

Thermische Stabilisierung des Silaethens $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹◇¹☆

Nils Wiberg* und Matthias Link

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

Received July 20, 1995

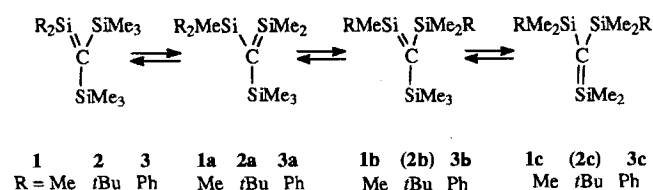
Key Words: Methyl and phenyl group migrations in $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ / Silaethenes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMePh}_2)(\text{SiMe}_3)$, $\text{PhMeSi}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{SiMe}_3)$, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ / Silaethene dimers / Disilaindanes / Silaethene reactions with Et_2O and with $\text{Ph}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ / Insertions of silaethenes into SiN bond of $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$

Thermal Stabilization of the Silaethene $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹◇¹☆

Silaethene $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) (generated from $\text{Ph}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 = 3 \cdot \text{LiBr}$ in Et_2O at -78°C) reversibly isomerizes fast by methyl migration, then a bit slower by phenyl migration, and finally fast by methyl migration into thermodynamically more stable $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMePh}_2)(\text{SiMe}_3)$ (**3a**), then into medium stable $\text{PhMeSi}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{SiMe}_3)$ (**3b**), and finally into most stable $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ (**3c**) (cf. Schemes 1 and 2; Figure 1). Simultaneously with isomerization **3a** → **3c** [2 + 2] cycloadditions (dimerizations) of **3a** and **3c** occur (formation of **3a** · **3a**, **3a** · **3c**, **3c** · **3c**; cf. Scheme 2). Over and above that, silaethenes **3a** and **3c** irreversibly isomerize into disilaindanes **4a**, **4b**, and **4c** (cf. Scheme 6). Certainly, the latter reactions are even slow at 100°C . Thermolysis of **3a** · **3a**, **3a** · **3c**, **3c** · **3c** at 340°C , on the other hand, leads by way of [2 + 2] cycloreversion and the intermediate formation of an equilibrium mixture of **3**, **3a**, **3b**, **3c** almost quantitatively to **4**. In addition to the thermolysis products mentioned above, products of **3** and its isomers **3a**, **3b**, **3c** with the solvents (for example Et_2O ; cf. Scheme 7), with the silaethene sources (for example **3** · LiBr ; cf. Scheme 8), or with products formed from sources besides silaethene **3** (for example $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$; cf. Scheme 4) are observed.

Vor einigen Jahren erkannten wir^[2], daß die Methylgruppen des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) nicht starr mit ihren Siliciumpartnern verknüpft sind, sondern im Sinne des Schemas 1 von Silicium- zu Silicium-Atom unter **Isomerisierung** der Verbindung wandern. Verbindung **1** stellt also ein fluktuierendes Molekül dar, in welchem jedes Silicium-Atom mal einfach, mal doppelt mit dem zentralen Kohlenstoff-Atom verknüpft vorliegt. Allerdings unterscheiden sich die Partner des thermoneutralen Gleichgewichts **1** ⇌ **1a** ⇌ **1b** ⇌ **1c** in keiner Eigenschaft. Setzt man aber das teilweise deuterierte Silaethen **1** mit $\text{R} = \text{CD}_3$ ein, so werden die Isomeren offenkundig und bilden sich, wie zudem gefunden wurde, im statistisch zu fordernden Molverhältnis 1:6:12:9 (**1b** existiert hierbei als *E*- und *Z*-Konfigurationsisomeres).

Schema 1. Reversible Isomerisierung des Silaethens **3**



Im Falle des Silaethens $\text{tBu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) weisen die Partner des hier möglichen Gleichgewichts **2** ⇌ **2a** ⇌ **2b** ⇌ **2c** unterschiedliche Strukturen auf. Wie wir allerdings

¹◇¹ Frühere Mitteilungen; Lit.^[1].

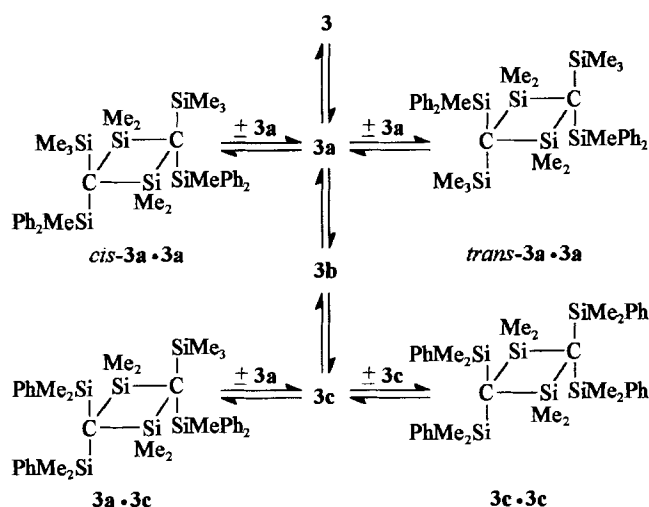
fanden^[3], kommt der *tert*-Butylgruppe keine Wandertendenz zu, so daß hier der Prozess nach Umlagerung von **2** in das thermodynamisch stabilere und praktisch ausschließlich vorliegende Silaethen **2a** abbricht.

Da Phenylgruppen wanderfreudig sind, sollte das Silaethen $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) ein ideales Objekt für das Studium der in Schema 1 wiedergegebenen Umlagerungsprozesse darstellen. Allerdings ist hier wie in anderen Fällen (z. B. **1**, **2**) zusätzlich die für Silaethene charakteristische Stabilisierung durch **Dimerisierung**, wie sie etwa in Schema 2 für die Isomeren **3a** und **3c** formuliert ist, zu berücksichtigen: erfolgt diese vergleichbar rasch wie die Isomerisierung, so wird die Einstellung des in Schema 1 vorgestellten Gleichgewichts gestört. Tatsächlich dimerisiert das Silaethen **3** aus sterischen Gründen vergleichsweise langsam, so daß sich **3** ohne Dimerenbildung in das – thermodynamisch stabilere – Silaethen **3a** umlagert, das aber seinerseits dimerisierungs- und isomerisierungslabil ist.

Anders als **3a** verhält sich **2a** dimerisierungsstabil^[3]; auch lagert es sich – wie erwähnt – nicht weiter in **2b**, **c** um. Es unterliegt aber nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen einer raschen Methylgruppenfluktuation im $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}-\text{SiMe}_3$ -Molekülteil; zudem liegt in kleiner Gleichgewichtskonzentration die isomere Form **2** vor^[4]. Das Silaethen **1** schließlich ist äußerst dimerisierungslabil (Dimerisierung bereits bei -100°C). Trotzdem läßt sich die Methylgruppenfluktuation dieser ungesättigten Verbindung beobachten, sofern man das Silaethen aus seinem [2 + 2]-Cycloaddukt mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ bei 120°C generiert^[2]. Bei dieser Temperatur ist die Konzentration an **1** im Gleichgewicht mit der Quelle und damit die Dimerisierungsgeschwindigkeit noch sehr klein.

Nachdem in einer früheren und der vorhergehenden Veröffentlichung über *Darstellung und Nachweis* sowie *Reaktivität* des Silaethens **3** berichtet worden ist^[5,6], soll nun nachfolgend auf die *thermische Stabilisierung* von **3** eingegangen werden. Diese erfolgt bei niedrigen Temperaturen sowohl unter „reversibler Isomerisierung“ in **3a**, **b**, **c** (Schema 1) als auch zugleich unter Dimerisierung zu **3a** · **3a**, **3a** · **3c**, **3c** · **3c** (Schema 2), bei höheren Temperaturen unter „irreversibler Isomerisierung“ in Disilaindane (Schema 6). Zudem entstehen nebenbei Produkte, an deren Bildung andere, versuchsbedingt vorliegende Stoffe (z. B. Solvens) beteiligt sind.

Schema 2. „Dimerisierung“ der durch Isomerisierung aus **3** hervorgehenden Silaethene



Produkte der thermischen Stabilisierung von $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Reversible Isomerisierung von **3**

Das Silaethen **3** und seine Isomeren **3a**, **b**, **c** lassen sich nicht in Substanz isolieren. Sie existieren nur in Form von Donoraddukten, welche gemäß Silaethen + Donor \rightleftharpoons Silaethen + Donor als Quellen für die betreffenden ungesättigten Verbindungen in einem Lösungsmittel wirken (vgl. hierzu Lit.^[6]). Die Gleichgewichtskonzentration an freiem Silaethen wächst hierbei für eine bestimmte Quelle mit steigender Temperatur und bei festgelegter Temperatur mit sinkender Lewis-Basizität des Donors ($\text{F}^- > \text{NR}_3 > \text{THF} > \text{Br}^- > \text{Et}_2\text{O}$)^[6] sowie sinkender Lewis-Acidität des Silaethens ($\mathbf{3} > \mathbf{3b} > \mathbf{3a}, \mathbf{3c}$; vgl. weiter unten).

Dementsprechend läßt sich die Lage des **Umlagerungsgleichgewichts** $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{3a} \rightleftharpoons \mathbf{3b} \rightleftharpoons \mathbf{3c}$ nur indirekt aus der Lage des für die Donoraddukte von **3**, **3a**, **b**, **c** gültigen Gleichgewichts erschließen. Wie sich in diesem Zusammenhang aus ^1H -NMR-spektroskopischen und chemischen Studien des Verhaltens des Addukts $\text{Ph}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3** · LiBr) bzw. des Addukts $\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{SiPh}_2=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3** · OEt_2) in Diethylether bei steigender Temperatur ergab (vgl. Exp. Teil), besteht der erste Stabilisierungsschritt in einer um

-40°C (**3** · LiBr) bzw. -20°C (**3** · OEt_2) einsetzenden und über freies **3** ablaufenden vollständigen Umlagerung in die Addukte **3a** · LiBr bzw. **3a** · OEt_2 (vgl. Schema 3)^[6]. Somit liegt der Schluß nahe, daß **3a** thermodynamisch stabiler sei als **3**.

Die weitere thermische Stabilisierung des Addukts **3a** · LiBr erfolgt dann um -20°C einerseits durch Umlagerung in das Addukt **3c** · LiBr und – hauptsächlich – durch $[2+2]$ -Cycloaddition der aus den Addukten **3a** · LiBr und **3c** · LiBr freigesetzten Silaethene **3a** und **3c** (vgl. Schema 2 und unten. Entsprechendes gilt für **3a** · OEt_2 .) Da das Silaethen **3c** aus **3a** gemäß Schema 1 auf dem Wege über das Silaethen **3b** entstehen muß, aber eine Bildung des Addukts **3b** · LiBr anders als die der Addukte **3a** · LiBr und **3c** · LiBr weder ^1H -NMR-spektroskopisch noch chemisch (durch Methanolzugabe zum Thermolysat; vgl. Schema 3) nachgewiesen werden konnte, liegt der Schluß nahe, daß **3b** thermodynamisch instabiler ist als **3a** und **3c**. Für diese Vorstellung spricht auch der Befund, daß die Umwandlung der Addukte von **3a** über **3b** in **3c** erst bei höherer Temperatur eintritt als die Umwandlung der Addukte von **3** in **3a** (aufgrund der, verglichen mit **3**, geringeren Acidität von **3a** müßte für die Addukte das Umgekehrte gelten, wäre **3b** thermodynamisch stabiler als **3a**). Die nachfolgend diskutierten Thermolysen der Addukte **3** · $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und **3** · LiF weisen schließlich auf eine höhere Stabilität von **3c** gegenüber **3b** und damit auf den in Abb. 1 skizzierten Stabilitätsgang der Silaethene **3**, **3a**, **b**, **c**.

Schema 3. Isomerisierung des Addukts **3** · LiBr und Stabilisierung von **3** · LiBr sowie seiner Isomeren durch Methanol

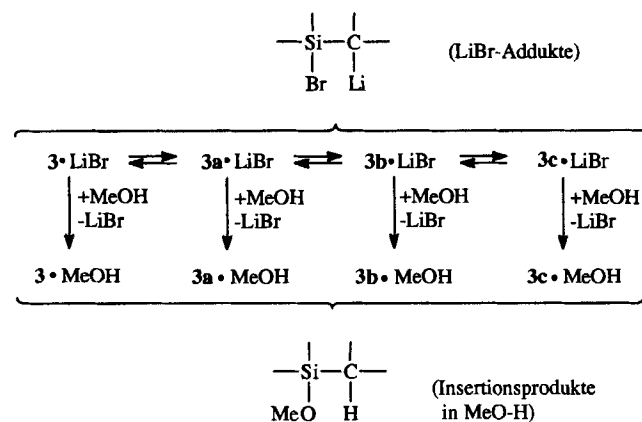
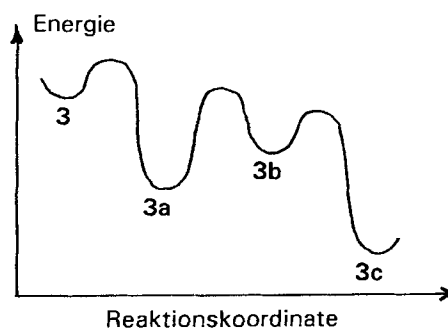
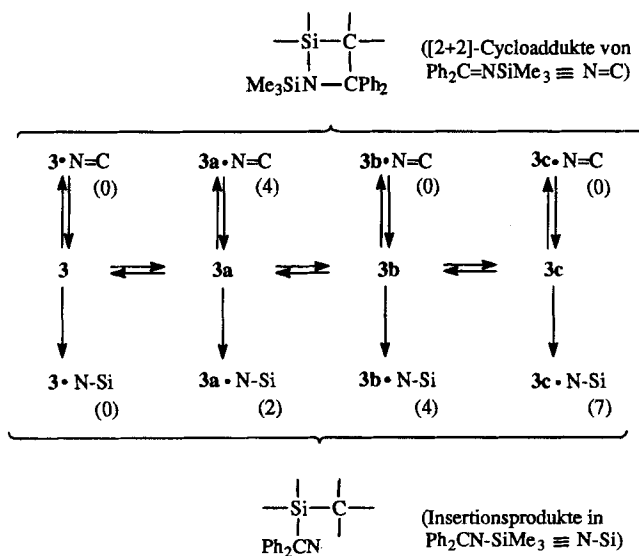


Abb. 1. Reaktionskoordinatendiagramm (schematisch) der Umlagerung $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{3a} \rightleftharpoons \mathbf{3b} \rightleftharpoons \mathbf{3c}$



Thermolysiert man das [2 + 2]-Cycloaddukt $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ von **3** und *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin 3.5 Tage in Diethylether bei 100°C, so verwandelt es sich auf dem Wege über die freien Silaethene **3** und **3a** (s. u.) in das [2 + 2]-Cycloaddukt **3a** · $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$, das sich wohl seinerseits in die [2 + 2]-Cycloaddukte **3b** · $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und – darüber hinaus – **3c** · $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ umlagern kann (vgl. Schema 4 sowie Lit.^[6]). Letztere drei Cycloaddukte wirken wie $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ als Silaethenquellen, wobei aber **3a** · $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ – möglicherweise sterisch bedingt – am langsamsten in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und Folgeprodukte des zugleich freigesetzten Silaethens zerfällt. Es ist demgemäß selbst nach 3.5 Tagen bei 100°C noch nicht vollständig verbraucht, während die anderen [2 + 2]-Cycloaddukte mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ im Reaktionsgemisch nach dieser Zeit nicht mehr aufgefunden werden. Statt ihrer haben sich – abgesehen von einigen Nebenprodukten (s. u.) – hauptsächlich Dimere der Silaethene (s. u.), ferner Insertionsprodukte der Silaethene in die N–Si-Bindung von $\text{Ph}_2\text{CN}-\text{SiMe}_3$ gebildet (vgl. Schema 4; sowohl die Dimeren als auch die Insertionsprodukte stellen bei 100°C stabile Reaktionsendprodukte dar).

Schema 4. Isomerisierung des [2 + 2]-Cycloaddukts $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und Stabilisierung von $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ sowie seiner Isomeren mit *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin (auf die Angabe von aufgenommenem oder abgegebenem $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet; die Angaben in Klammern geben das relative Verhältnis der Produktausbeuten nach 3.5 d bei 100°C wieder)

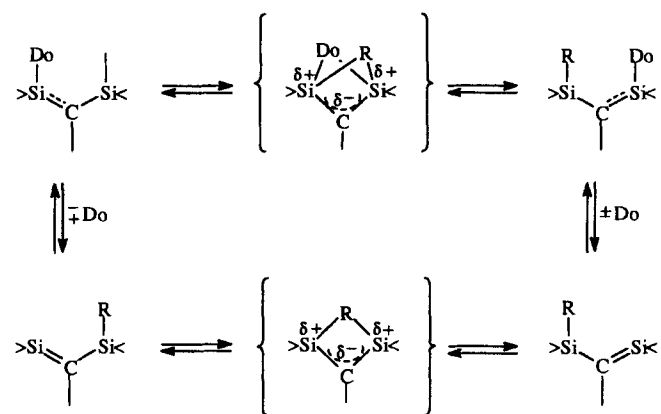


Da die Insertionsgeschwindigkeiten der Silaethene **3a** und **3c** wegen ihrer ähnlichen Acidität und Sperrigkeit vergleichbar sein sollten, die Ausbeute des Insertionsprodukts **3a** · $\text{Ph}_2\text{CN}-\text{SiMe}_3$ aber deutlich niedriger als die von **3c** · $\text{Ph}_2\text{CN}-\text{SiMe}_3$ ausfällt (Schema 4), liegt der Schluß nahe, daß **3c** thermodynamisch stabiler sei als **3a** (vgl. hierzu Abb. 1). Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Bildung des Insertionsprodukts **3b** · $\text{Ph}_2\text{CN}-\text{SiMe}_3$; es stellt

die bisher einzige aufgefundene Verbindung dar, welche die intermediäre Existenz des Silaethens **3b** nahelegt. Offensichtlich ist also die Insertionsgeschwindigkeit des Silaethens **3b** wegen besonders günstig gelegener elektronischer und sterischer Gegebenheiten besonders hoch.

Für die in Schema 1 wiedergegebenen Isomerisierungsvorgänge lassen sich insbesondere zwei **Umlagerungsmechanismen** diskutieren: Gemäß Schema 5 könnte die Isomerisierung einerseits in einer gleichzeitigen (dyotropen) Vertauschung des Donors und einer Methyl- bzw. Phenylgruppe zwischen zwei Si-Atomen oder andererseits – nach Freisetzen des donorgebundenen Silaethens – im Platzwechsel nur einer Methyl- bzw. Phenylgruppe bestehen (letzterer Mechanismus ist in sterischer Sicht günstiger). Durch eine Studie der Thermolyse des [4 + 2]-Cycloaddukts von **3** und $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ in Ab- oder Anwesenheit von **3**-Fängern wie 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bei 80°C (Et_2O als Medium) ließ sich für die Umlagerung $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3 \rightarrow 3a \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ein Reaktionsablauf über intermediär gebildetes Silaethen **3** belegen (vgl. hierzu Lit.^[6]). Entsprechendes trifft wohl auch für die Isomerisierung anderer Donoraddukte von **3**, **3a**, **b**, **c** zu. Für diese Vorstellung spricht auch die Isomerisierungerschwerung mit wachsender Adduktstabilität. Im Falle der Isomerisierung von $3 \cdot \text{LiBr} \rightarrow 3a \cdot \text{LiBr}$ (Schema 3) ergaben sich allerdings Hinweise auf eine katalytische Beschleunigung der Umlagerung durch LiBr ^[6] (möglicherweise stabilisiert Li^+ die Isomerisierung durch Addition an den zentralen, negativ polarisierten Kohlenstoff).

Schema 5. Denkbare Mechanismen der reversiblen Isomerisierung der Silaethene **3**, **3a**, **b**, **c** (Do = Donor; R = Me oder Ph)



Dimerisierung der 3-Isomeren

Das Silaethen **3** stabilisiert sich rascher durch Isomerisierung in das Silaethen **3a** als durch Dimerisierung zu $3 \cdot 3$ ^[6]. Das Isomere **3a** vermag sich seinerseits sowohl zu *cis*- oder *trans*-**3a** · **3a** zu dimerisieren als auch in **3c** umzulagern. Letzteres Silaethen reagiert wiederum mit **3a** und **3c** zu den [2 + 2]-Cycloaddukten **3a** · **3c** und **3c** · **3c** (vgl. Schema 2). [2 + 2]-Cycloaddukte der Silaethene **3** und **3b** mit **3a**, **3b** oder **3c** bilden sich als **Dimerisierungsprodukte** wegen der Kurzlebigkeit von **3** und **3b** nicht.

Ist die Thermolysetemperatur hinreichend höher als die Zerfallstemperatur der **3**-Quellen (25°C für $3 \cdot \text{LiBr}$ in Et_2O oder $3 \cdot \text{LiF}$ in C_6H_6 bzw. 100°C für $3 \cdot \text{LiF}$ in Et_2O bzw.

$3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ in Et_2O), aber kleiner als die für die irreversible Isomerisierung von **3** notwendige Temperatur (s. u.), so bilden sich die vier erwähnten „Dimere“ als Hauptprodukte der thermischen **3**-Stabilisierung; auch hängt dann das Verhältnis der in den Dimeren vorliegenden Mengen an Silaethenen **3a** und **3c** nur von der Thermolysetemperatur und nicht von der Silaethenquelle ab. Es liegt bei Raumtemperatur mit ca. 6:3 unter, bei 100°C mit ca. 6:16 über dem statistisch zu forderndem Verhältnis von 6:9 (vgl. einleitende Bemerkungen). Eine Erklärung findet dieser Sachverhalt darin, daß die Einstellung des Gleichgewichts $3 \rightleftharpoons 3a \rightleftharpoons 3b \rightleftharpoons 3c$ – als Voraussetzung für die Ausbildung der **Dimerisierungsgleichgewichte** – wegen der höheren, zur Bildung von **3c** aus **3a** benötigten Aktivierungsenergie erst bei 100°C genügend rasch erfolgt und daß die thermodynamische Stabilität der Silaethene in Richtung $3 < 3b < 3a < 3c$ wächst (vgl. Abb. 1).

Die **Dimerisierungsgeschwindigkeiten** der Silaethene sind im Falle der Bildung von *cis*-**3a** · **3a**, *trans*-**3a** · **3a** und **3c** · **3c** offensichtlich vergleichbar und geringfügig größer als im Falle der Bildung von **3a** · **3c**. Dies folgt daraus, daß das gefundene Verhältnis der Dimerenausbeuten in ersteren Fällen weitgehend dem unter Berücksichtigung der statistischen Reaktionsmöglichkeiten berechneten Verhältnis entspricht, während lediglich die Bildung von **3a** · **3c** zugunsten der anderen Cycloaddukte in etwas geringerem Ausmaße erfolgt, als aufgrund der Statistik zu erwarten wäre [z. B. ber. (gef.) (a) für $3 \cdot \text{LiBr}$ -Zerfall in Et_2O bzw. $3 \cdot \text{LiF}$ -Zerfall in C_6H_6 bei 25°C: 40% (46%) **3a** · **3a**, 46% (37%) **3a** · **3c**, 14% (19%) **3c** · **3c**, (b) für $3 \cdot \text{LiF}$ -Zerfall bzw. $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ -Zerfall in Et_2O bei 100°C: 8% (10%) **3a** · **3a**, 40% (35%) **3a** · **3c**, 52% (55%) **3c** · **3c**; *cis*- und *trans*-**3a** · **3a** entstehen jeweils in gleicher Ausbeute].

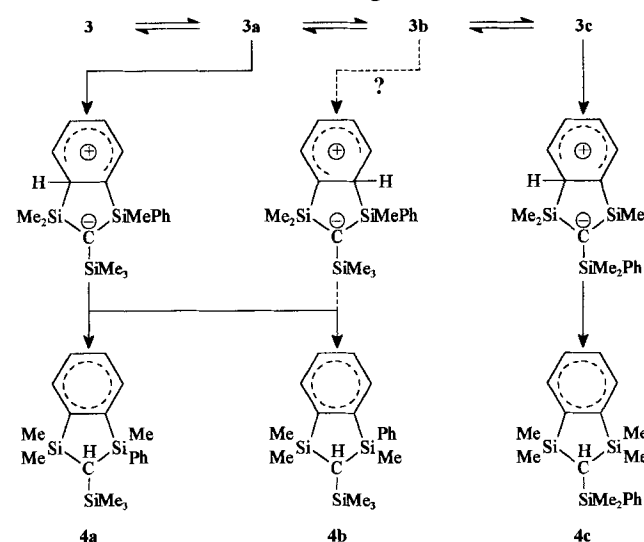
Der **Dimerisierungsmechanismus** der Silaethene kann kontrovers diskutiert werden. So könnte beispielsweise **3a** · **3a** aus **3a** · **LiBr** dadurch entstehen, daß zwei Moleküle **3a** · **LiBr** zunächst unter zwischenmolekularer **LiBr**-Eliminierung ein Kettenmolekül bilden, das sich unter nochmaliger **LiBr**-Eliminierung zum Ring schließt. Alternativ könnten zunächst zwei Silaethenmoleküle **3a** aus **3a** · **LiBr** durch **LiBr**-Eliminierung freigesetzt werden und nachfolgend dimerisieren. Schließlich besteht die Möglichkeit, daß sich freies **3a** in die **CLi**-Bindung von **3a** · **LiBr** unter Bildung des bereits erwähnten Kettenmoleküls einschleibt, das sich unter **LiBr**-Eliminierung zum Ring schließt. Die Bildung des Dimeren von wenig sperrigem **1** erfolgt nach bisherigen Ergebnissen^[7] wohl auf letzterem Wege, während sich das vergleichsweise sperrige Silaethen *t*BuMeSi=CH- (*Si*tBu₃) offensichtlich auf dem Wege einer [2 + 2]-Cycloaddition dimerisiert^[8]. Die beobachtete Bildung von *cis*- und *trans*-**3a** · **3a** in gleichen Ausbeuten sowie die Nichtbildung von $3 \cdot 3$, **3b** · **3b** usw. als Folge der Thermolyse von $3 \cdot \text{LiX}$, ferner die Bildung von Dimeren als Folge der Thermolyse von $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ weist nicht gegen [2 + 2]-Cycloadditionen der Silaethene **3a** und **3c**, deren Sperrigkeit die des Silaethens **1** übertrifft.

Irreversible Isomerisierung von **3**

Die in Schema 2 wiedergegebenen 1,3-Disilacyclobutane wirken oberhalb 300°C ihrerseits als Silaethenquellen und zerfallen in ein Gleichgewichtsgemisch von **3**, **3a**, **b**, **c**. Die Silaethene **3a**, **3c** und möglicherweise **3b** stabilisieren sich ihrerseits bei der hohen Temperatur gemäß Schema 6 durch intramolekulare elektrophile Addition des ungesättigten Siliciums an ein *ortho*-ständiges C-Atom der Phenylgruppen

unter Bildung der Disilaindane **4a**, **b**, **c** (eine analoge Umlagerung ist, ausgehend von **3**, unmöglich). Daß die Isomeren **4a**, **b**, **c** nicht im statistisch zu erwartenden Molverhältnis 1:1:1, sondern im Verhältnis 1:1:3 gebildet werden, beruht wohl darauf, daß die Silaethene **3a**, **b**, **c** auch bei 340°C (der Thermolysetemperatur) nicht im statistisch erwarteten Verhältnis 6:12:9 vorliegen, sondern daß der Anteil des thermodynamisch instabilen Silaethens **3b** bei 340°C unerheblich ist (eine unterschiedliche Isomerisierungsgeschwindigkeit der Silaethene **3a**, **b**, **c** erscheint als Ursache der gefundenen Disilaindan-Ausbeuten weniger wahrscheinlich).

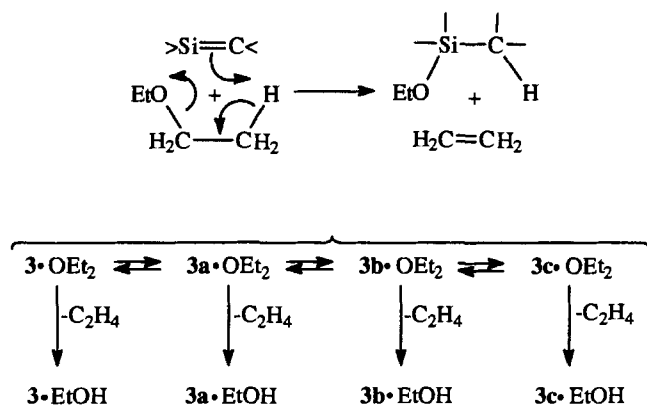
Schema 6. Irreversible Isomerisierung des Silaethens **3**



Die Bildung der Disilaindane **4a**, **b**, **c**, die in kleiner Ausbeute bereits im Zuge der Thermolyse von $3 \cdot \text{LiF}$ und $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C – dann allerdings im Molverhältnis 1:1:2 – entstehen, wurde erstmals 1980 von Eaborn et al. als Folge der Pyrolyse von $\text{Ph}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ bei 340 bzw. 450°C beobachtet (gefundenes Ausbeuteverhältnis 1:1:3)^[9] und der Isomerisierung der intermediär gebildeten Silaethene **3a**, **b**, **c** zugeschrieben^[10].

Nebenprodukte der thermischen Stabilisierung von $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Die Thermolyse von Quellen für das Silaethen **3** führt nicht nur zu den oben besprochenen Isomeren und Dimeren der mit **3** im Gleichgewicht stehenden Silaethene (**Hauptprodukte**), sondern zudem zu Produkten von **3**, **3a**, **b**, **c** mit versuchsbedingt vorliegenden Stoffen (**Nebenprodukte**). Substanzen letzterer Art sind etwa die oben vorgestellten Insertionsprodukte der betreffenden Silaethene in die **SiN**-Bindung des Ketimins $\text{Ph}_2\text{CN}-\text{SiMe}_3$ (vgl. Schema 4), das im Zuge der **3**-Erzeugung aus der Quelle $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ als Eliminierungsprodukt entsteht. Auch der als Reaktionsmedium vielfach verwendete Diethylether Et_2O vermag in die **3**-Thermolyse einzugreifen, indem er die Silaethene **3**, **3a** und **3c** auf dem Wege über Etheraddukte in Ethoxysilane $>\text{Si}(\text{OEt})-\text{CH}<$ überführt (vgl. Schema 7).

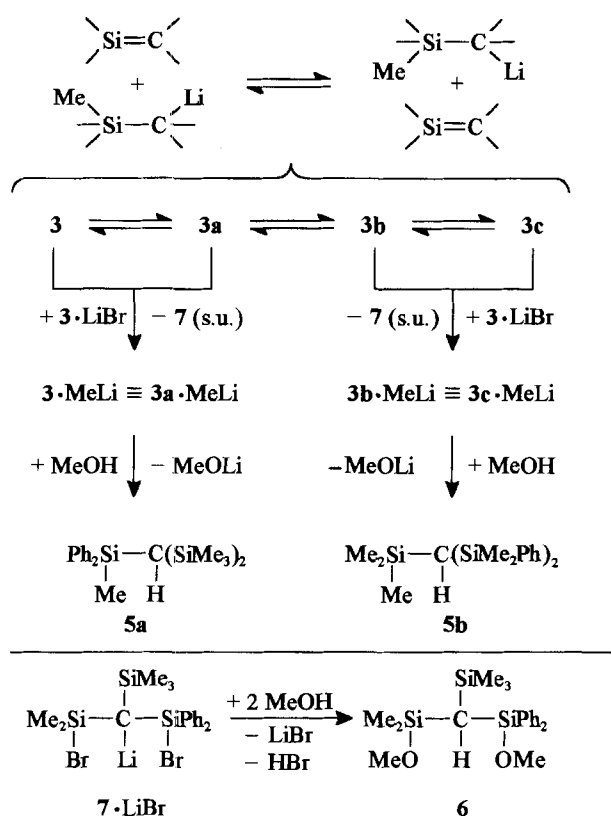
Schema 7. Thermische Stabilisierung (u.a.) von **3** in Anwesenheit von Diethylether

Dementsprechend bilden sich im Zuge der in Et_2O ab -40°C erfolgenden Isomerisierung $3 \cdot \text{LiBr} \rightarrow 3\text{a} \cdot \text{LiBr}$ zugleich $3 \cdot \text{EtOH}$ und $3\text{a} \cdot \text{EtOH}$, was auf eine gewisse Konzentration an $3 \cdot \text{OEt}_2$ und $3\text{a} \cdot \text{OEt}_2$ im Gleichgewicht mit den Silaethenquellen $3 \cdot \text{LiBr}$ und $3\text{a} \cdot \text{LiBr}$ deutet. Bei der Thermolyse von $3 \cdot \text{LiF}$ und $3 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ in Et_2O bei 100°C entsteht erwartungsgemäß darüber hinaus auch $3\text{c} \cdot \text{EtOH}$ als Folge des bei höheren Temperaturen voll verwirklichten Gleichgewichts $3 \rightleftharpoons 3\text{a} \rightleftharpoons 3\text{b} \rightleftharpoons 3\text{c}$ (wegen der Kurzlebigkeit von **3b** in Et_2O bildet sich **3b**·EtOH nicht in nachweisbarer Menge).

Interessanterweise werden im Falle der Thermolyse des gezielt nach $3 \cdot \text{LiBr} + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3 + \text{Et}_2\text{O} \rightarrow 3 \cdot \text{OEt}_2 + \text{Me}_3\text{SiBr} + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ in Et_2O gewonnenen Etherat-Addukts $3 \cdot \text{OEt}_2$ bei 0°C keine Produkte $3 \cdot \text{EtOH}$ und $3\text{a} \cdot \text{EtOH}$ ($3 \cdot \text{OEt}_2$ wandelt sich bei 0°C in $3\text{a} \cdot \text{OEt}_2$ um^[6]) gebildet, sondern statt dessen die Produkte $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OEt})-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ($3 \cdot \text{EtOSiMe}_3$) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})-\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ ($3\text{a} \cdot \text{EtOSiMe}_3$) aufgefunden. Offensichtlich reagiert hier das anwesende Bromtrimethylsilan Me_3SiBr mit den Addukten $3 \cdot \text{OEt}_2$ und $3\text{a} \cdot \text{OEt}_2$ rascher nach $3 \cdot \text{OEt}_2$ ($3\text{a} \cdot \text{OEt}_2$) + $\text{Me}_3\text{SiBr} \rightarrow \text{EtBr} + 3 \cdot \text{EtOSiMe}_3$ ($3\text{a} \cdot \text{EtOSiMe}_3$). Darüber hinaus wirkt dabei gebildetes EtBr alkylierend auf in Lösung ebenfalls vorhandenes $3 \cdot \text{MeLi}$ bzw. $3\text{a} \cdot \text{MeLi}$ (s. u.) unter Bildung von $\text{EtC}(\text{SiMePh}_2)(\text{SiMe}_3)_2$.

Schließlich werden im Zuge der thermischen Zersetzung von $3 \cdot \text{LiBr}$ noch die Insertionsprodukte $3 \cdot \text{MeLi} \equiv 3\text{a} \cdot \text{MeLi}$ sowie $3\text{b} \cdot \text{MeLi} \equiv 3\text{a} \cdot \text{MeLi}$ der Silaethene **3**, **3a**, **b**, **c** in die CLi-Bindung von Methyllithium gebildet. Als MeLi-Lieferant kommt insbesondere die Silaethenquelle $3 \cdot \text{LiBr} \equiv \text{Ph}_2\text{SiBrCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Frage, die gemäß Schema 8 mit **3** und seinen Isomeren unter MeLi-Übertragung zu den betreffenden MeLi-Addukten neben $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiBrPh}_2)$ reagieren könnte. Für diesen Reaktionsablauf spricht die Bildung des Produkts **6** neben den Addukten **5a** und **5b** nach Methanolzugabe zum Reaktionsgemisch (Schema 8)^[13].

Entsprechend $3 \cdot \text{LiBr}$ vermögen wohl auch die Quellen $3\text{a} \cdot \text{LiBr}$, $3\text{b} \cdot \text{LiBr}$ und $3\text{c} \cdot \text{LiBr}$ Methyllithium auf **3**, **3a**, **b**, **c** zu übertragen, wobei die hierbei gebildeten neuen Silaethene (z. B. $7 \cdot \text{LiBr} \rightleftharpoons 7 + \text{LiBr}$) ihrerseits unter Isomerisierung, Dimerisierung, Reaktion mit Et_2O usw. weiterreagieren können. Die große Zahl aufgefundener Produkte der Thermolyse von $3 \cdot \text{LiBr}$ (Analoges gilt für $3 \cdot \text{LiF}$) in Et_2O findet so ihre Erklärung. Hinzu kommt, daß die Silaethene **3a**, **b**, **c** offensichtlich zudem PhLi auf die Sila-

Schema 8. Thermische Stabilisierung (u.a.) von **3** in Anwesenheit von $3 \cdot \text{LiBr}$ 

ethen-Intermediate übertragen. Für letztere Möglichkeit spricht die Isolierung von Produktmolekülen aus dem Reaktionsgemisch der Thermolyse von $3 \cdot \text{LiBr}$ in Et_2O mit drei statt zwei siliciumgebundenen Phenylgruppen (vgl. hierzu Exp. Teil und Lit.^[14]).

Abschließende Bemerkungen

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die thermische Stabilisierung des aus geeigneten Vorstufen intermediär erzeugten Silaethens $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) auf dem Wege über zahlreiche Isomerisierungs- und Dimerisierungsvorgänge (Schemata 1, 2, 6) sowie über Reaktionen mit versuchsbedingt vorliegenden Stoffen (z. B. Thermolysemedium; Silaethenquelle und daraus gebildete Quellen anderer Silaethene; im Zuge der Quellenthermolyse gebildete Produkte; Schemata 4, 7, 8) zu einem komplexen Gemisch von **Thermolyseprodukten** führt. Ein analoges Reaktionsgemisch bleibt im Falle der Thermolyse von Quellen des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) deshalb verborgen, weil einerseits langsamere Reaktionen wie jene mit Diethylether (Schema 2) wegen der hohen Dimerisierungstendenz des – verglichen mit **3** – weniger sperrigen Silaethens **1** nicht zum Zuge kommen und andererseits intra- und intermolekulare Gruppenübertragungen (Schemata 1, 8) wegen der Gleichartigkeit aller Silaethensubstituenten „nicht sichtbar“ sind^[2,15]. Die verglichen mit **3** hohe Sperrigkeit von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) sowie seines Isomeren **2a** macht diese Silaethene dimerisierungsträge. **2a** läßt sich demgemäß unter

Normalbedingungen in Substanz isolieren, stabilisiert sich aber wie **3** – allerdings erst bei höheren Temperaturen – unter Bildung sehr vieler, bisher nicht näher charakterisierter Thermolyseprodukte.

Die **Triebkraft** des diskutierten Thermolysegeschehens ist die reaktive Doppelbindung des Silaethens **3**, welche sich sowohl durch Umlagerungsprozesse (Übergang der vorliegenden π -Bindung in thermodynamisch günstigere π -Beziehungen) als auch durch Additionsreaktionen (Übergang der vorliegenden π -Bindung in thermodynamisch günstigere σ -Beziehungen) zu stabilisieren trachtet. So lagert sich **3** einerseits auf dem Wege über **3a** und **3b** intramolekular letztendlich in das Isomere **3c** um (Schema 1), weil offensichtlich SiC- π -Bindungen durch elektronenschiebende Substituenten am Si-Atom und elektronenziehende Substituenten am C-Atom thermodynamisch stabilisiert werden, so daß also **3c** geringeren Energieinhalt als **3** aufweist [der in Abb. 1 wiedergegebene Stabilitätsgang der Silaethene **3**, **3a**, **b**, **c** ließ sich durch unabhängige Erzeugung von **3a**, **3b** (zwei Isomere) und **3c** aus geeigneten Vorstufen und Studien des Thermolyseverhaltens der betreffenden Silaethene bestätigen^[16]]. Die beobachteten intermolekularen RLi-Umlagerungen (Schema 8) dürften ebenfalls auf eine hiermit verbundene Doppelbindungsstabilisierung zurückgehen (z. B. Silaethen **7** energieärmer als Silaethen **3**). Andererseits führt die erwähnte Bildung von Silaethendimeren (Schema 2), Disilaindanen (Schema 6), Silaethen-Insertionsprodukten (Schema 4) oder Produkten der Silaethene mit Et₂O (Schema 7) zur energetisch günstigen Umwandlung einer π -Bindung in zwei σ -Beziehungen.

Die **Geschwindigkeit** der einzelnen Thermolyseprozesse ist sehr unterschiedlich. So erfolgt die intramolekulare Methylgruppenwanderung im Zuge der *reversiblen Isomerisierung* von **3** in **3a** (Schema 1) bereits bei tiefen Temperaturen. Der Nachweis gelang durch Abbrechen der Thermolyse von **3** · LiBr in Et₂O bei –25°C nach einer Stunde mit Methanol. Laut Produktanalyse liegen zu diesem Zeitpunkt nur noch wenige Prozente **3** · LiBr und über 50% **3a** · LiBr vor (darüber hinaus bilden sich durch intermolekulare Methylgruppenwanderung aus **3** · LiBr die Verbindungen **5a** neben **7** · LiBr; Schema 8). Die langsamere reversible Isomerisierung von **3a** über **3b** in **3c** (Schema 1) verläuft dann vergleichbar rasch wie die [2 + 2]-Cycloaddition (*Dimerisierung*) von **3a** mit **3a** und insbesondere **3c** mit **3a** sowie **3c** (Schema 2). Nach einstündiger Thermolyse von **3** · LiBr in Et₂O bei 0°C enthält die Reaktionsmischung demgemäß noch 25% **3a** · LiBr, nur wenige Prozente **3c** · LiBr und fast 30% Dimere (darüber hinaus bilden sich nunmehr auch Produkte des Silaethens **3** und seiner Isomeren mit Diethylether; Schema 7). Deutlich langsamer als durch Dimerisierung stabilisieren sich die 3-Isomeren **3a** und **3c** durch *irreversible Isomerisierung* in Disilaindane (Schema 6): Demgemäß entstehen letztere bei der Thermolyse von **3** · LiF bzw. **3** · Ph₂C=NSiMe₃ in Et₂O bei 100°C selbst nach 3.5 Tagen noch nicht einmal in 5proz. Ausbeute.

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. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt **3** · LiBr^[5], **3** · LiF^[5], **3** · OEt₂^[6], [4 + 2]-Cycloaddukt von **3** mit Ph₂C=NSiMe₃^[5].

NMR: Jeol FX 90 Q oder Jeol GSX 270, δ -Werte gegen internes TMS (¹H, ¹³C) oder externes TMS (²⁹Si). – Die Produkttrennungen erfolgten 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). Wegen der zum Teil sehr kleinen Menge der meist mehr als 30 chromatographisch registrierbaren Verbindungen pro Thermolyse konnte kein Versuch vollständig aufgeklärt werden. – Die wiedergegebenen Produktausbeuten, die durch Auswertung von Chromatogrammen und, sofern möglich, von ¹H-NMR-Spektren erhalten wurden, stellen naturgemäß nur Näherungswerte dar. – Die Molmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der Masse und des Isotopenmusters der M⁺- und Bruchstück-Peaks massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft.

Thermolyse von 3 · LiBr in Et₂O: Man erwärmt eine Lösung von 1.00 mmol **3** · LiBr [aus PhLi und Ph₂SiBr–CBr(SiMe₃)₂] in 15 ml Et₂O von –78°C rasch auf –25°C (A), im Laufe von 15 h auf 0°C (B) oder rasch auf Raumtemp. (C) und beläßt die Lösungen bei den betreffenden Endtemperaturen 1 h (A, B) bzw. 3.5 d, bevor man sie mit 0.5 ml MeOH versetzt. Nach Abkondensation aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Versetzen des Rests mit Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile, Abkondensieren von Pentan erfolgte im Falle C nur eine Bestimmung des relativen Anteils der 1,3-Disilacyclobutane (laut ¹H-NMR *cis-3a* · **3a** zu *trans-3a* · **3a** zu **3a** · **3c** zu **3c** · **3c** ca. 1:1:2:1) und im Falle A, B eine Vortrennung des verbleibenden Gemischs nach Lösen in 3 ml MeOH/*t*BuOMe durch HPLC mit MeOH/*t*BuOMe (90:10) als mobiler Phase: Retentionsz. 5.0–7.7 min [90% (A), 62% (B); Fraktion 1], 14.6–18.0 min [31% (B); Fraktion 2], nicht identifiziert (ca. 10%). – Trennung der *Fraktion 1A* mit MeOH/H₂O (90:10) als mobiler Phase: Retentionsz. 25.0 min (7% **6**; s. u.), 28.7 min (58% **3a** · MeOH; s. u.), 35.9 min [8% Me₂Si(OMe)–CH(SiPh₃)(SiMe₃); Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[14]], 37.7 min (3% **3** · MeOH; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[5]), 41.9 min (17% **5a**; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[5]). – Trennung der *Fraktion 1B* mit MeOH/H₂O (90:10) als mobiler Phase: Retentionsz. 29.1 min (41% **3a** · MeOH; s. u.), 31.1 min (6% **3c** · MeOH; s. u.), 41.7–44.5 min [18%; Nachtrennung mit MeCN/H₂O (95:5) als mobiler Phase: Retentionsz. 15.0 min (33% **3a** · EtOH; s. u.), 16.6 min (50% **5a**; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[5]), 26.0 min (8% **3** · EtOH; s. u.), nicht identifiziert (ca. 9%)], 47.6–50.2 min [26%; Nachtrennung mit MeCN/H₂O (93:7) als mobiler Phase: Retentionsz. 29.0 min (49% **5b**; s. u.), 31.2 min (35% Ph₃Si–CH(SiMe₃)₂; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[5]), nicht identifiziert (ca. 16%)], nicht identifiziert (ca. 9%). – Trennung der *Fraktion 2B* mit MeOH als mobiler Phase: Retentionsz. 26.7 min (26% *cis-3a* · **3a**; s. u.), 27.7 min (26% *trans-3a* · **3a**; s. u.), 29.4 min (25% **3a** · **3a**; s. u.) 32.0 min (6% **3c** · **3c**; s. u.), nicht identifiziert (ca. 17%).

(*Methoxydimethylsilyl*)(*methoxydiphenylsilyl*)(*trimethylsilyl*)-methan (**6**): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (Et₂O): δ = –0.049/0.054 (s/s; SiMe₂), 0.046 (s; SiMe₃), 0.338 (s; CH), 3.18 (s; OMe an SiMe₂), 3.39 (s; OMe an SiPh₂), 7.29–7.38/7.57–7.68 (m/m; *o-p-l m-Ph*); (¹³C₆D₆): δ = 0.070/0.165 (s/s; SiMe₂), 0.258 (s; SiMe₃), 0.476 (s; CH), 3.09 (s; OMe an SiMe₂), 3.32 (s; OMe an SiPh₂), 7.15–7.25/7.68–7.79 (m/m; *o-p-l m-Ph*); (CDCl₃): δ = –0.034/

0.072 (s/s; SiMe_2), 0.047 (s; SiMe_3), 0.366 (s; CH), 3.21 (s; OMe an SiMe_2), 3.43 (s; OMe an SiPh_2); 7.33–7.42/7.59–7.70 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 1.06/1.09 (q/q; SiMe_2), 2.80 (q; SiMe_3), 6.68 (d; CH), 49.57 (q; OMe an SiMe_2), 51.34 (q; OMe an SiPh_2), 127.4 + 127.5/129.3 + 129.4/135.2 + 135.6/136.2 + 136.7 (d + d/d + d/d + d/s + s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von SiPh_2). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –3.34 (SiPh_2OMe), –0.74 (SiMe_3), 16.54 (SiMe_2OMe). – $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}_3$ (388.7): ber. C 61.80, H 8.30; gef. C 62.10, H 8.50. – MS: *m/z* 373 [*M* – CH_3].

(*Methoxydimethylsilyl*)(*methyl*diphenylsilyl)(*trimethylsilyl*)-methan (**3a** · MeOH): Farbloses Öl. – ^1H -NMR (Et_2O): δ = –0.095/–0.74 (s/s; SiMe_2), –0.033 (s; SiMe_3), 0.180 (s; CH), 0.760 (s; SiMe), 3.23 (s; OMe), 7.18–7.26/7.44–7.53 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): δ = –0.049/–0.011 (s/s; SiMe_2), 0.089 (s; SiMe_3), 0.217 (s; CH), 0.778 (s; SiMe), 3.11 (s; OMe), 7.10–7.20/7.48–7.59 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): δ = –0.126/0.039 (s/s; SiMe_2), –0.066 (s; SiMe_3), 0.192 (s; CH), 0.750 (s; SiMe), 3.22 (s; OMe), 7.24–7.34/7.46–7.57 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = –1.94 (q; SiMe), 1.05/1.37 (q/q; SiMe_2), 2.89 (q; SiMe_3), 3.84 (d; CH), 49.52 (q; OMe), 127.4 + 127.5/128.6 + 128.7/134.5 + 134.6/139.9 + 139.9 (d + d/d + d/d + d/s + s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von SiPh_2). – $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{OSi}_3$ (372.2): ber. C 64.45, H 8.65; gef. C 65.29, H 8.43. – Molmasse 372 (MS).

Bis(*dimethylphenylsilyl*)(*methoxydimethylsilyl*)methan (**3c** · MeOH): Farbloses Öl. – ^1H -NMR (Et_2O): δ = –0.074 (s; SiMe_2OMe), 0.144 (s; CH), 0.223/0.349 (s/s; 2 SiMe_2Ph), 3.19 (s; OMe), 7.16–7.25/7.41–7.52 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): δ = –0.030 (s; SiMe_2OMe), 0.157 (s; CH), 0.304/0.432 (s/s; 2 SiMe_2Ph), 3.09 (s; OMe), 7.12–7.21/7.42–7.53 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): δ = –0.055 (s; SiMe_2OMe), 0.173 (s; CH), 0.227/0.350 (s/s; 2 SiMe_2Ph), 3.20 (s; OMe), 7.23–7.32/7.40–7.51 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 1.22 (q; 2 SiMe_2Ph), 1.25 (q; SiMe_2OMe), 4.34 (d; CH), 49.52 (q; OMe), 127.5/128.4/133.6/141.9 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –5.10 (2 SiMe_2Ph), 16.98 (SiMe_2OMe). – $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{OSi}_3$ (372.2): ber. C 64.45, H 8.65; gef. C 65.52, H 8.82. – Molmasse 372 (MS).

(*Ethoxydiphenylsilyl*)(*bis*(*trimethylsilyl*)methan (**3** · EtOH): Farbloses Öl. – ^1H -NMR (Et_2O): δ = 0.024 (s; 2 SiMe_3), 0.006 (s; CH), verdeckt (CH_3CH_2), 7.31–7.40/7.55–7.67 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): δ = 0.176 (s; 2 SiMe_3), 0.198 (s; CH), 1.09/3.62 (t/q; *J* = 6.9 Hz; CH_3CH_2), 7.15–7.26/7.63–7.74 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): δ = 0.011 (s; 2 SiMe_3), 0.093 (s; CH), 1.19/3.71 (t/q; *J* = 6.9 Hz; CH_3CH_2), 7.32–7.43/7.54–7.65 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 3.28 (q; 2 SiMe_3), 4.21 (d; CH), 18.23/59.32 (q/t; CH_3CH_2), 127.5/129.3/135.3/137.4 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –4.82 (SiPh_2OEt), –0.22 (2 SiMe_3). – $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{OSi}_3$ (386.8): *M* – CH_3 371 (MS).

(*Ethoxydimethylsilyl*)(*methyl*diphenylsilyl)(*trimethylsilyl*)methan (**3a** · EtOH): Farbloses Öl. – ^1H -NMR (Et_2O): δ = –0.087/–0.087 (s/s; SiMe_2OEt), –0.041 (s; SiMe_3), 0.154 (s; CH), 0.763 (s; SiMePh_2), verdeckt (CH_3CH_2), 7.19–7.29/7.44–7.55 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): δ = –0.011/0.000 (s/s; SiMe_2OEt), 0.116 (s; SiMe_3), 0.214 (s; CH), 0.806 (s; SiMePh_2), 1.02/3.37 (t/q; *J* = 6.9 Hz; CH_3CH_2), 7.14–7.22/7.50–7.61 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): δ = –0.099/–0.058 (s/s; SiMe_2OEt), –0.050 (s; SiMe_3), 0.173 (s; CH), 0.767 (s; SiMePh_2), 1.08/3.50 (t/q; *J* = 7.0 Hz; CH_3CH_2), 7.25–7.33/7.48–7.59 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = –1.94 (q; SiMePh_2), 1.48/1.94 (q/q; SiMe_2OEt), 2.93 (q; SiMe_3), 3.78 (d; CH), 18.32/57.65 (q/t; CH_3CH_2), 127.4 + 127.5/128.5 + 128.6/134.5 + 134.7/140.0 + 140.1 (d + d/d + d/d + d/s + s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –9.87 (SiMePh_2),

–0.13 (SiMe_3), 14.27 (SiMe_2OEt). – $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{OSi}_3$ (386.8): ber. C 65.22, H 8.86; gef. C 64.80, H 8.64. – MS: *m/z* 371 [*M* – CH_3].

Bis(*dimethylphenylsilyl*)(*trimethylsilyl*)methan (**5b**): Farbloses Öl. – ^1H -NMR (Et_2O): δ = –0.060 (s; SiMe_3), 0.074 (s; CH), 0.215/0.368 (s/s; 2 SiMe_2), 7.19–7.28/7.36–7.47 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): δ = 0.002 (s; SiMe_3), 0.073 (s; CH), 0.252/0.381 (s; 2 SiMe_2), 7.12–7.21/7.40–7.51 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): δ = –0.050 (s; SiMe_3), 0.061 (s; CH), 0.233/0.391 (s/s; 2 SiMe_2), 7.28–7.36/7.40–7.51 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 1.31 (d; CH), 1.57/1.68 (q/q; 2 SiMe_2), 3.17 (q; SiMe_3), 127.5/128.4/133.3/142.2 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –4.33 (2 SiMe_2Ph), 0.42 (SiMe_3). – $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Si}_3$ (356.7): ber. C 67.34, H 9.04; gef. C 66.50, H 9.24. – Molmasse 356 (MS).

cis-1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-bis(*methyl*diphenylsilyl)-2,4-bis(*trimethylsilyl*)-1,3-disilacyclobutan (*cis*-**3a** · **3a**): Farblose Kristalle, Schmp. 198°C. – ^1H -NMR (Et_2O): δ = 0.035 (s; 2 SiMe_3), 0.597/0.886 (s/s; 2 SiMe_2), 0.933 (s; 2 SiMe), 7.18–7.26/7.40–7.51 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): δ = 0.154 (s; 2 SiMe_3), 0.686/0.929 (s/s; 2 SiMe_2), 0.941 (s; 2 SiMe), 7.07–7.16/7.52–7.63 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): δ = 0.023 (s; 2 SiMe_3), 0.625/0.873 (s/s; 2 SiMe_2), 0.922 (s; 2 SiMe), 7.24–7.33/7.42–7.53 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 4.06 (s; 2 C), 7.31 (q; 2 SiMe), 8.83 (q; 2 SiMe_3), 9.87/11.65 (q/q; 2 SiMe_2), 126.7/128.5/137.0/141.3 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –8.03 (2 SiMePh_2), –1.56 (2 SiMe_3), 5.63 (2 SiMe_2). – $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{Si}_6$ (681.4): ber. C 66.99, H 8.28; gef. C 67.63, H 8.42. – Molmasse 680 (MS).

trans-1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-bis(*methyl*diphenylsilyl)-2,4-bis(*trimethylsilyl*)-1,3-disilacyclobutan (*trans*-**3a** · **3a**): Farblose Kristalle, Schmp. 202°C. – ^1H -NMR (Et_2O): Löslichkeit in Et_2O sehr gering; (C_6D_6): δ = 0.004 (s; 2 SiMe_3), 0.950 (s; 2 SiMe_2), 0.958 (s; 2 SiMe), 7.11–7.20/7.56–7.67 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): δ = –0.130 (s; 2 SiMe_3), 0.894 (s; 2 SiMe_2), 0.919 (s; 2 SiMe), 7.25–7.34/7.48–7.59 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 4.17 (s; 2 C), 7.83 (q; 2 SiMe), 8.59 (q; 2 SiMe_3), 10.87 (q; 2 SiMe_2), 126.8/128.5/136.9/141.2 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –8.20 (2 SiMePh_2), –1.29 (2 SiMe_3), 5.65 (2 SiMe). – $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{Si}_6$ (681.4): ber. C 66.99, H 8.28; gef. C 67.73, H 8.39. – Molmasse 680 (MS).

2,2-Bis(*dimethylphenylsilyl*)-1,1,3,3-tetramethyl-4-(*methyl*diphenylsilyl)-4-(*trimethylsilyl*)-1,3-disilacyclobutan (**3a** · **3c**): Farblose Kristalle, Schmp. 290°C. – ^1H -NMR (Et_2O): δ = –0.008 (s; SiMe_3), 0.093/0.267 (s/s; 2 SiMe_2Ph), 0.809 (s; SiMePh_2), 0.973 (s; 2 SiMe_2), 7.15–7.26/7.36–7.58 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (C_6D_6): δ = 0.102 (s; SiMe_3), 0.222/0.383 (s/s; 2 SiMe_2Ph), 0.848 (s; SiMePh_2), 0.964 (s; 2 SiMe_2), 7.11–7.20/7.45–7.67 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): δ = –0.016 (s; SiMe_3), 0.107/0.281 (s/s; 2 SiMe_2Ph), 0.821 (s; SiMePh_2), 0.957 (s; 2 SiMe_2), 7.24–7.34/7.42–7.60 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 3.87/6.31 (s/s; 2 C), 6.90/7.15 (q/q; 2 SiMe_2Ph), 7.53 (q; SiMePh_2), 8.82 (q; SiMe_3), 10.56/11.49 (q/q; 2 SiMe_2), 126.8/128.5/137.0/141.3 (d/d/d/s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von SiMePh_2), 127.0 + 127.1/128.3 + 128.4/135.3 + 135.4/142.7 + 142.7 (d + d/d + d/d + d/s + s; *m*-/*p*-/*o*-/*i*-C von SiMePh_2). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ = –8.17 (SiMePh_2), –6.41/–6.28 (2 SiMe_2Ph), –1.31 (SiMe_3), 5.16 (2 SiMe_2). – $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{Si}_6$ (681.4): ber. C 66.99, H 8.28; gef. C 67.04, H 8.49. – Molmasse 680 (MS).

2,2,4,4-Tetrakis(*dimethylphenylsilyl*)-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (**3c** · **3c**): Farblose Kristalle, Schmp. 286°C. – ^1H -NMR (Et_2O): Löslichkeit in Et_2O sehr gering; (C_6D_6): δ = 0.329 (s; 4 SiMe_2Ph), 1.004 (s; 2 SiMe_2), 7.12–7.22/7.48–7.59 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph); (CDCl_3): δ = 0.225 (s; 4 SiMe_2Ph), 1.011 (s; 2 SiMe_2), 7.21–7.31/7.38–7.49 (m/m; *o*-, *p*-/*m*-Ph). – ^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta = 6.08$ (s; 2 C), 6.96 (q; 4 SiMe₂Ph), 11.32 (q; 2 SiMe₂), 127.1/128.4/135.4/142.7 (d/d/d/s; *m*-*p*-*o*-*li*-C von Ph). – ²⁹C-NMR (CDCl₃): $\delta = -6.25$ (4 SiMe₂Ph), 4.72 (2 SiMe₂). – C₃₈H₅₆Si₆ (681.4); ber. C 66.99, H 8.28; gef. C 67.81, H 8.50. – Molmasse 680 (MS).

Thermolyse von 3 · LiF in C₆H₆ und Et₂O: Man erwärmt in einem evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 1.00 mmol 3 · LiF [aus PhLi und Ph₂SiF–CBr(SiMe₃)₂ bei –78°C] in 15 ml Et₂O auf 100°C (A) bzw. – nach Ersatz von Et₂O durch C₆H₆ – auf Raumtemp. (B) und beläßt die Lösungen 3.5 d bei den betreffenden Temperaturen, bevor man sie bei Raumtemp. mit 0.5 ml MeOH versetzt. Nach Abkondensation aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Versetzen des Rests mit Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile und Abkondensieren von Pentan erfolgte im Falle B nur eine Bestimmung der relativen Anteile der 1,3-Disilacyclobutane (laut ¹H-NMR *cis*-3a · 3a zu *trans*-3a · 3a zu 3a · 3c zu 3c · 3c ca. 1:1:2:1) und im Falle A eine Vortrennung des verbleibenden Gemischs nach Lösen in 6 ml MeOH/*t*BuOMe durch HPLC mit MeOH/*t*BuOMe (90:10) als mobiler Phase: Retentionsz. 5.0–7.7 min (41%; Fraktion 1), 14.6–18.0 min (45%; Fraktion 2), nicht identifiziert (ca. 14%). – Trennung der *Fraktion 1* mit MeOH/H₂O (90:10) als mobiler Phase: Retentionsz. 29.4 min (7% 3a · MeOH; Identifizierung oben), 32.4 min (9% (3c · MeOH, Identifizierung oben), 36.5 min (10%; laut ¹H-NMR Gemisch der Disilaindane 4a, 4b, 4c im Molverhältnis 1:2:3; Identifizierung weiter unten), 39.1 min (10% 3 · MeOH; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[5]), 41.0–45.0 min [22%; Nachtrennung mit MeCN/H₂O (95:5) als mobiler Phase; Retentionsz. 15.5 min (13% 3a · EtOH; Identifizierung oben), 17.2 min (11% 5a, Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[5]), 26.8 (66% 3 · EtOH; Identifizierung oben), nicht identifiziert (ca. 10%)], 45.7 min (4% 3c · EtOH; s. u.), 48.2 min (13% 5b; Identifizierung oben), nicht identifiziert (ca. 25%). – Trennung der *Fraktion 2* mit MeOH als mobiler Phase: Retentionsz. 26.7 min (4% *cis*-3a · 3a; Identifizierung oben), 27.7 min (4% *trans*-3a · 3a; Identifizierung oben), 29.4 min (29% 3a · 3c; Identifizierung oben), 32.0 min (49% 3c · 3c; Identifizierung oben), nicht identifiziert (ca. 14%).

Bis(dimethylphenylsilyl)(ethoxydimethylsilyl)methan (3c · EtOH): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (Et₂O): $\delta = -0.068$ (s; SiMe₂OEt), 0.128 (s; CH), 0.221/0.357 (s/s; 2 SiMe₂Ph), verdeckt (CH₃CH₂), 7.16–7.26/7.38–7.49 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph); (C₆D₆): $\delta = -0.011$ (s; SiMe₂OEt), 0.190 (s; CH), 0.315/0.454 (s/s; 2 SiMe₂Ph), 1.04/3.36 (t/q; *J* = 6.9 Hz; CH₃CH₂), 7.14–7.22/7.44–7.55 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph); (CDCl₃): $\delta = -0.034$ (s; SiMe₂OEt), 0.164 (s; CH), 0.249/0.380 (s/s; 2 SiMe₂Ph), 1.13/3.52 (t/q; *J* = 7.0 Hz; CH₃CH₂), 7.26–7.34/7.42–7.53 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.22/1.35$ (q/q; 2 SiMe₂Ph), 1.74 (q; SiMe₂OEt), 4.12 (d; CH), 18.36/57.67 (q/t; CH₃CH₂), 127.4/128.3/133.6/142.0 (d/d/d/s; *m*-*p*-*o*-*li*-C von Ph). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = -4.93$ (4 SiMe₂Ph), 14.40 (SiMe₂OEt). – C₂₁H₃₄OSi₃ (386.8); ber. C 65.22, H 8.86; gef. C 65.76, H 9.02. – Molmasse 386 (MS).

Thermolyse von 3 · OEt₂ in Et₂O: Man erwärmt eine Lösung von 1.00 mmol 3 · OEt₂ (aus 3 · LiBr und CF₃SO₃SiMe₃) in 15 ml Et₂O von –78 rasch auf 0°C und beläßt die Lösung 1 h bei dieser Temp. bevor man sie mit 0.5 ml MeOH versetzt. Nach Abkondensation aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Versetzen des Rests mit Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile und Abkondensieren von Pentan erfolgte eine Vortrennung des verbleibenden Gemischs nach Lösen in 3 ml MeOH/*t*BuOMe durch HPLC mit MeOH/*t*BuOMe (90:10) als mobiler Phase: Retentionsz. 5.0–7.7 min (69%; Fraktion 1), 7.9–10.7 min (27%, Fraktion 2), nicht identifiziert (ca. 4%). – Auf eine Trennung der *Fraktion 1* wurde verzich-

tet; Hauptprodukte laut ¹H-NMR 14% 3 · MeOH (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[5]), 66% 3a · MeOH (Identifizierung oben). – Trennung der *Fraktion 2* mit MeOH/H₂O (95:5) als mobiler Phase: Retentionsz. 23.7 min [14% EtC(SiMePh₂)(SiMe₃)₂; s. u.], 33.6 min (16% 3a · EtOSiMe₃; s. u.), 37.3 min (42% 3 · EtOSiMe₃; s. u.), nicht identifiziert (ca. 28%).

1-(Methyldiphenylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)propan [EtC(SiMePh₂)(SiMe₃)₂]: Farbloses Öl. – ¹H-NMR (Et₂O): $\delta = 0.035$ (s; 2 SiMe₃), 0.853 (s; SiMe), verdeckt/2.34 (t/q; *J* = 7.4 Hz; CH₃CH₂), 7.19–7.29/7.68–7.79 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph); (C₆D₆): $\delta = 0.094$ (s; 2 SiMe₃), 0.808 (s; SiMe), 1.14/2.30 (t/q; *J* = 7.4 Hz; CH₃CH₂), 7.09–7.19/7.71–7.82 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph); (CDCl₃): $\delta = 0.009$ (s; 2 SiMe₃), 0.894 (s; SiMe), 1.15/2.34 (t/q; *J* = 7.4 Hz; CH₃CH₂), 7.25–7.33/7.69–7.80 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.46$ (q; SiMe), 3.32 (q; 2 SiMe₃), 9.44 (s; C), 16.02/23.95 (q/t; CH₃CH₂), 127.3/128.6/135.9/139.9 (d/d/d/s; *m*-*p*-*o*-*li*-C von Ph). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = -13.08$ (2 SiMePh₂), 2.53 (SiMe₃). – C₂₂H₃₆Si₃ (384.8); Molmasse 384 (MS).

(Ethoxydimethylsilyl)(methyldiphenylsilyl)bis(trimethylsilyl)-methan (3a · EtOSiMe₃): Farblose Kristalle, Schmp. 101°C. – ¹H-NMR (Et₂O): $\delta = 0.101$ (s; SiMe₂), 0.223 (s; 2 SiMe₃), 0.978 (s; SiMe), 1.44/3.80 (t/q; *J* = 7.0 Hz; CH₃CH₂), 7.19–7.30/7.96–8.07 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph); (C₆D₆): $\delta = 0.119$ (s; SiMe₂), 0.304 (s; 2 SiMe₃), 0.994 (s; SiMe), 1.30/3.57 (t/q; *J* = 7.0 Hz; CH₃CH₂), 7.13–7.22/8.07–8.18 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph); (CDCl₃): $\delta = 0.061$ (s; SiMe₂), 0.189 (s; 2 SiMe₃), 0.974 (s; SiMe), 1.43/3.78 (t/q; *J* = 7.0 Hz; CH₃CH₂), 7.20–7.29/7.94–8.05 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.95$ (q; SiMe), 3.12 (q; SiMe₂), 4.05 (s; C), 5.91 (q; 2 SiMe₃), 18.30/57.70 (q/t; CH₃CH₂), 126.7/128.4/136.9/139.5 (d/d/d/s; *m*-*p*-*o*-*li*-C von Ph). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = -13.38$ (SiMePh₂), –2.08 (2 SiMe₃), 13.25 (SiMe₂OEt). – C₂₄H₄₂OSi₄ (458.9); MS: *m/z* 443 [M – CH₃].

(Ethoxydiphenylsilyl)tris(trimethylsilyl)methan (3 · EtOSiMe₃): Farblose Kristalle, Schmp. 204°C. – ¹H-NMR (Et₂O): $\delta = 0.256$ (s; 3 SiMe₃), verdeckt (CH₃CH₂), 7.26–7.36/7.74–7.85 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph); (C₆D₆): $\delta = 0.386$ (s; 3 SiMe₃), 1.13/3.47 (t/q; *J* = 7.0 Hz; CH₃CH₂), 7.14–7.22/7.89–8.00 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph); (CDCl₃): $\delta = 0.224$ (s; 3 SiMe₃), 1.28/3.56 (t/q; *J* = 7.0 Hz; CH₃CH₂), 7.29–7.37/7.72–7.83 (m/m; *o*-*p*-*l*-m-Ph). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.84$ (s; C), 6.39 (q; 3 SiMe₃), 17.90/60.06 (q/t; CH₃CH₂), 127.0/129.2/136.9/136.5 (d/d/d/s; *m*-*p*-*o*-*li*-C von Ph). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): $\delta = -6.61$ (SiPh₂OEt), –1.70 (3 SiMe₃). – C₂₄H₄₂OSi₄ (458.9); ber. C 62.81, H 9.22; gef. C 62.68, H 9.44. – MS: *m/z* 443 [M⁺ – CH₃].

Thermolyse von 3 · Ph₂C=NSiMe₃ in Et₂O: Man erwärmt in einem evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr die Lösung von 0.594 g (1.00 mmol) des [4 + 2]-Cycloaddukts von 3 mit Ph₂CNSiMe₃ in 15 ml Et₂O 3.5 d auf 100°C. Laut ¹H-NMR-Spektrum bilden sich zunächst die [2 + 2]-Cycloaddukte 3 · Ph₂C=NSiMe₃ und 3a · Ph₂C=NSiMe₃ ($\tau_{1/2}$ ca. 1 h; Molverhältnis ca. 1:2 während der Thermolyse), welche ihrerseits in Folgeprodukte von 3a übergehen ($\tau_{1/2}$ ca. 10 h)^[6]. Die Trennung des Reaktionsgemischs erfolgte nach Versetzen der Reaktionslösung mit 0.5 ml MeOH, Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Versetzen des Rests mit Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile, Abkondensieren von Pentan und Lösen des Rückstands in 4 ml MeOH/*t*BuOMe durch präparative HPLC. Vortrennung mit MeOH/*t*BuOMe als mobiler Phase (0–13 min und >24 min: 95% MeOH; 13–24 min: 75% MeOH): Retentionen 5.4–8.5 min (33%; Fraktion 1), 10.7 min (4% 3a · Ph₂C=NSiMe₃; s. u.), 12.2–14.8 min (14%; Fraktion 2), 16.7–17.9 min (35%; Fraktion 3), nicht identifiziert (ca. 13%). – Trennung der *Fraktion 1* mit MeOH/H₂O

(90:10) als mobiler Phase: Retentionsz. 29.9 min (6% **3a** · MeOH; Identifizierung oben), 32.4 min (7% **3c** · MeOH, Identifizierung oben), 36.6 min (12%; laut ^1H -NMR Gemisch von **4a**, **4b**, **4c** im Molverhältnis 2:3:4; Identifizierung unten), 39.3 min (15% **3** · MeOH; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[5]), 42.4 min (24%; laut ^1H -NMR Gemisch von **3** · EtOH, **3a** · EtOH im Molverhältnis 1:11; Identifizierung oben), 45.5 min (24% **3c** · EtOH; Identifizierung oben), nicht identifiziert (ca. 12%). – Trennung der Fraktion 2 mit MeOH/H₂O (96:4) als mobiler Phase: Retentionsz. 38.7–42.0 min [44%; Nachtrennung mit MeOH/MeCN/H₂O (68:28:4) als mobiler Phase; Retentionsz. 43.1 min (34% **3a** · Ph₂CN–SiMe₃; s. u.), 47.1 min (66% **3b** · Ph₂CN–SiMe₃; s. u.)], nicht identifiziert (ca. 5%). – Trennung der Fraktion 3 mit MeOH/H₂O (96:4) als mobiler Phase: Retentionsz.: 38.7–42.0 min [44%; Nachtrennung mit MeOH als mobiler Phase: Retentionsz. 26.7 min (5% *cis*-**3a** · **3a**; Identifizierung oben), 27.7 min (5% *trans*-**3a** · **3a**; Identifizierung oben), 29.4 min (35% **3a** · **3c**; Identifizierung oben), 32.0 min (55% **3c** · **3c**; Identifizierung oben)], 43.8 min (51% **3c** · Ph₂CN–SiMe₃, s. u.), nicht identifiziert (ca. 5%).

2,2-Dimethyl-3-(methyldiphenylsilyl)-4,4-diphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan (3a · Ph₂C=NSiMe₃): Farbloser Feststoff. – ^1H -NMR (Et₂O): δ = –0.726 (s, 0.150/0.290 breit wegen Rotationshinderung; CSiMe₃), –0.071 (s; NSiMe₃), 0.150/0.290 (s/s; SiMe₂), verdeckt (SiMe), 7.19–7.35/7.42–7.53 (m/m; *o*-*p*-*lm*-CPh), 7.19–7.35/7.77–7.88 (m/m; *o*-*p*-*lm*-SiPh); (C₆D₆): δ = –0.450 (s, breit; CSiMe₃), 0.043 (s; NSiMe₃), 0.353/0.438 (s/s; SiMe₂), 1.33 (s; SiMe), 7.06–7.22/7.57–7.68 (m/m; *o*-*p*-*lm*-CPh), 7.06–7.22/7.92–8.03 (m/m; *o*-*p*-*lm*-SiPh); (CDCl₃): δ = –0.772 (s, breit; CSiMe₃), –0.077 (s; NSiMe₃), 0.124/0.279 (s/s; SiMe₂), 1.25 (s; SiMe), 7.20–7.35/7.40–7.50 (m/m; *o*-*p*-*lm*-CPh), 7.20–7.35/7.73–7.84 (m/m; *o*-*p*-*lm*-SiPh). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = 2.43 (q; SiMe), 3.73 (q; NSiMe₃), 5.90 (q, breit wegen gehinderter Rotation; CSiMe₃), 6.71/8.93 (q/q; SiMe₂), 38.19 (s; CSi₃), 80.47 (s; CPh₂), 126.5 + 128.3/127.1 + 127.4/129.2 + 131.2/147.1 + 148.3 (d + d/d + d/d + d/s + s; *p*-*lm*-*lo*-*li*-C von SiPh₂). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃): δ = –8.42 (SiMePh₂), –2.36 (CSiMe₃), 1.70 (NSiMe₃), 7.66 (SiMe₂). – C₃₄H₄₇NSi₄ (594.1); MS: *m/z* 501 [M⁺ – Ph – CH₃].

N-{Dimethyl[(methyldiphenylsilyl)bis(trimethylsilyl)methyl]silyl}benzophenonimin (3a · Ph₂CN–SiMe₃): Gelber Feststoff. – ^1H -NMR (Et₂O): δ = –0.068 (s; SiMe₂), 0.343 (s; 2 SiMe₃), verdeckt (SiMe), 7.15–7.31 (m; CPh), 7.15–7.31/7.72–7.83 (m/m; *o*-*p*-*lm*-SiPh₂); (C₆D₆): δ = 0.105 (s; SiMe₂), 0.479 (s; 2 SiMe₃), 1.03 (s; SiMe), 7.05–7.18/7.33–7.44 (m/m; *o*-*p*-*lm*-CPh), 7.05–7.18/7.95–8.06 (m/m; *o*-*p*-*lm*-SiPh); (CDCl₃): δ = –0.113 (s; SiMe₂), 0.301 (s; 2 SiMe₃), 0.949 (s; SiMe), 7.14–7.33 (m; CPh), 7.14–7.33/7.74–7.85 (m/m; *o*-*p*-*lm*-SiPh). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = 3.01 (s; CSi₄), 4.09 (q; SiMe), 6.34 (q; SiMe₂), 6.80 (q; SiMe₃), 126.9/128.4/137.0/139.6 (d/d/d/s; *m*-*lp*-*lo*-*li*-C von SiPh₂), 127.8/128.1/128.9/142.1 (d/d/d/s; *m*-*lo*-*p*-*li*-C von CPh₂), 173.9 (s; C). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃): δ = –11.96 (SiMePh₂), –1.86 (SiMe₂), –1.40 (SiMe₃). – C₃₅H₄₇NSi₄ (594.1); Molmasse 593 (MS).

N-{[(Dimethylphenylsilyl)bis(trimethylsilyl)methyl]-methylphenylsilyl}-benzophenonimin (3b · Ph₂CN–SiMe₃): Gelber Feststoff. – ^1H -NMR (Et₂O): δ = –0.104 (s; SiMe), 0.248/0.332 (s/s; 2 SiMe₃), 0.681/0.711 (s/s; SiMe₂), 7.10–7.48 (m; CPh; SiPh); (C₆D₆): δ = 0.094 (s; SiMe), 0.397/0.462 (s/s; 2 SiMe₃), 0.808/0.846 (s/s; SiMe₂), 6.98–7.16/7.34–7.45 (m/m; *o*-*p*-*lm*-CPh), 6.98–7.16/7.49–7.66 (m/m; *o*-*p*-*lm*-SiPh); (CDCl₃): δ = –0.151 (s; SiMe), 0.214/0.287 (s/s; 2 SiMe₃), 0.652/0.679 (s/s; SiMe₂), 7.05–7.45 (m; CPh, SiPh). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = 4.41 (s; CSi₄), 4.57 (q; SiMe), 4.07/5.01 (q/q; SiMe₂), 6.27/6.58 (q/q; 2 SiMe₃), 126.8 + 127.0/128.2 + 128.7/136.1 + 136.2/141.3 + 141.5 (d + d/d + d/d

+ d/s + s; *m*-*lp*-*lo*-*li*-C von SiPh + SiPh), 127.8/127.9/129.0/141.4 (d/d/d/s; *m*-*lo*-*p*-*li*-C von CPh₂), 174.7 (s; C=N). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃): δ = –11.18 (SiMePh), –6.91 (SiMe₂Ph), –1.16 (2 SiMe₃). – C₃₅H₄₇NSi₄ (594.1); Molmasse 593 (MS).

N-{[Bis(dimethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methyl]dimethylsilyl}benzophenonimin (3c · Ph₂CN–SiMe₃): Gelber Feststoff. – ^1H -NMR (Et₂O): δ = –0.093 (s; SiMe₂), 0.324 (s; SiMe₃), 0.662/0.673 (s/s; 2 SiMe₂Ph), 7.06–7.50 (m; CPh, SiPh); (C₆D₆): δ = 0.070 (s; SiMe₂), 0.449 (s; SiMe₃), 0.776 (s; 2 SiMe₂Ph), 7.04–7.16/7.37–7.48 (m/m; *o*-*p*-*lm*-CPh), 7.04–7.16/7.55–7.66 (m/m; *o*-*p*-*lm*-SiPh); (CDCl₃): δ = –0.130 (s; SiMe₂), 0.290 (s; SiMe₃), 0.642/0.659 (s/s; 2 SiMe₂Ph), 7.10–7.48 (m; CPh, SiPh). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = 4.54 (s; CSi₄), 5.08/5.15 (q/q; 2 SiMe₂Ph), 6.29 (q; SiMe₂), 6.57 (q; SiMe₃), 126.9/128.3/136.3/141.6 (d/d/d/s; *m*-*lp*-*lo*-*li*-C von SiPh), 127.9/128.0/128.9/141.9 (d/d/d/s; *m*-*lo*-*p*-*li*-C von CPh₂), 173.3 (s; CN). – C₃₅H₄₇NSi₄ (594.1); Molmasse 593 (MS).

Thermolyse von 3a · 3a, 3a · 3c, 3c · 3c: Man erwärmt in einem evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 0.100 g (0.15 mmol) **3c** · **3c** oder ein Gemisch aus *cis*-**3a** · **3a**, *trans*-**3a** · **3a**, **3a** · **3c** (Molverhältnis 1:1:1) ohne Lösungsmittel 2 h auf 340°C. Laut ^1H -NMR in beiden Fällen Bildung von **4a**, **4b**, **4c** im Molverhältnis 1:1:3. Die Vortrennung des in 6 ml MeOH/*t*BuOMe gelösten Reaktionsgemischs erfolgte durch HPLC mit MeOH/*t*BuOMe (85:15) als mobiler Phase [Retentionsz. 5.5 min (90%; Hauptproduktgemisch), nicht identifiziert (ca. 100%)]; Trennung des Hauptproduktgemischs mit MeCN/H₂O (85:15) als mobiler Phase; Retentionsz. 45.0 min (60% **4c**, s. u.), 48.0 min (20% **4b**; s. u.), 51.0 min (20% **4a**; s. u.).

cis-1,1,3-Trimethyl-3-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1,3-disilaindan (4a): Farblose Kristalle, Schmp. 85°C. – ^1H -NMR (Et₂O): δ = –0.477 (s; CH), –0.144 (s; SiMe₃), 0.291/0.373 (s/s; SiMe₂), 0.657 (s; SiMe), 7.1–7.5 (m; Aromat); (C₆D₆): δ = –0.512 (s; CH), –0.071 (s; SiMe₃), 0.361/0.383 (s; SiMe₂), 0.645 (s; SiMe), 7.1–7.6 (m; Aromat); (CDCl₃): δ = –0.472 (s; CH), –0.170 (s; SiMe₃), 0.282/0.374 (s; SiMe₂), 0.666 (s; SiMe), 7.2–7.6 (m; Aromat). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = –0.71 (q; SiMe), 1.41/1.62 (q/q; SiMe₂), 1.76 (q; SiMe₃), 3.51 (d; CH), 127.7/128.8/134.9/138.5 (d/d/d/s; *m*-*lp*-*lo*-*li*-C von Ph), 152.2/131.3/128.7/129.2/132.4/148.4 (s/d/d/d/d/s; >C=CH–CH=CH–CH=C<). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃): δ = 0.06 (SiMe₃), 5.24 (SiMePh), 10.70 (SiMe₂). – C₁₉H₂₈Si₃ (340.7); Lit.^[9].

trans-1,1,3-Trimethyl-3-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1,3-disilaindan (4b): Farblose Kristalle, Schmp. 75°C. – ^1H -NMR (Et₂O): δ = –0.278 (s; CH), 0.084 (s; SiMe₃), 0.349/0.370 (s/s; SiMe₂), 0.588 (s; SiMe), 7.1–7.5 (m; Aromat); (C₆D₆): δ = –0.270 (s; CH), 0.086 (s; SiMe₃), 0.348/0.367 (s/s; SiMe₂), 0.593 (s; SiMe), 7.1–7.6 (m; Aromat); (CDCl₃): δ = –0.284 (s; CH), 0.075 (s; SiMe₃), 0.350/0.363 (s/s; SiMe₂), 0.598 (s; SiMe), 7.2/7.6 (m; Aromat). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = –0.77 (q; SiMe), 1.43/1.66 (q/q; SiMe₂), 2.13 (d; CH), 2.44 (q; SiMe₃), 127.7/128.7/134.0/139.4 (d/d/d/s; *m*-*lp*-*lo*-*li*-C von Ph), 151.4/131.3/128.6/129.0/132.4/149.0 (s/d/d/d/d/s; >C=CH–CH=CH–CH=C<). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃): δ = 0.53 (SiMe₃), 4.61 (SiMePh), 10.43 (SiMe₂). – C₁₉H₂₈Si₃ (340.7); Lit.^[9].

2-(Dimethylphenylsilyl)-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan (4c): Farbloses Öl. – ^1H -NMR (Et₂O): δ = –0.311 (s; CH), 0.128/0.229 (s/s; 2 SiMe₂), 0.414 (s; SiMe₂Ph), 7.2–7.6 (m; Aromat); (C₆D₆): δ = –0.319 (s; CH), 0.182/0.263 (s/s; 2 SiMe₂), 0.378 (s; SiMe₂Ph), 7.2–7.5 (m; Aromat); (CDCl₃): δ = –0.306 (s; CH), 0.140/0.238 (s/s; 2 SiMe₂), 0.407 (s; SiMe₂Ph), 7.3–7.6 (m; Aromat). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = 0.47 (q; SiMe₂Ph), 1.11/1.45 (q/q; 2 SiMe₂), 2.46 (d; CH), 127.7/128.7/133.3/141.5 (d/d/d/s; *m*-*lp*-*lo*-*li*-C von Ph),

150.6/131.3/128.5/128.5/131.3/150.6 (s/d/d/d/d/s; $>C=CH-CH=CH-CH=C<$). – $^{29}SiNMR$ ($CDCl_3$): $\delta = -4.27$ ($SiMe_2Ph$), 9.71 (2 $SiMe_2$). – $C_{19}H_{28}Si_3$ (340.7); Lit.^[9].

☆ Herrn Prof. Dr. *Manfred Regitz* zum 60. Geburtstag gewidmet.

^[1] 42. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums. – 41. Mitteilung: Lit.^[6]. Zugleich 98. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 97. Mitteilung: Lit.^[6].

^[2] N. Wiberg, H. Köpf, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 653.

^[3] N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1455, 1467.

^[4] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, H.-W. Lerner, Veröffentlichung in Vorbereitung.

^[5] N. Wiberg, M. Link, G. Fischer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 409.

^[6] N. Wiberg, M. Link, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1225–1229, voranstehend.

^[7] N. Wiberg, T. Passler, Veröffentlichung in Vorbereitung.

^[8] N. Wiberg, Ch. M. M. Finger, Veröffentlichung in Vorbereitung.

^[9] C. Eaborn, D. A. R. Happer, P. B. Hitchcock, S. P. Hopper, K. D. Safa, S. S. Washburne, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 309.

^[10] Das Silaethen **3** wurde erstmals von Eaborn et al. 1978 als reaktives Zwischenprodukt folgender in Methanol durchgeführter Reaktion postuliert^[11]: $Ph_2SiHal-C(SiMe_3)_3 + MeO^- + MeOH \rightarrow \{Hal^- + Me_3SiOMe + 3 + MeOH\} \rightarrow Hal^- + Me_3SiOMe + 3 \cdot MeOH$. Ein Jahr später postulierten dann Ishikawa et al. das Silaethen **3** als Intermediat der Thermolyse eines durch Photolyse von $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_2-SiPh_3$ erhaltenen Produkts, das sich als [2 + 2]-Cycloaddukt von $(Me_3Si)_2C=C=C-SiPh_2$ und $Ph_2Si=C(SiMe_3)_2$ beschreiben läßt^[12].

^[11] C. Eaborn, D. A. R. Happer, K. D. Safa, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, C50.

^[12] M. Ishikawa, D. Kovar, T. Futchikami, K. Nishimura, M. Kumada, T. Higuchi, S. Miyamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2324.

^[13] Eine weitere Untermauerung des Reaktionskonzepts stellt die Umsetzung von $3 \cdot LiBr$ (Analoges gilt für $1 \cdot LiBr$) mit *t*BuLi dar, die unter LiH-Übertragung auf **3** zu $3 \cdot HLi$ und $CH_2=CMe_2$ führt^[6].

^[14] N. Wiberg, M. Link, Veröffentlichung in Vorbereitung.

^[15] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3505.

^[16] N. Wiberg, K.-S. Joo, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[95110]