH), 3.19/3.76 (q/q; 4 SiMe₃), 27.62 (q; CCH₃), 33.68 (t; SiCH₂), 120.8 (d; –CH=), 127.4 + 127.6/128.4 + 129.1/135.5 + 135.9/137.5 + 139.1 (d + d/d + d/d + d/s + s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-Ph), 156.7 (s; >C=). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -18.11/-9.38$ (2 SiPh₂), 0.02/0.07 (4 SiMe₃). – $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{Si}_6$ (737.5): ber. C 68.40, H 8.75; gef. C 69.04, H 9.13. – Molmasse 736 (MS).

Thermolyse von **3** · LiBr in Anwesenheit von *tert*-Butylmethylketon: Man tropft zu einer Lösung von 1.00 **3** · LiBr [aus $\text{Ph}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und PhLi] in 25 ml Et_2O bei -78°C 2.00 mmol $t\text{BuMeC}=\text{O}$, belässt die Mischung 3.5 d bei -78°C und erwärmt dann auf Raumtemp. Laut ^1H -NMR quantitative Bildung von [*Bis(trimethylsilyl)methyl*](1-*tert*-butylvinyl)oxydiphenylsilan (**14**), das nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile, Versetzen des Rests mit Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile als farbloses Öl verbleibt. – ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = 0.003$ (s; 2 SiMe₃, CH), verdeckt ($t\text{Bu}$), 3.76/4.10 (d/d; $J = 2.0$ Hz; CH₂), 7.25–7.35/7.62–7.73 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): $\delta = 0.127$ (s; 2 SiMe₃), 0.206 (s; CH), 1.17 (s; $t\text{Bu}$), 3.97/4.16 (d/d; $J = 2.0$ Hz; CH₂), 7.15–7.23/

7.77–7.88 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): $\delta = 0.017$ (s; 2 SiMe₃), 0.140 (s; CH), 1.16 (s; $t\text{Bu}$), 3.76/4.11 (d/d; $J = 2.0$ Hz; CH₂), 7.33–7.42/7.67–7.78 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.37$ (q; 2 SiMe₃), 5.82 (d; CH), 28.37 (q; CMe₃), 36.59 (s; CMe₃), 89.66 (t; CH₂), 127.4/129.4/135.4/136.6 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-Ph), 164.1 (s; >C=). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -6.44$ (SiPh₂), -0.24 (2 SiMe₃). – $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{OSi}_3$ (440.8): Molmasse 440 (MS).

Thermolyse von **3** · LiX in Anwesenheit von Butadien: Man kondensiert zu einer Lösung von 1.00 mmol **3** · LiBr [aus $\text{Ph}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und PhLi] in 25 ml Et_2O bei -78°C 10 mmol Butadien und erwärmt dann die Mischung im Laufe von 15 h auf Raumtemp., oder man kondensiert zu einer Lösung von 0.03 mmol **3** · LiF [aus $\text{Ph}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ + PhLi] in 0.5 ml Et_2O 0.5 mmol Butadien und erhitzt die Mischung 2 d auf 50°C . Laut ^1H -NMR quantitative Bildung von **18** (s. u.). – Anmerkung: Belässt man eine etherische Lösung von 1 mmol **3** · LiBr und 10 mmol Butadien 15 h (A), von 1 mmol **3** · LiBr und 10 mmol Butadien 60 h (B) oder von 1 mmol **3** · LiBr und 20 mmol Butadien 3.5 d (C) bei -78°C und versetzt dann das Gemisch mit MeOH, so bildet sich laut ^1H -NMR **18** mit 38% (A), 58% (B) bzw. 85% (C) neben $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$ (**24**) [$\text{R} = \text{Ph}_2\text{SiBr}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$; s. u.] mit 4, 9 bzw. 15% Ausb. und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[4]) mit 58, 33 bzw. 0% Ausb. (**24** entsteht nur in einer Form, wohl der *trans*-Form; der Bildungsmechanismus von **24** ist noch unklar). Die Trennung der Produkte erfolgte nach Lösen der von flüchtigen Anteilen im Ölpumpenvak. befreiten Reaktionsgemische in 3 ml MeOH/3 ml C_6H_6 durch präparative HPLC [mobile Phase: MeOH; Retentionszeiten: 9.7 min (**18**), 23.5 min (**21**)].

1,1-Diphenyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (**18**) verbleibt nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile und Auskristallisieren aus Pentan in farblosen Kristallen, Schmp. 63°C . – ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = -0.011$ (s; 2 SiMe₃), 1.77 (m; SiCH₂), 2.58 (m; CCH₂), 5.98 (m; CH=CH), 7.19–7.29/7.48–7.59 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): $\delta = 0.075$ (s; 2 SiMe₃), 1.75 (m; SiCH₂), 2.52 (m; CCH₂), 5.93 (m; CH=CH), 7.10–7.20/7.58–7.69 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): $\delta = -0.010$ (s; 2 SiMe₃), 1.81 (m; SiCH₂), 2.57 (m; CCH₂), 6.03 (m; CH=CH), 7.32–7.43/7.54–7.65 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.96$ (q; 2 SiMe₃), 2.76 (s; Si₃C), 15.48 (t; SiCH₂), 27.36 (t; CCH₂), 127.6/129.0/135.5/138.9 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-Ph), 129.3 (d; SiCH₂CH), 130.3 (d; CCH₂CH). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -10.01$ (SiPh₂), 3.15 (2 SiMe₃). – $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{Si}_3$ (394.8): ber. C 69.98, H 8.68; gef. C 70.82, H 8.88. – Molmasse 394 (MS).

1,8-Dibrom-1,1,8,8-tetraphenyl-2,2,7,7-tetrakis(trimethylsilyl)-1,8-disila-4-octen (**24**): Farblose Kristalle, Schmp. 190°C . – ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = 0.114$ (s; 4 SiMe₃), 2.88 (m; 2 CH₂), 5.71 (m; 2 CH), 7.29–7.39/7.77–7.88 (m/m; *o*-,*p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): $\delta = 0.225$ (s; 4 SiMe₃), 3.06 (m; 2 CH₂), 5.94 (m; 2 CH), 7.09–7.19/7.95–8.06 (*o*-,*p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): $\delta = 0.150$ (s; 4 SiMe₃), 2.86 (m; 2 CH₂), 5.69 (m; 2 CH), 7.32–7.42/7.80–7.91 (m; *o*-,*p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.22$ (q; 4 SiMe₃), 11.99 (s; 2 Si₃C), 34.14 (t; 2 CH₂), 127.4/129.8/136.4/136.4 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-Ph), 132.7 (d; 2 CH). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.52$ (4 SiMe₃), 8.64 (2 SiPh₂). – $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{Br}_2\text{Si}_6$ (895.3): ber. C 56.35, H 6.98; gef. C 55.98, H 7.12. – Molmasse 892/894/896 (MS; rel. Intensität 1:1:1).

Thermolyse von **3** · LiX und **5b** in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB): Bezüglich der in Et_2O bei -78 , 50 oder 100°C durchgeführten Thermolysen und bezüglich der Identifizierung von **17**, **19** und **20** vgl. Lit.^[4]. – Anmerkungen: 1) Die Halbwertszeit der Thermolyse von **3** · LiF und DMB in Et_2O bei 50°C

beträgt zu Reaktionsbeginn um 150 min. – 2) Bei der Thermolyse von 1.00 mmol **3** · LiBr, 2 mmol DMB und 18 mmol 1,3-Butadien in Et₂O bei –78°C bilden sich laut ¹H-NMR 21% **18**, 5% Butadien-Nebenprodukte (s. o.), 20% **19**, 6% **17** und 48% **20** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben, s. o.).

* Herrn Prof. Dr. Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] 41. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums. – 40. Mitteilung: Lit.^[6], zugleich 97. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 96. Mitteilung: N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1054. – 95. Mitteilung: I. Kovács, G. Baum, D. Fenske, N. Wiberg, H. Schuster, K. Karaghiosoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 453.
- [2] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3505.
- [3] N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1455, 1467.
- [4] N. Wiberg, M. Link, G. Fischer, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 409.
- [5] N. Wiberg, M. Link, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1241–1250, nachstehend; N. Wiberg, K.-S. Joo, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [6] N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 67, und dort zitierte Literatur.
- [7] Vgl. hierzu z.B. *t*Bu₂SiF–CLi(SiMe₃)₂ · 4 THF^[3], Me₂SiF–CLi(SiMe₃)(SiMe/Bu₂) · (12-Krone-4)₂ (N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, 6, 35), *t*Bu₂SiF–CLi(GeMe₃)₂ · 2 THF (N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, P. Mikulcic, G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; *i*Pr₂SiF–NLi(Mes*) · 3 THF (U. Klingebiel, R. Boese, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 195, C 17); *t*Bu₂SiF–NLi*t*Bu · 2 THF (U. Klingebiel, D. Stalke, S. Vollbrecht, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, 47, 27).
- [8] N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, J. Riede, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 935.
- [9] N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, 43, 1468.
- [10] N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, 42, 1055.
- [11] N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, 42, 1062.
- [12] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3518.
- [13] Die Umsetzung der 3-Quellen **3** · LiX, **3** · OEt₂ und **5a** mit Methanol führt zu Ph₂Si(OMe)–CH(SiMe₃)₂ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[4]). Die Verbindung entsteht aber wohl nicht auf dem Wege über **3**, sondern durch Reaktion von Methanol mit der Quelle **3** · LiX (rasche Protonierung mit sich anschließendem Br/OMe-Austausch), **3** · OEt₂ (rascher Et₂O/MeOH-Austausch; Weg über **3** allerdings nicht auszuschließen), **5a** (da Diene als gute Fänger mit **5a** keine 3-Cycloaddukte bilden, ist auch eine Bildung des MeOH-Addukts von **3** auf dem Wege über freies **3** aus **5a** unwahrscheinlich).
- [14] Die Produkte **6–9**, die sich durch Methanol oder Brom [oder Ph₂SiBr–CBr(SiMe₃)₂ als Bromierungsmittel] in Ph₂SiR–CH(SiMe₃)₂ bzw. Ph₂SiR–CBr(SiMe₃)₂ überführen lassen (R = Me, Bu, Ph; vgl. Lit.^[4]), bilden sich – wegen der hohen Geschwindigkeit des Br[–]/R[–]-Austauschs – auch im Zuge der zu **3** · LiBr führenden Umsetzung von Ph₂SiBr–CBr(SiMe₃)₂ mit RLi in Et₂O bei –78°C in mehr oder weniger großer Ausbeute (MeLi: 100%; BuLi: 36%; PhLi: 0%; vgl. Lit.^[4]). Interessanterweise entsteht **7** zudem als Produkt der thermischen Stabilisierung von **3** · LiBr in An- oder Abwesenheit von **9** (vgl. hierzu Lit.^[5]).
- [15] N. Wiberg, G. Fischer, K. Schurz, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1605.
- [16] A. G. Brook, K. Vorspohl, R. R. Ford, M. Hesse, W. J. Chatterton, *Organometallics* **1987**, 6, 2128; P. R. Jones, T. F. O. Lim, R. A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4970; N. Auner, C. Seidenschwanz, N. Seewald, *Organometallics* **1992**, 30, 1151.
- [17] N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1203, 1213.
- [18] N. Wiberg, T. Passler, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [19] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604, 742.
- [20] N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **1963**, 75, 742.
- [21] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 556.
- [22] N. Wiberg, S. Wagner, G. Fischer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1981, und dort zitierte Literatur.
- [23] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 779.
- [24] A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener Chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1964**.
- [25] K. Schurz, Dissertation, Universität München, **1988**.

[95111]