

Erzeugung, Nachweis und Stabilisierung isomerer Silaethene $R_2Si=C(SiR_3)_2$ mit jeweils sechs Me- und zwei Ph-Substituenten R¹

 Nils Wiberg^{a,*}, K.-S. Joo^a, K. Polborn^{b,2}
^a Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-80333 München, Germany

^b Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstrasse 23, D-80333 München, Germany

Eingegangen den 4. März 1996

Abstract

Bromotrisilylmethanes $Me_2SiBr-CBrRR^2$ (**2b**), $PhMeSiBr-CBrRR^1$ (**3b**, two diastereomers) and $Me_2SiBr-CBrR_2^1$ (**4b**) ($R = SiMe_3$, $R^1 = SiMe_2Ph$, $R^2 = SiMePh_2$) – sources of silaethenes $Me_2Si=CRR^2$ (**2**), $PhMeSi=CRR^1$ (**3**, two isomers), and $Me_2Si=CR_2^1$ (**4**) – are formed by bromination of $Me_2SiH-CBrRR^2$ (**2a**), $PhMeSiH-CBrRR^1$ (**3a**, two diastereomers; bromination takes place stereospecifically), and $Me_2SiH-CBrR_2^1$ (**4a**), which themselves are formed from CBr_4 by introducing three silyl groups step by step according to: $\text{C-Br} + R'Li + SiCl \rightarrow \text{C-Si} \leftarrow + R'Br + LiCl$ ($R' = ^7Bu, (Me_3Si)_2CH$). The structure of one of the two diastereomeric compounds, **3a**, has been solved by X-ray analysis. $PhLi$ converts **2b–4b** by Br/Li-exchange to lithium organyls $Me_2SiBr-CLiRR^2$ (**2c**), $PhMeSiBr-CLiRR^1$ (**3b**, two diastereomers), and $Me_2SiBr-CLiR_2^1$ (**4c**), which in Et_2O at $-78^\circ C$ are in equilibrium with silaethenes **2**, **3** and **4** in very low concentrations. The intermediacy of the silaethenes has been established chemically by trapping **2**, **3** and **4** with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (DMB): formation of [4 + 2] cycloadducts **2d**, **3d** (two diastereomers) and **4d**, of ene reaction products **2e**, **3e** (two diastereomers), and **4e** as well as of [4 + 2] cycloadducts **2f** (diastereomers), **3f** (diastereomers), and **4f** of the formed ene reaction products. The structure of one of the two diastereomeric compounds, **3d**, has been solved by X-ray analysis. By warming the ethereal solutions of **2c**, **3e** and **4e**, [2 + 2] cycloadducts 2×2 , 2×4 and 4×4 of silaethenes **2** and **4** are found. Considering the types and yields of the products of silaethenes – including $Ph_2Si=CR_2$ (**1**) – in the absence and the presence of DMB, the following is concluded: (i) silaethenes **1**, **2**, **3**, **4** are in equilibrium by methyl and phenyl group migrations; (ii) the relative thermodynamic silaethene stability increases in the order **1** < **3** < **4** < **2** (phenyl groups at unsaturated silicon destabilize the silaethenes as a consequence of electronic effects of phenyl); (iii) silaethenes **1–4** are kinetically more stable against [2 + 2] cycloadditions than silaethene $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ (as a consequence of steric effects of phenyl); (iv) the rate of methyl and phenyl group migration is equal; (v) substitution of methyl groups at unsaturated silicon (saturated silicones) in $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ increases (does not increase) the SiC double bond polarity.

Keywords: Silylmethanes; Disilacyclobutanes; Ene reactions; Diels–Alder reactions; Silaethenes; Crystal structures

1. Einleitung

Nach unseren bisherigen Vorstellungen [2–4] isomerisiert sich das Silaethen **1** (vgl. Schema 1), das in Lösung analog anderen Silaethenen [5] im Zuge einer “thermischen Salzeliminierung” gemäß Summenglei-

chung (**1**) unter milden Bedingungen erzeugt werden kann:



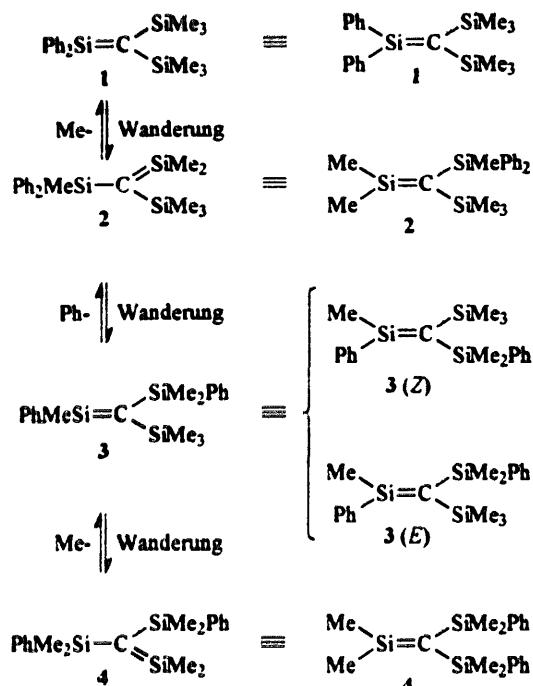
unter Methyl- und Phenylgruppenwanderungen auf dem Wege über die Silaethene **2** und **3** (zwei Isomere denkbar) letztendlich in das Silaethen **4**.

Im Zusammenhang hiermit stellten sich unter anderem folgende Fragen: In welcher Richtung wächst die

* Corresponding author.

¹ See Ref. [1].

² Crystal structures.



Schema 1. Gleichgewichtssystem möglicher konstituutionsisomerer Silaethene $R_2Si=C(SiR_3)_2$ mit jeweils 6 Me- und 2 Ph-Substituenten R.

relative thermodynamische Stabilität der Silaethene 1–4 an? Bilden sich konfigurationsisomere Silaethene 3? Erfolgen die Phenylgruppenwanderungen rascher oder langsamer als die Methylgruppenumlagerungen? Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir – wie nachfolgend näher ausgeführt sei – die Silaethene 2–4 durch thermische Salzeliminierung (1) erzeugt, ihre intermedäre Existenz durch Afsangen der Spezies mit geeigneten Reagenzien sichtbar gemacht und den Weg sowie die Geschwindigkeit ihrer Stabilisierung studiert.

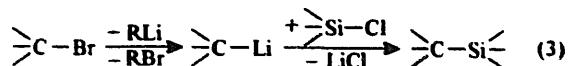
2. Darstellung von Bromtrisilylmethanen als Vorstufen für 2–4

Die zur Erzeugung von 2–4 nach Gleichung (1) benötigten Verbindungen $R_2SiBr-CLi(SiR_3)_2$ (R teils Me, teils Ph) lassen sich mit Vorteil gemäß Gleichung (2) aus bromierten Vorstufen $R_2SiBr-CBr(SiR_3)_2$ durch Reaktion mit Lithiumorganylen gewinnen:



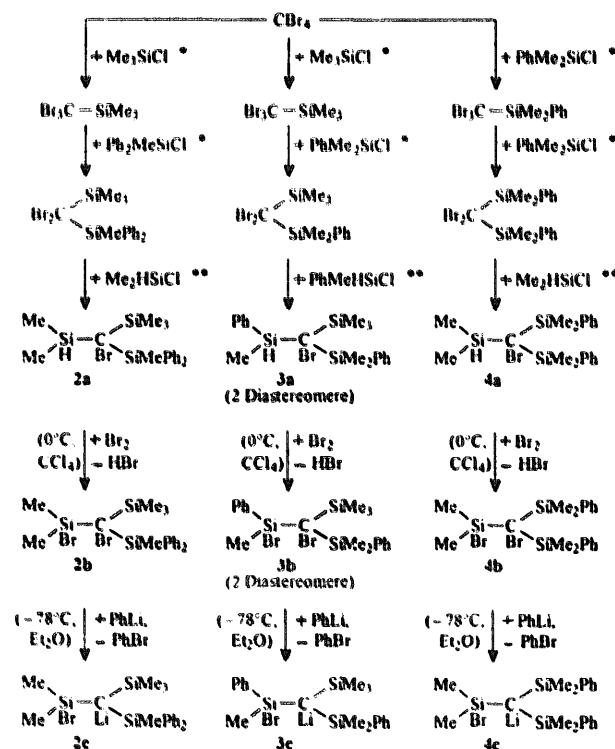
Die betreffenden siliciumfunktionellen Bromtrisilylmethane $R_2SiBr-CBr(SiR_3)_2 = BrC(SiR_3)_2(SiBrR_3)$ stellen somit wichtige Zwischenprodukte auf dem Wege zu den Silaethenen 2–4 dar.

Zu ihrer Gewinnung koppelt man an den Kohlenstoff von Tetrabrommethan CBr_4 in Et_2O/THF bei $-78^\circ C$ im Sinne von Schema 2 zunächst zwei Triorganosilylgruppen R_3Si , dann eine Diorganosilylgruppe R_2HSi , indem man gemäß Gleichung (3) CBr -Funktionen durch Einwirkung von Silylchloriden $\geq SiCl$ in CSi -Funktionen umwandelt [6]:



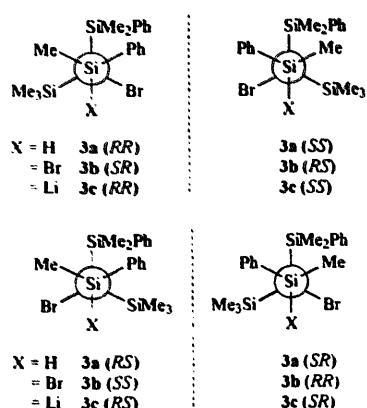
Die erhaltenen Bromtrisilylmethane des Typus $BrC(SiR_3)_2(SiHR_2)$ (2a–4a) lassen sich durch Brom in CCl_4 bei $0^\circ C$ quantitativ in Bromtrisilylmethane des Typus $BrC(SiR_3)_2(SiBrR_2)$ (2b–4b) umwandeln (vgl. Schema 2).

Im Falle der Verbindungen 2a–4a bzw. 2b–4b handelt es sich um farblose, kristalline, in organischen Solvenzien lösliche Verbindungen, die unter Normalbedingungen thermisch sowie gegen Luft stabil, aber gegen protonenaktive Stoffe unbeständig sind (z.B. Austausch des Si-gebundenen Broms gegen eine Methoxygruppe bei Einwirkung von Methanol auf 3b, 4b).



* + BuLi-BuBr - LiCl ** + (Me3Si)2CHLi - (Me3Si)2CHBr - LiCl
 $(-78^\circ C, Et_2O/THF)$ $(-78^\circ C, Et_2O)$

Schema 2. Darstellung von Bromtrisilylmethanen und Trisilylmethyl-lithium-Verbindungen als Vorstufen zur Erzeugung von 2–4.



Schema 3. Mögliche 3a-, 3b- und 3c-Diastereomere (erste und zweite Formelreihe) sowie 3a-, 3b- und 3c-Enantiomere dieser Diastereomeren (linke und rechte Formelspalte).

Unter den erwähnten Bromtrisilylmethanen enthalten die Verbindungen **3a** und **3b** zwei Asymmetriezentren und fallen demgemäß in Form zweier diastereomerer Enantiomerenpaare an (vgl. Schema 3). Die **3a**-Diastereomeren entstehen im Molverhältnis 1.7:1.

Wie aus Abb. 1 und Abb. 2 hervorgeht, welche ein ORTEP-Plot zusammen mit wichtigen Bindungslängen und -winkeln sowie eine Newman-Projektion in Richtung der Si₃Cl-Achse eines Moleküls **3a** der in größerer Menge gebildeten Komponente im Kristall wiedergeben, kommt der betreffenden Verbindung die Konfiguration **RR** bzw. **SS** zu.

Die Bromierung von **3a** (**RR/SS**) bzw. **3a** (**RS/SR**) mit Br₂ in CCl₄ erfolgt stereospezifisch. Verläuft sie wie in anderen Fällen [7] unter Retention, so bilden sich

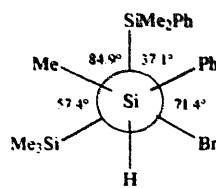


Abb. 2. Newmann-Projektion eines Moleküls **3a** (**RR/SS**) in Richtung der Si₃Cl-Achse (vgl. Abb. 1).

gemäß Schema 3 aus den erwähnten Isomeren die Diastereomeren **3b** (**SR/RS**) bzw. **3b** (**SS/RR**). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch die Methanolyse der **3b**-Diastereomeren (Bildung von PhMe(MeO)Si-CBr(SiMe₃)(SiMe₂Ph) bzw. MePh(MeO)Si-CBr(SiMe₃)(SiMe₂Ph)) stereospezifisch verläuft.

3. Erzeugung und Nachweis der Silaethene 2–4

Die Lithiierung von Verbindungen des Typus > SiBr-CBr < mit RLi unter Austausch des C-gebundenen Broms gegen Lithium gemäß Gleichung (2) erfolgt nach unseren bisherigen Ergebnissen [2] mit Vorteil durch langsames Zutropfen einer etherischen Phenyllithium-Lösung zur auf –78°C gekühlten Lösung der betreffenden Dibromverbindung in Et₂O [8]. Auf diese Weise lassen sich **2b**–**4b** in gelborange gefärbene, sehr hydrolyse- und luftempfindliche Lithium-organyle **2c**–**4c** (charakteristisches Struktur-
element > SiBr-CLi <) überführen, welche bei –78°C in Diethylether metastabil sind (vgl. Schema 3). Die Lösungen können auch nach längerem Stehenlassen bei

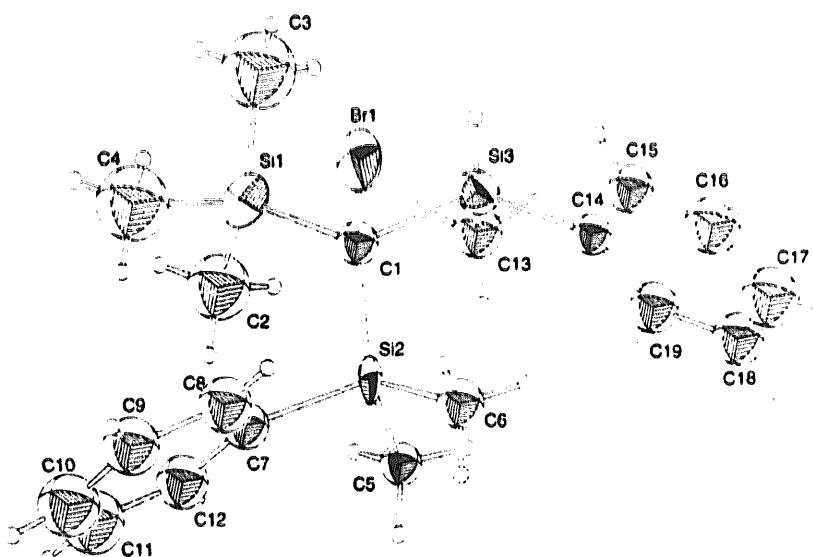


Abb. 1. Struktur eines Diastereomeren **3** (Hauptkomponente) im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 60% H-Atome willkürlich). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül **3a** (**RR/SS**) mit Standardabweichungen (bezüglich Torsionswinkel vgl. Abb. 2): Br1C1 2.06(2), Si1C1 1.82(3), Si1C2 1.85(2), Si1C3 1.78(2), Si1C4 1.87(3), Si2C1 1.86(1), Si2C5 1.90(1), Si2C6 1.85(2), Si2C7 1.93(3), Si3C1 2.02(2), Si3C13 1.86(2), Si3C14 1.80(3); C1Si1C2 110.0(1), C1Si1C3 114.0(1), C1Si1C4 109.0(1), C2Si1C3 110.0(1), C2Si1C4 107.0(1), C3Si1C4 109.2(1), C1Si2C5 109.2(6), C1Si2C6 118.0(1), C1Si2C7 106.0(1), C5Si2C6 109.7(9), C5Si2C7 104.6(9), C6Si2C7 108.0(1), C1Si3C13 108.0(1), C1Si3C14 113.5(8), C13Si3C14 109.8(9), Br1C1Si1 105.1(8), Br1C1Si2 104.3(8), Br1C1Si3 97.0(1), Si1C1Si2 124.0(1), Si1C1Si3 111.0(7), Si2C1Si3 112.0(1).

–78°C durch Bromierung mit CF_3Br_2 in die Dibromverbindungen **2b–4b** zurückverwandelt werden. Unabhängig vom eingesetzten **3b**-Diastereomeren entsteht hierbei ein Gemisch der Verbindungen **3b** (*SR/RS*) und **3b** (*SS/RR*) im Molverhältnis 1.7:1, was darauf deutet, daß sich die aus **3b** (*SR/RS*) und **3b** (*SS/RR*) wohl in stereospezifischen Reaktionen gemäß Schema 3 gebildeten diastereomeren Lithiumorganylen **3c** (*RR/SS*) und **3c** (*RS/SR*) in Et_2O bei –78°C rasch in ein Gleichgewichtsgemisch der **3c**-Diastereomeren umwandeln.

Erwärmt man die etherischen Lösungen von **2c–4c**, so bilden sich gemäß Gleichung (1) die Silaethene **2–4** unter LiBr -Eliminierung in mehr oder weniger großer

Gleichgewichtskonzentration. Sie setzen sich in Abwesenheit von Silaethenfängern zu Folgeprodukten (vgl. Abschnitt 4), in Anwesenheit geeigneter Reagenzien zu Abspaltprodukten um, welche ihrerseits die intermediente Existenz von **2–4** indirekt sichtbar machen [3]. So bildet etwa **4** ein bei Raumtemperatur metastabiles Addukt **4** × NMe_2Et mit Ethyldimethylamin [9]. In analoger Weise lassen sich Addukte **2** × NMe_2Et , **2** × THF und **4** × THF isolieren, während von **3** wie auch von **1**, also Silaethenen mit Phenylsubstituenten am ungesättigten Si-Atom und mit Neigung zur Umlagerung in **2** bzw. **4** (vgl. Abschnitt 4), keine derartigen Additionsverbindungen nachgewiesen werden können [9]. Bei leicht erhöhter Temperatur wirken die gebildeten Addukte ihrerseits als

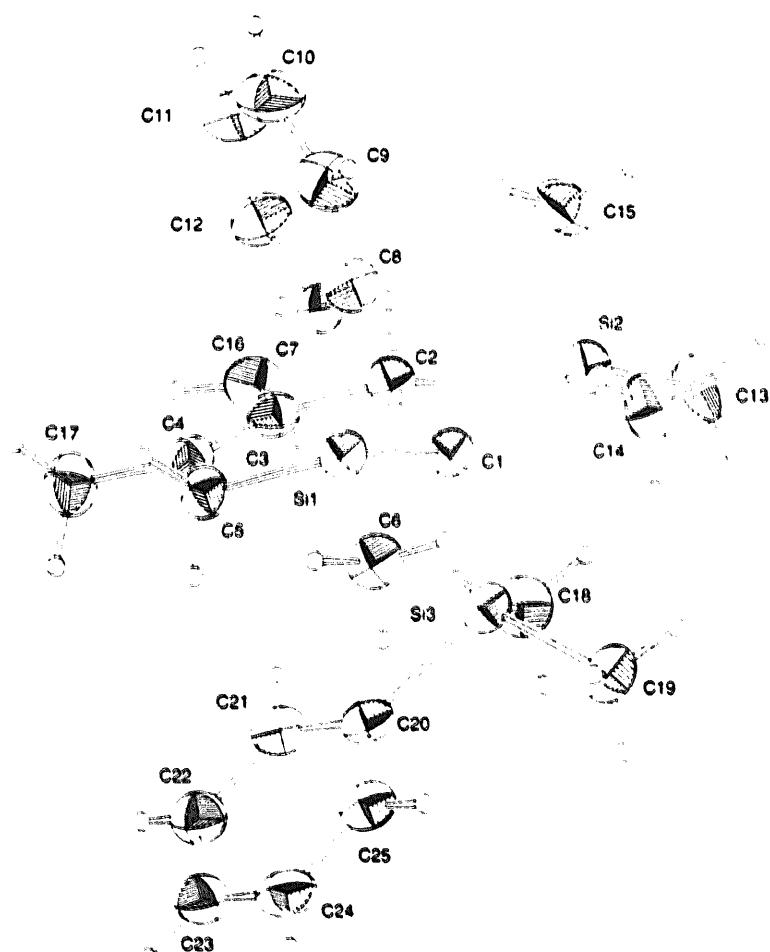
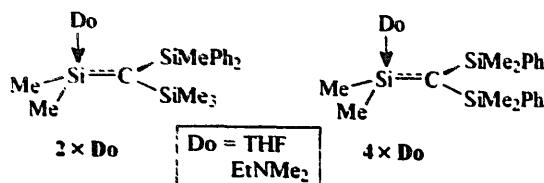
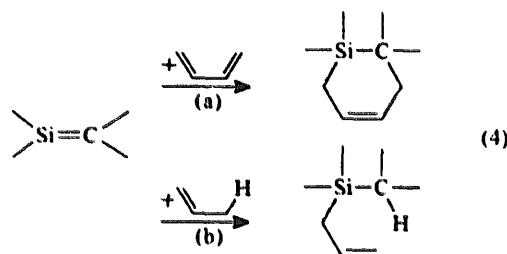


Abb. 3. Struktur eines Diastereomeren **3** (Hauptkomponente) im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 50%; H-Atome willkürlich). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül **3d** (*RS/SR*) mit Standardabweichungen (bezüglich Torsionswinkel vgl. Abb. 4): Si1C1 1.884(2), Si1C5 1.864(3), Si1C6 1.866(2), Si1C7 1.886(2), Si2C1 1.904(2), Si2C13 1.872(3), Si2C14 1.865(3), Si2C15 1.866(2), Si3C1 1.917(2), Si3C18 1.874(3), Si3C19 1.867(3), Si3C20 1.897(3), C1C2 1.575(3), C2C3 1.511(4), C3C4 1.335(3), C4C5 1.498(4), C1Si1C5 104.3(1), C1Si1C6 114.8(1), C1Si1C7 114.3(1), C5Si1C6 110.1(1), C5Si1C7 106.0(1), C6Si1C7 106.9(1), C1Si2C13 112.0(1), C1Si2C14 112.5(1), C1Si2C15 112.3(1), C13Si2C14 108.6(2), C13Si2C15 104.1(1), C14Si2C15 106.8(1), C1Si3C18 110.5(1), C1Si3C19 111.9(1), C1Si3C20 116.9(1), C18Si3C19 108.3(1), C18Si3C20 104.3(1), C19Si3C20 104.4(1), Si1C1Si2 113.8(1), Si1C1Si3 111.4(1), Si1C1C2 105.1(2), Si2C1Si3 111.4(1), Si2C1C2 105.2(1), Si3C1C2 109.5(1), C1C2C3 120.2(2), C2C3C4 125.3(2), C3C4C5 124.3(3), Si1C5C4 118.1(2), Si1C7C8 122.8(2), Si1C7C12 121.2(2).

Quellen für Silaethene, die sich durch Silaethenfänger wie Wasser oder Aceton abfangen lassen [9].



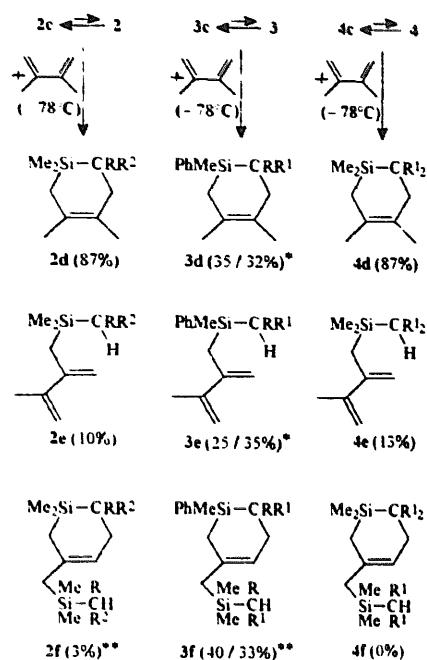
Thermolysiert man Silaethenquellen des Typus $>\text{SiBr}-\text{ClLi} <$ in Anwesenheit organischer Diene oder Ene, so setzen sich die mit den Quellen im Gleichgewicht (1) stehenden Silaethene $>\text{Si}=\text{C} <$ als Dieno- bzw. Enophile mit den Dienen oder Enen gemäß Gleichung (4a) oder (4b) zu [4 + 2]-Cycloaddukten oder En-Reaktionsprodukten um [10,11]:



Thermolysiert man demgemäß **2c**–**4c** in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB), das sowohl als Dien wie En wirken kann, so entstehen im Sinne von Schema 4 über eine [4 + 2]-Cycloaddition die Produkte **2d**–**4d**, über eine En-Reaktion die Produkte **2e**–**4e** und über eine [4 + 2]-Cycloaddition letzterer Diene an **2**–**4** die Diels–Alder Addukte **2f**–**4f**.

Im Falle der Afbangreaktionen der aus **3b** (SR/RS) bzw. **3b** (SS/RR) über **3c** gebildeten Silaethene **3** (Z) bzw. **3** (E) erhält man unabhängig von der Konfiguration der Vorstufe zwei diastereomere En-Produkte jeweils im Molverhältnis 1:1 und zwei diastereomere Diels–Alder-Produkte im Molverhältnis 4:7:1. Die Verbindung **3f** kann aufgrund ihrer 4 Chiralitätszentren 8 Diastereomere bilden, von denen 4 in NMR-spektroskopisch und HPL-chromatographisch erkennbarer, aber durch HPLC nicht trennbarer Menge entstehen. Ersichtlicherweise erfolgt also die Konfigurationsisomerisierung **3** (Z) \rightleftharpoons **3** (E) auf dem Wege über die **3c**-Isomeren (Addition und Eliminierung von LiBr gemäß (1)), welche in Et₂O konfigurationsstabil sind, vergleichbar rasch oder rascher als die Reaktionen von **3** (Z) bzw. **3** (E) mit DMB, deren Geschwindigkeiten ihrerseits unterschiedlich sind (s. unten).

Wie aus den Abb. 3 und Abb. 4 hervorgeht, welche ein ORTEP-Plot zusammen mit wichtigen Bindungslängen



R = SiMe₂; R¹ = SiMe₂Ph; R² = SiMePh₂

Schema 4. Erzeugung der Silaethene **2**–**4** in Et₂O (vgl. Schema 3) und ihr Nachweis durch Afbangen mit der 10fachen Menge 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bei -78°C . In Klammern die jeweiligen Produktausbeuten, bezogen auf **2b**, **3b** (SR/RS), **3b** (SS/RR) bzw. **4b**.

* Die beiden **3d**- bzw. **3e**-Diastereomeren bilden sich ausgehend von **3b** (SR/RS) oder **3b** (SS/RR) jeweils im Verhältnis 1.7:1 [**3d** (RS/RS):**3d** (RR/SS)] bzw. 1:1 [**3e** (RS/RS):**3e** (RR/SS)].

** Jeweils Diastereomerengemisch.

und -winkeln sowie eine Newman-Projektion in Richtung der SiCl₂-Achse eines Moleküls **3d** der in größerer Menge gebildeten Diels–Alder-Komponente im Kristall wiedergeben, kommt der betreffenden Verbindung die Konfiguration RS bzw. SR zu.

Der sechsgliedrige SiC₅-Ring weist erwartungsgemäß eine CC-Doppelbindung auf (C3C4 = 1.335 Å) und ist halbsesselförmig konformativiert, wobei die Atome C2C3C4C5Sil näherungsweise in einer Ebene liegen (C2C3C4C5 = -6.1° ; C3C4C5Sil = $+7.3^{\circ}$) und das Atom C1 um 0.707 Å oberhalb dieser Ebene lokalisiert ist.

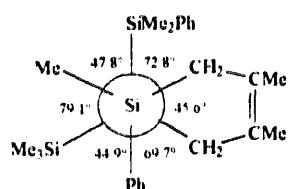
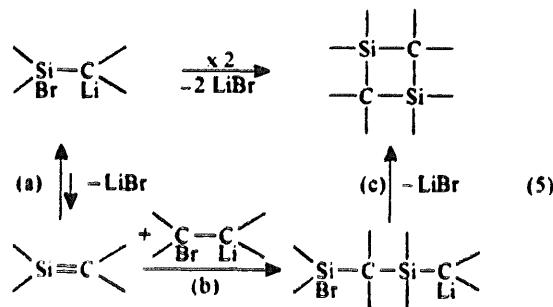


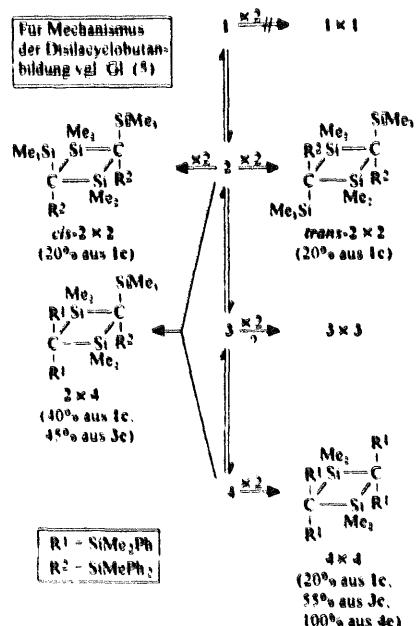
Abb. 4. Newmann-Projektion eines Moleküls **3d** (RS/SR) in Richtung der Si1–C1–Achse (vgl. Abb. 3). Weitere Torsionswinkel [$^{\circ}$]: Si1C1C2C3 = 52.41(0.23), C1C2C3C4 = 33.57(0.32), C2C3C4C5 = 6.06(0.36), C3C4C5Sil = 7.34(0.31), C4C5Si1C1 = 27.67(0.20).

4. Folgeprodukte der Silaethene 2–4

Als Folgeprodukte der Thermolyse von Silaethenquellen $>\text{SiBr-CLi}<$ treten in der Regel 1,3-Disilacyclobutane auf, die formal Kopf-Schwanz-Dimerisierungsprodukte intermediär gebildeter Silaethene $>\text{Si=C}<$ darstellen. Allerdings entstehen die betreffenden Dimeren nach bisherigen Studien [12] nicht durch direkte [2 + 2]-Cycloaddition zweier Moleküle Silaethen, sondern gemäß Gleichung (5) durch Insertion eines nach (5a) gebildeten Moleküls Silaethen in die CLi-Bindung einer Silaethenquelle (5b) mit nachfolgender LiBr-Eliminierung aus dem gebildeten Insertionsprodukt (5c) [14]:



Zersetzt man dementsprechend **2c–4c** in Et_2O , so erhält man im Sinne von Schema 5 [2 + 2]-Cycloaddukte der Silaethene **2–4**, und zwar bildet sich bei der Thermolyse von **4c** ausschließlich das Dimere **4 × 4** des Silaethens **4**, während bei der Thermolyse von **2c** außer



Schema 5. Stabilisierung der aus **2c–4c** durch Erwärmen der Et_2O -Lösungen auf Raumtemperatur erzeugten Silaethene **2–4**. In Klammern Produktausbeuten, bezogen auf die Summe der jeweils gebildeten [2 + 2]-Cycloaddukte = 100%.

den Dimeren *cis*- und *trans*- 2×2 zusätzlich und bei der Thermolyse von **3c** ausschließlich Folgeprodukte der aus **2** bzw. **3** durch Methyl- und Phenylgruppenumlagerung zugänglichen Silaethene **2** und **4**, nämlich 2×4 und 4×4 , entstehen (vgl. Schemata 1 und 5).

Der aufgezeigte Sachverhalt lässt sich auf die unterschiedliche relative Stabilität und Umlagerungsgeschwindigkeit der Silaethene **1–4** sowie auf eine deutliche Abhängigkeit der Geschwindigkeiten der Insertions- und Kondensationsreaktion (5a) und (5b) von der Konstitution der reagierenden Silaethene zurückführen. So hatten wir aus einem Studium der Thermolyse von **1c** indirekt auf folgende *relative thermodynamische Stabilität* der Silaethene **1–4** geschlossen [4]: **1 < 3 < 2 < 4**. Demgemäß wandelt sich **1** (aus seinem LiBr-Addukt **1c**) gemäß Schemata 1 und 5 in thermodynamisch stabileres **2** um, wobei die *Umwandlungsgeschwindigkeit* größer als die Geschwindigkeit der **1**-Dimerenbildung ist, weshalb eine Bildung von **1 × 1** unterbleibt. Daß darüber hinaus die Silaethene **2** und **4** thermodynamisch stabiler als **3** sind, ergibt sich nunmehr direkt aus der Bildung von **2 × 4** und **4 × 4** als Folge der **3c**-Thermolyse (vgl. Schema 5). Aus dem Verhältnis der den Disilacyclobutanen **2 × 4** und **4 × 4** zugrundeliegenden Silaethene **2** und **4** (1:3.4) errechnet sich – unter Berücksichtigung des Sachverhalts, daß der Übergang von **3** in **4** dreimal wahrscheinlicher als der von **3** in **2** ist (Wandermöglichkeit für drei Methyl-, aber nur für eine Phenylgruppe; vgl. Schema 1) – eine relative Wandergeschwindigkeit für Me und Ph von $1:(3.4/3) = 1:0.9$. Das Silaethen **4** (aus seinem LiBr-Addukt **4c**) weist, da es nur das Dimere **4 × 4** liefert, offensichtlich keine Tendenz zur Umlagerung in **1–3** auf und stellt somit das thermodynamisch stabilste der vier Silaethene **1–4** dar.

Die thermische Zersetzung von **3c** führt zu **2 × 4** und **4 × 4**, aber nicht zu **2 × 2**. Dieser Befund deutet darauf, daß die *Geschwindigkeit der Insertion* (5b) von **2** in **2c** eher kleiner ist als die von **2** in **4c** bzw. die von **4** in **2c** oder **4c**. Da die Geschwindigkeiten der Insertionen (5b) mit wachsender Sperrigkeit sowohl der Lithiumorganyle wie der Silaethene drastisch abnehmen [12], wirken also **2c** und **2** offensichtlich sterisch behinderter als **4c** und **4**.

Im Prinzip sollte auch die Bildung von **1 × 1** bzw. **3 × 3** (fünf Konfigurationsisomere denkbar) aus **1c** bzw. **3c** möglich sein, falls es gelänge, die Geschwindigkeit der Insertion (5b) durch Erzeugung hoher stationärer Konzentrationen an freiem **1** bzw. **3** zu vergrößern. Da die reaktiven Zentren in **3c** und **3** durch ihre Substituenten sterisch wohl weniger behindert werden als die von **1c** und **1**, dürfte das gesteckte Ziel der Bildung von **3 × 3** leichter erreichbar sein. Tatsächlich fanden wir im Zusammenhang mit den **3c**-Thermolyseversuchen einmal einen Hinweis auf die Bildung von **3 × 3** neben **2 × 4** und **4 × 4**.

5. Abschließende Bemerkungen

Wie aus dem Vorstehenden folgt, konnten sowohl alle eingangs erörterten als auch weitere Probleme im Zusammenhang mit den Silaethenen **1–4** gelöst werden. So folgt aus dem Studium des Thermolyseverhaltens der unabhängig aus **1c–4c** erzeugten und miteinander im Gleichgewicht stehenden Silaethene **1–4**, daß die *relative thermodynamische Stabilität* der Silaethene in Richtung **4 > 2 > 3 > 1** abnimmt. Offensichtlich führen Phenylsubstituenten am ungesättigten Si-Atom in $R_2Si=C(SiR_2)_2$ mit R = Me und Ph zu einer elektronisch-bedingten Destabilisierung der SiC-Doppelbindung (zunehmende Stabilisierung in Richtung **1, 3, 4**) [13], während entsprechende Substituenten an den gesättigten Si-Atomen allenfalls sterisch-bedingte Wirkungen zeigen, wobei die intramolekularen räumlichen Behinderungen im vorliegenden Falle bei zwei am gleichen Si-Atom gebundenen Phenylgruppen wohl größer sind (zunehmende Stabilisierung in Richtung **2, 4**). Phenylsubstituenten am ungesättigten Si-Atom von Silaethenen erhöhen somit die relative Silaethenstabilität entgegen der Erwartung nicht durch mesomere Einbeziehung der SiC- π -Bindung in das aromatische π -Elektronensystem.

Insgesamt ist der Tausch zweier Methylgruppen in $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ durch Phenylgruppen mit einer sterisch-bedingten Erhöhung der *relativen kinetischen Stabilität* der Silaethene hinsichtlich ihrer Dimerisierung verbunden [14], wie sich etwa daraus ergibt, daß $Me_2SiBr-CLi(SiMe_3)_2$ in Et_2O bereits bei $-78^\circ C$ unter Bildung des 1,3-Disilacyclobutans $[-Me_2Si-C(SiMe_3)_2-]_2$ thermolysiert [5], während **1c–4c** unter gleichen Bedingungen thermostabil sind. Ganz in diesem Sinne zeigt das Silaethen $Me_2Si=C(SiMePh_2)_2$ (Ersatz von 4 Me- durch Ph-Gruppen in $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$) überhaupt keine Dimerisierungstendenz [15].

Die Metastabilität von Silaethenen wird durch Donoren Do, welche im Zuge einer Adduktbildung gemäß (6) die Konzentration an freiem Silaethen mindern, erhöht, und zwar bei wachsender Lewis-Basizität von Do ($Et_2O < Br^- < THF < NR_3 < F^-$) in zunehmendem Maße, also in Richtung steigender Temperaturen [3,14]. Dementsprechend erfolgt die thermische Zersetzung der als Br^- -Addukte zu klassifizierenden Verbindungen **1c–4c** in Et_2O in Abwesenheit des Amins NMe_2Et bei niedrigeren Temperaturen als in dessen Anwesenheit (Bildung u.a. von $2 \times NMe_2Et$ und $4 \times NMe_2Et$; vgl. Formeln weiter oben):



Die mit der Adduktbildung (6) einhergehende Schwächung der SiC-Doppelbindung erniedrigt die Barriere der Rotation um die betreffende Bindung, was zu

einer Konfigurationslabilität der Silaethenvorstufen **1c–4c** in Et_2O bei $-78^\circ C$ mit der Folge führt, daß die neben **3c** (*RR/SS*) bzw. **3c** (*RS/SR*) in kleinen Gleichgewichtskonzentrationen vorliegenden Konfigurationsisomeren **3** (*Z*) bzw. **3** (*E*) ebenfalls konfigurationslabil sind. Wegen der äußerst geringer Konzentration der **3**-Isomeren und ihrer unterschiedlichen Reaktivität hinsichtlich Fängern (s. unten) ist naturnäß keine Aussage über die Lage des Gleichgewichts **3** (*Z*) \rightleftharpoons **3** (*E*) möglich; doch sollten die relativen Stabilitäten beider Isomeren vergleichbar sein.

Die **3**-Konfigurationsisomeren sind hinsichtlich der Silaethene **2** bzw. **4**, in welche sie sich unter Phenyl- bzw. Methylgruppenwanderung umlagern können (vgl. Schema 1), instabil und labil. Die relative Umlagerungsgeschwindigkeit beträgt für Ph und Me, wie erwähnt, 1:0.9. Unerwarteterweise wandert also die Phenylgruppe nicht deutlich rascher als die Methylgruppe, obwohl die Bildung eines Phenonium-Ions einen Ph-verbrückten Übergangszustand der Umlagerung stabilisieren könnte. Daß die Gruppenwanderungen über die freien Silaethene erfolgen, wurde an anderer Stelle [4] bewiesen.

Die Silaethene **1–4** (aus den entsprechenden LiBr-Addukten) reagieren wie das Silaethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ (aus $Me_2SiBr-CLi(SiMe_3)_2$) mit DMB [10,11] – und wohl ebenfalls konzertiert – zu $[4+2]$ -Cycloaddukten sowie zu En-Reaktionsprodukten. Allerdings hängt der relative Anteil beider Reaktionspfade am Gesamtumsatz deutlich von der Art des Silaethens ab, wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist. Unter Berücksichtigung bisheriger Studien [11,16] zur Dieno- und Enophilie ungesättigter Verbindungen des Typus $> E=Y$ ($E = C, Si, Ge; Y = C <, N=$), wonach die Enophilie der ungesättigten Substanzen mit zunehmender Polarität der EY-Doppelbindung auf Kosten der Dienophilie wächst, entnimmt man der Tabelle folgendes: Die Substitution von Methyl- durch Phenylgruppen am ungesättigten Si-Atom von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ führt zu einer Erhöhung der Doppelbindungs polarität, während eine entsprechende Substitution der Gruppen an den

Tabelle 1

Verhältnis der Anteile an Diels-Alder-Produkten ($=[4+2]$) und En-Reaktionsprodukten ($=En$; En = Summe aus Anteil an gefundenem En-Produkt En' und Anteil von dessen $[4+2]$ -Folgeprodukt En'' ; $En = En' + En''$; vgl. Schema 4) der Umsetzungen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ sowie von **1–4** (aus den jeweiligen LiBr-Addukten) mit DMB bei $-78^\circ C$ in Et_2O -Lösungen

| Silaethene | Produktverhältnisse | |
|----------------------------------|---------------------|------------|
| | $[4+2]:En$ | $En':En''$ |
| $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ [11] | 1:0.15 | 1:0 |
| $Me_2Si=C(SiMe_2Ph)_2$ (4) | 1:0.15 | 1:0 |
| $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMePh_2)$ (2) | 1:0.15 | 1:0.3 |
| $PhMeSi=C(SiMe_3)(SiMe_2Ph)$ (3) | 1:2.0 | 1:1.2 |
| $Ph_2Si=C(SiMe_3)_2$ [2] (1) | 1:2.3 | 1:3 |

gesättigten Si-Atomen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ keine Polaritätsänderungen bedingt. Auch hat letztere Art der Substitution offensichtlich keine sterischen Folgen hinsichtlich der Reaktion mit DMB (wachsende räumliche Abschirmung des ungesättigten Kohlenstoffs in Silaethenen verzögert insbesondere die [4 + 2]-Cycloadditionen [11]). Der Tabelle 1 entnimmt man weiterhin, daß die Dienophilie von **3** und insbesondere von **1** hinsichtlich der aus **3** und **1** durch En-Reaktion mit DMB hervorgegangenen Diene vergleichsweise größer ist als die von **2** und insbesondere von **4** hinsichtlich der aus **2** und **4** durch En-Reaktion mit DMB hervorgegangenen Diene (vgl. Schema 4: **2e–4e**).

Auffallenderweise bilden sich im Zuge der Umsetzung der Isomeren **3** (*Z*) bzw. **3** (*E*) (aus den betreffenden LiBr-Addukten) mit DMB gleiche Anteile der diastereomeren En-Produkte, aber deutlich unterschiedliche Anteile der diastereomeren [4 + 2]-Cycloaddukte. Den konfigurationsisomeren Silaethenen **3** kommt hiernach eine vergleichbare Enophilie, aber eine unterschiedliche Dienophilie hinsichtlich DMB zu. Und zwar reagiert **3** (*E*) mit DMB rascher zu einem Diels–Alder-Addukt (vgl. Abb. 4).

6. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Wasser durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: $\text{Br}_2\text{CSiMe}_3$, [17] und $\text{LiHC}(\text{SiMe}_3)_2$, [18]. Zur Verfügung standen Me_2SiCl , Me_2HSiCl , MePhHSiCl , MePh_2SiCl , Me_2PhSiCl , DMB, "BuLi in Hexan", PhLi in $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_{12}$.

Die NMR-Spektren wurden mit Multikerninstrumenten Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270 und Jeol EX 400 aufgenommen. Die Produkttrennungen erfolgten durch HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule $21.2 \times 250 \text{ mm}^2$; Füllung Zorbax C18; Fluß 20 ml min^{-1} ; Detektion: UV bei 230 nm, Refraktometrie). – Die Molmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der Masse und des Isotopenmusters der M^+ - und Bruchstück-Peaks massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft.

6.1. Darstellung der Vorstufen für **2a–4a**

Es werden zu auf -78°C gekühlten Lösungen von 1.60 (4.92 mmol) $\text{Br}_2\text{CSiMe}_3$ und 1.10 ml (5.33 mmol) Ph_2MeSiCl in 5 ml THF/10 ml Et_2O 4.90 mmol "BuLi" in 3.10 ml Hexan (**A**) bzw. von 13.70 g (42.16 mmol) $\text{Br}_2\text{CSiMe}_3$ und 8.00 ml (48.36 mmol) PhMe_2SiCl in 50 ml THF/100 ml Et_2O 42.21 mmol "BuLi" in 26.80 ml Hexan (**B**) bzw. von 16.7 g (50.4 nmol) CBr_4 und 17.0 ml (102.8 mmol) PhMe_2SiCl in 50 ml THF/100 ml Et_2O 100.0 mmol in "BuLi" in 64.1 ml Hexan (**C**) getropft. Laut $^1\text{H-NMR}$ hat sich im Falle **A**

hauptsächlich $\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMePh}_2)$, im Falle **B** 28% $\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, 51% $\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})$, 21% $\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ und im Falle **C** hauptsächlich $\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ gebildet. Man zieht alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, nimmt den Rückstand in 10, 50 bzw. 50 ml Pentan auf, frittet LiCl ab und kondensiert dann Pentan vom Filtrat. Isolierung der entstandenen Produkte aus dem verbleibenden Rest durch Auskristallisation ohne Lösungsmittel (**A**), durch fraktionierende Destillation im Ölpumpenvakuum (**B**), durch Kristallisation aus 20 ml Et_2O bei -23°C .

6.1.1. *Dibrom(methyldiphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan*

$\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMePh}_2)$, farblose Kristalle, Schmp. 59°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.026$ (s; SiMe_3), 0.870 (s; SiMe), 7.35–7.43/7.86–7.89 (m/m; o,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.048$ (s; SiMe_3), 0.806 (s; SiMe), 7.12–7.26/7.85–7.97 (m/m; o,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -1.551$ (SiMe), -1.259 (SiMe_3), 54.01 (Br_2CSi_2), 127.6/130.0/134.1/136.1 (m-/p-/i-/o-C von 2 Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , eTMS): $\delta = 7.347$ (SiMePh_2), 13.20 (SiMe_3). – MS: m/z 440/442/444 (rel. Int. 1:2:1; M^+).

6.1.2. *Dibrombis(trimethylsilyl)methan*

$\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, gelbe Flüssigkeit, Sdp. $54^\circ\text{C}/\text{ÖV}$. – Charakterisierung: Lit. [3].

6.1.3. *Dibrom(dimethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan*

$\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})$, gelbe Flüssigkeit, Sdp. 65 – $70^\circ\text{C}/\text{ÖV}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.069$ (s; SiMe_3), 0.647 (s; SiMe_2), 7.40–7.47/7.50–7.86 (m/m; o,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.059$ (s; SiMe_3), 0.585 (s; SiMe_2), 7.09–7.25/7.58–7.71 (m/m; o,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -2.456$ (SiMe_2), -1.314 (SiMe_3), 57.10 (Br_2CSi_2), 127.7/130.0/135.1/135.3 (m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , eTMS): $\delta = 2.563$ (SiMe_2Ph), 12.82 (SiMe_3). – MS: m/z 378/380/382 (rel. Int. 1:2:1; M^+).

6.1.4. *Dibrom(dimethylphenylsilyl)methan*

$\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})$, farblose Kristalle, Schmp. 63°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.324$ (s; 2 SiMe_2), 7.27–7.48/7.59–7.76 (m/m; o,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.342$ (s; 2 SiMe_2), 7.15–7.26/7.58–7.73 (m/m; o,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -2.962$ (2 SiMe_2), 56.05 (Br_2CSi_2), 127.5/130.0/135.1/135.4 (m-/p-/i-/o-C von 2 Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , eTMS): $\delta = 2.609$ (2 SiMe_2Ph). – MS: m/z 440/442/444 (rel. Int. 1:2:1; M^+).

6.2. Darstellung von 2a–4a

Es werden zu auf -78°C gekühlten Lösungen von 1.45 g (3.28 mmol) $\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMePh}_2)$ und 0.40 ml (3.67 mmol) Me_2HSiCl in 15 ml Et_2O 3.31 mmol (Me_3Si)₂CHLi in 4 ml Et_2O (A) bzw. von 2.92 g (7.68 mmol) $\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ und 1.30 ml (8.74 mmol) PhMeHSiCl in 30 ml Et_2O 1.27 g (7.67 mmol) (Me_3Si)₂CHLi in 15 ml Et_2O (B) bzw. von 10.70 g (24.19 mmol) $\text{Br}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ und 2.90 ml (26.60 mmol) Me_2HSiCl in 75 ml Et_2O 4.09 g (24.21 mmol) (Me_3Si)₂CHLi in 30 ml Et_2O (C) getropft. Laut $^1\text{H-NMR}$ haben sich im Falle A 92% 2a und 8% $\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMePh}_2)(\text{SiHMe}_2)_2$ (2a'), im Falle B 85% 3a und 15% $\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{SiHMePh})_2$ (3a'), im Falle C 88% 4a und 12% $\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{SiHMe}_2)_2$ (4a') gebildet. Man trennt das Reaktionsgemisch nach Abziehen aller im Öl pumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in 25 ml Pentan, Abfiltrieren von LiCl , Ersatz von Pentan durch Methanol durch HPLC in MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten im Falle A 8.7 min (2a), 11.2 min (2a'), im Falle B 9.7 min (3a), 12.1 min (3a'), im Falle C 9.4 min (4a), 11.7 min (4a'). – *Anmerkungen:* (1) Neben den erwähnten HPLC-Fraktionen erhält man jeweils eine Fraktion mit dem Dibrombis(silyl)methan-Edukt (Retentionszeiten im Falle A/B/C 7.2/6.8/7.5 min) sowie eine Fraktion mit (Me_3Si)₂CHBr, dem Produkt der Reaktion von (Me_3Si)₂CHLi mit den Dibrombis(silyl)methan-Edukten (Retentionszeit 5.9 min; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [17]). (2) Die aus 2 Diastereomeren bestehende Fraktion 3a wurde durch HPLC in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 97:3$ als mobiler Phase nachgetrennt: Retentionszeiten 16.5 min [ca. 40% 3a (RS/SR)], 17.5 min [ca. 60% 3a (RR/SS)]. (3) Bei Verwendung von $^7\text{BuLi}$ anstelle von (Me_3Si)₂CHLi als Lithiierungsmittel bilden sich im Falle A 59% 2a und 41% 2a', im Falle B 58% 3a und 42% 3a', im Falle C 61% 4a und 39% 4a'.

6.2.1. Brom(dimethylsilyl)(methyldiphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan (2a)

Farblose Kristalle, Schmp. 51°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -0.035/0.090$ (d/d; $J = 3.66$ Hz; Me/Me von SiMe_2), 0.010 (s; SiMe_3), 0.883 (s; SiMe), 4.368 (q; $J = 3.66$ Hz; SiH), 7.33–7.35/7.83–7.84 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.017/0.107$ (d/d; $J = 3.66$ Hz; Me/Me von SiMe_2), 0.086 (s; SiMe_3), 0.855 (s; SiMe), 4.598 (q; $J = 3.66$ Hz; SiH), 7.12–7.21/7.83–7.96 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}({}^1\text{H})\text{-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -1.293/1.163$ (SiMe_2), –0.557 (SiMe), 1.350 (SiMe_3), 29.59 (BrCSi_3), 127.5/129.4/135.9/136.7 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , eTMS): $\delta = -12.04$ (SiMePh_2), –10.56 (SiHMe_2),

5.654 (SiMe_3). – MS: m/z 420/422 (rel. Int. 1:1; M^+).

6.2.2. [Bis(dimethylsilyl)](methyldiphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan (2a')

Farblose Kristalle, Schmp. 62°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.069/0.224$ (d/d; $J = 3.67$ Hz; 2 Me/2 Me von 2 SiMe_2), 0.178 (s; SiMe_3), 0.960 (s; SiMe), 4.704 (q; $J = 3.67$ Hz; 2 SiH), 7.26–7.39/7.88–7.99 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.076/0.196$ (d/d; $J = 3.67$ Hz; Me/Me von 2 Me/2 Me von 2 SiMe_2), 0.175 (s; SiMe_3), 0.860 (s; SiMe), 4.773 (q; $J = 3.67$ Hz; 2 SiH), 7.09–7.24/7.87–8.02 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}({}^1\text{H})\text{-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -5.389$ (CSi_4), 0.083 (2 SiMe_2), 1.087 (SiMe), 4.251 (SiMe_3), 127.3/129.0/136.3/138.5 (m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , eTMS): $\delta = -16.12$ (2 SiHMe_2), –14.74 (SiMePh_2), –0.051 (SiMe_3). – MS: m/z 400 (M^+).

6.2.3. (RS / SR)-Brom(dimethylphenylsilyl)(methylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan [3a (RS / SR)]

Farblose Kristalle, Schmp. 55°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -0.009$ (s; SiMe_3), 0.361/0.538 (s/s; Me/Me von SiMe_2Ph), 0.503 (d; $J = 3.66$ Hz; SiMe), 4.635 (q; $J = 3.66$ Hz; SiH), 7.32–7.40/7.66–7.74 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.034$ (s; SiMe_3), 0.359/0.528 (s/s; Me/Me von SiMe_2), 0.456 (d; $J = 3.66$ Hz; SiMe), 4.844 (s; $J = 3.66$ Hz; SiH), 7.11–7.22/7.67–7.77 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}({}^1\text{H})\text{-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -1.848$ (SiMe), –0.212/0.027 (SiMe_2), 1.046 (SiMe_3), 30.62 (CSi_4), 127.5/129.6/136.5/137.1 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , eTMS): $\delta = -12.09$ (SiHMePh), –2.848 (SiMe_2Ph), 5.270 (SiMe_3). – MS: m/z 420/422 (rel. Int. 1:1; M^+).

6.2.4. (RR / SS)-Brom(dimethylphenylsilyl)(methylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan [3a (RR / SS)]

Farblose Kristalle, Schmp. 44°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.077$ (s; SiMe), 0.257 (d; $J = 3.66$ Hz; SiMe), 0.250/0.518 (s/s; Me/Me von SiMe_2), 4.769 (q; $J = 3.66$ Hz; SiH), 7.30–7.38/7.62–7.66 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.015$ (s; SiMe_3), 0.271 (d; $J = 3.66$ Hz; SiMe), 0.318/0.511 (s/s; Me/Me von SiMe_2), 4.982 (q; $J = 3.66$ Hz; SiH), 7.11–7.21/7.61–7.76 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}({}^1\text{H})\text{-NMR}$ (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -2.225$ (SiMe), –0.602/–0.073 (Me/Me von SiMe_2), 0.707 (SiMe_3), 30.42 (CSi_4), 127.6/129.6/135.4/137.2 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , eTMS): $\delta = -11.98$ (SiHMePh), –3.040 (SiMe_2Ph), 5.187 (SiMe_3). – MS: m/z 420/422 (rel. Int. 1:1; M^+). – Röntgenstruktur: Vgl. Abb. 1, 2.

6.2.5. (Dimethylphenylsilyl)/bis(methylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan (3a')

Diastereomerengemisch, farbloser Feststoff, Schmp. 97 bis 101°C. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = 0.099 (s; SiMe₃), 0.197/0.576 (d/d; J = 3.66 Hz; 2 SiMe), 0.666/0.704 (s/s; 2 SiMe₂), 4.925/5.045 (q/q; J = 3.66 Hz; 2 SiH), 7.25–7.39/7.60–7.70 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): δ = 0.116 (s; SiMe₃), 0.206/0.247 (d/d; J = 3.66 Hz; 2 SiMe₂), 0.601/0.645 (2 SiMe₂), 5.045/5.133 (q/q; J = 3.66 Hz; 2 SiH), 7.12–7.32/7.59–7.69 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –1.391 (CSi₄), –0.063/1.141 (SiMe₂Ph), 2.623/2.654 (2 SiHMePh), 4.259 (SiMe₃), 127.3/129.1/136.1/138.6 (jeweils 3 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): δ = –14.20/–14.09 (2 SiHMePh), –6.606 (SiMe₂Ph), 0.086 (SiMe₃). – MS: m/z 462 (M⁺).

6.2.6. Brom(dimethylsilyl)/bis(dimethylphenylsilyl)methan (4a)

Farblose Kristalle, Schmp. 84°C. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –0.078 (d; J = 3.67 Hz; 2 Me von SiHMe₂), 0.223/0.488 (s/s; 2 Me/2 Me von 2 SiMe₂Ph), 4.130 (q; J = 3.67 Hz; SiH), 7.33–7.49/7.66–7.79 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): δ = –0.040 (d; J = 3.67 Hz; 2 Me von SiHMe₂), 0.269/0.500 (s/s; 2 Me/2 Me von 2 SiMe₂Ph), 4.337 (q; J = 3.67 Hz; SiH), 7.12–7.25/7.60–7.72 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –1.553/–0.752/–0.123 (2 Me/2 Me/2 Me von SiHMe₂ und 2 SiMe₂Ph), 30.19 (BrCSi₃), 127.5/129.4/135.1/138.2 (m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): δ = –10.91 (SiHMe₂), –2.876 (2 SiMe₂Ph). – MS: m/z 420/422 (rel. Int. 1:1; M⁺).

6.2.7. [Bis(dimethylsilyl)]/bis(dimethylphenylsilyl)methan (4a')

Farbloser Feststoff, Schmp. 87°C. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = 0.055 (d; J = 3.67 Hz; 4 Me von 2 SiHMe₂), 0.543 (s; 4 Me von 2 SiMe₂Ph), 4.445 (q; J = 3.67 Hz; 2 SiH), 7.28–7.40/7.57–7.70 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): δ = 0.077 (d; J = 3.67 Hz; 4 Me von 2 SiHMe₂), 0.509 (s; 4 Me von 2 SiMe₂Ph), 4.571 (q; J = 3.67 Hz; 2 SiH), 7.13–7.22/7.60–7.70 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –4.410 (CSi₄), 0.052 (4 Me von 2 SiHMe₂), 2.457 (4 Me von 2 SiMe₂Ph), 127.2/128.8/135.7/140.1 (m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): δ = –16.78 (2 SiHMe₂), –6.551 (2 SiMe₂Ph). – MS: m/z 400 (M⁺).

6.3. Darstellung von 2b–4b

Es werden zu auf 0°C gekühlten Lösungen von 1.56 g (3.69 mmol) 2a (A) bzw. 0.966 g (2.29 mmol) 3a

(RS/SR) (B) bzw. 1.95 g (4.61 mmol) 3a (RR/SS) (C) bzw. 1.96 g (4.64 mmol) 4a (D) in jeweils 15 ml CCl₄ 0.20 ml (3.77 mmol) Br₂ (A) bzw. 0.13 ml (2.45 mmol) Br₂ (B) bzw. 0.25 ml (4.71 mmol) Br₂ (C) bzw. 0.25 mol (4.71 mmol) Br₂ (D) in jeweils 5 ml CCl₄ getropft. Laut ^1H -NMR quantitative Umsetzung zu den Verbindungen 2b bzw. 3b (wohl RR/SS) bzw. 3b (wohl RS/SR) bzw. 4b, die nach Abkondensieren von Lösungsmittel, überschüssigem Br₂ und gebildetem HBr im Ölumpenvakuum in reiner Form zurückbleiben.

6.3.1. Brom(bromdimethylsilyl)(methyldiphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan (2b)

Farbloser Feststoff. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = 0.178 (s; SiMe₃), 0.222/0.693 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.135 (s; SiMe), 7.33–7.40/7.98–7.96 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): δ = 0.176 (s; SiMe₃), 0.214/0.604 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.037 (s; SiMe), 7.10–7.20/7.88–8.02 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –0.111 (SiMe), 2.317 (SiMe₃), 5.526/6.646 (Me/Me von SiMe₂), 32.23 (BrCSi₃), 127.5/129.5/136.0/136.9 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): δ = –14.15 (SiMePh₂), 7.162 (SiMe₃), 15.04 (SiMe₂Br). – MS: m/z 498/500/502 (rel. Int. 1:2:1; M⁺).

6.3.2. (RR / SS)-Brom(brommethylphenylsilyl)(dimethylphenylsilyl)methan [3b (RR / SS)]

Farbloser Feststoff. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –0.277/0.641 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 0.065 (s; SiMe₃), 1.084 (s; SiMe), 7.30–7.43/7.53–7.95 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): δ = –0.164/0.697 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 0.146 (s; SiMe₃), 1.397 (s; SiMe), 7.08–7.16/7.54–7.88 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –0.551/–0.060 (Me/Me von SiMe₂), 1.726 (SiMe₃), 6.395 (SiMe), 32.98 (BrCSi₃), 127.6/129.9/135.4/136.5 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): δ = –2.574 (SiMe₂Ph), 5.654 (SiMePhBr), 6.943 (SiMe₃). – MS: m/z 498/500/502 (rel. Int. 1:2:1; M⁺).

6.3.3. (RS / SR)-Brom(brommethylphenylsilyl)(dimethylphenylsilyl)methan [3b (RS / SR)]

Farbloser Feststoff. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –0.053 (s; SiMe₃), 0.156 (s; SiMe), 0.633/0.765 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 7.35–7.46/7.80–7.93 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): δ = 0.013 (s; SiMe₃), 0.263 (s; SiMe), 0.626/0.746 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 7.06–7.21/7.82–7.93 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): δ = 0.568/1.701 (Me/Me von SiMe₂), 1.474 (SiMe₃), 3.462 (SiMe), 33.03 (BrCSi₃), 127.6/130.0/135.2/136.1 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C

von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , eTMS): $\delta = -1.833$ (SiMe_2Ph), 5.763 (SiMePhBr), 6.257 (SiMe_3). – MS: m/z 498/500/502 (rel. Int. 1:2:1; M^+).

6.3.4. *Brom(bromdimethylsilyl)[bis(dimethylphenylsilyl)]methan (4b)*

Farbloser Feststoff. – ^1H -NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.222$ (s; 2 Me von SiMe_2Br), 0.246/0.666 (s/s; 2 Me/2 Me von 2 SiMe_2Ph), 7.31–7.39/7.63–7.76 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.242$ (s; 2 Me von SiMe_2Br), 0.302/0.673 (s/s; 2Me/2Me von 2 SiMe_2Ph), 7.10–7.21/7.69–7.78 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -0.171/1.128$ (2 Me/2 Me von 2 SiMe_2Ph), 5.249 (2 Me von SiMe_2Br), 32.46 (BrCSi_3), 127.6/129.7/135.5/138.0 (m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , eTMS): $\delta = -1.856$ (2 SiMe_2Ph), 16.10 (SiMe_2Ph). – MS: m/z 498/500/502 (rel. Int. 1:2:1; M^+).

6.4. *Methanolysen von 3b und 4b*

Zu 0.05 (0.10 mmol) **3b** (SR/RS) bzw. **3b** (SS/RR) bzw. **4b** in 1 ml Et_2O gibt man bei Raumtemperatur 0.20 ml MeOH. Laut ^1H -NMR quantitative Methanolysen unter Bildung von $>\text{Si(OMe)-CBr}<$. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile (Et_2O , MeOH, HBr) verbleiben die Methanolyseprodukte in reiner Form.

6.4.1. *Brom(dimethylphenyl)(methoxymethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan*

$\text{PhMe}(\text{MeO})\text{Si-CBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ [Methanolyseprodukt von **3b** (SR/RS)], farbloser Feststoff, Schmp. 60–63°C. – ^1H -NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -0.052$ (s; SiMe_3), –0.103/0.525/0.591 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe_2), 3.517 (s; OMe), 7.21–7.39/7.58–7.67 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.115$ (s; SiMe_3), 0.088/0.604/0.668 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe_2), 3.245 (s; OMe), 7.10–7.25/7.65–7.80 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -1.051/-0.624/-0.311$ (Me/Me/Me von SiMe und SiMe_2), 1.169 (SiMe_3), 31.53 (BrCSi_3), 51.37 (OMe) 127.4/129.4/135.2/138.1 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , eTMS): $\delta = -2.993$ (SiMe_2Ph), 1.850 (Si(OMe)MePh), 5.538 (SiMe_3). – MS: m/z 450/452 (rel. Int. 1:1; M^+).

6.4.2. *Brom(dimethylphenyl)(methoxymethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan*

$\text{PhMe}(\text{MeO})\text{Si-CBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ [Methanolyseprodukt von **3b** (SS/RR)], farbloser Feststoff, Schmp. 74–76°C. – ^1H -NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -0.145$ (s; SiMe_3), –0.158/0.537/0.569 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe_2), 3.470 (s; OMe),

7.26–7.40/7.50–7.76 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.044$ (s; SiMe_3), –0.011/0.647/0.660 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe_2), 3.238 (s; OMe), 7.17–7.25/7.63–7.82 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -3.175/-0.158/0.512$ (Me/Me/Me von SiMe und SiMe_2), 0.952 (SiMe_3), 31.08 (BrCSi_3), 51.29 (OMe) 127.5/129.5/135.2/138.2 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , eTMS): $\delta = -2.323$ (SiMe_2Ph), 2.311 (Si(OMe)MePh), 5.366 (SiMe_3). – MS: m/z 450/452 (rel. Int. 1:1; M^+).

6.4.3. *Brom(methoxydimethylsilyl)[bis(dimethylphenylsilyl)]methan*

$\text{Me}_2(\text{MeO})\text{Si-CBr}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ (Methanolyseprodukt von **4b**), farbloser Feststoff. – ^1H -NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -0.129$ (s; 2 Me von SiMe_2OMe), 0.235/0.576 (s/s; 2 Me/2 Me von 2 SiMe_2Ph), 3.409 (s; OMe), 7.31–7.43/7.65–7.75 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -0.090$ (s; 2 Me von SiMe_2OMe), 0.310/0.618 (s/s; 2 Me/2 Me von 2 SiMe_2Ph), 3.173 (s; OMe), 7.15–7.22/7.68–7.79 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , iTMS): $\delta = -0.838/-0.643/0.309$ (2 Me/2 Me von SiMe_2OMe und 2 SiMe_2Ph), 32.45 (BrCSi_3), 50.71 (OMe) 127.4/129.2/135.3/138.9 (m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , eTMS): $\delta = -3.530$ (2 SiMe_2Ph), 15.14 (SiMe_2OMe). – MS: m/z 450/452 (rel. Int. 1:1; M^+).

6.5. Umsetzungen von **3b** mit PhLi in Et_2O bzw. $^7\text{BuLi}$ in Pentan bei –78°C

Es werden zu auf –78°C gekühlten Lösungen von 0.09 g (0.18 mmol) **3b** (SR/RS) in 1 ml Et_2O (**A**) bzw. von 0.05 g (0.10 mmol) **3b** (SS/RR) in 1 ml Et_2O (**B**) bzw. von 0.04 g (0.08 mmol) **3b** (SR/RS) in 1 ml Pentan (**C**) bzw. von 0.03 g (0.06 mmol) **3b** (SS/RR) in 1 ml Pentan (**D**) 0.18 mmol PhLi in 0.2 ml Et_2O bzw. 0.10 mmol PhLi in 0.2 ml Et_2O bzw. 0.07 mmol $^7\text{BuLi}$ in 0.05 ml Pentan bzw. 0.06 mmol $^7\text{BuLi}$ in 0.04 ml Pentan getropft. Nach einer Reaktionsdauer von 1 h kondensiert man 1.50 ml (16.23 mmol) CF_2Br_2 zu den Reaktionsgemischen und erwärmt letztere anschließend auf Raumtemperatur. Laut ^1H -NMR enthalten die Lösungen in den Fällen **A** und **B** **3b** (SR/RS) und **3b** (SS/RR) im Molverhältnis 1.7:1 (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben, s. oben), in den Fällen **C** und **D** neben 60% **3b** (SR/RS) bzw. **3b** (SS/RR) 40% $\text{PhMeBuSi-CBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ in Form beider Diastereomeren im Molverhältnis 1:1.5 (**C**) bzw. 1:1 (**D**). Die Trennung der in den Fällen **C** und **D** anfallenden, von allen im Öl pumpenvakuum flüchtigen Anteilen befreiten Produkte erfolgte durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 10.5 bzw. 11.4 min [Methanolyseprodukte von **3b**

(*SR/RS*) bzw. **3b** (*SS/RR*); vgl. oben], 16.4 min (Diastereomerengemisch von PhMeBuSi–CBr(SiMe₃)(SiMe₂Ph)). – *Anmerkungen*: (1) Ob die aufgefundenen Diastereomeren **3b** nicht umgesetzte Edukte oder Bromierungsprodukte zwischenzeitlich gebildeter **3c**-Diastereomeren darstellen, ist noch unbekannt. (2) Die Einwirkung zunächst von PhLi in Et₂O, dann von CF₃Br₂ auf Lösungen von **2b**, **3b** und **4b** bei –78°C führt über **2c**, **3c** und **4c** zu **2b**, **3b** und **4b** zurück. Bezuglich des Nachweises der intermediären Existenz von **2c**–**4c** mit DMB s. unten.

6.5.1. *Brom(butylmethylphenyl)(dimethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan*

PhMeBuSi–CBr(SiMe₃)(SiMe₂Ph) (Gemisch der Diastereomeren **a** und **b**, farbloser Feststoff. – ¹H-NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –0.107 (s; SiMe₃ von **a**), –0.132 (s; SiMe₃ von **b**), 0.063/0.184/0.503 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂ von **a**), 0.234/0.491/0.540 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂ von **b**), 0.814 (t; *J* = 7.33 Hz; CCH₃ von **a**), 0.675 (t; *J* = 7.33 Hz; CCH₃ von **b**), 0.895–1.105 (m; SiCH₃ von **a** + **b**), 1.142–1.136 (m; CH₂CH₂ von **a** + **b**), 7.24–7.42/7.55–7.71 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph von **a** + **b**); (C₆D₆, iTMS): δ = 0.032 (s; SiMe₃ von **a**), 0.001 (s; SiMe₃ von **b**), 0.171/0.315/0.558 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂ von **a**), 0.328/0.578/0.614 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂ von **b**), 0.815 (t; *J* = 7.33 Hz, CCH₃ von **a**), 0.711 (t; *J* = 7.33 Hz; CCH₃ von **b**), 1.106–1.146 (m; SiCH₃ von **a** + **b**), 1.265–1.400 (m; CH₂CH₂ von **a** + **b**), 7.16–7.20/7.70–7.76 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph von **a** + **b**). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –2.691/–1.904/–0.073/0.027/0.801/1.267 (Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂ von **a** + **b**), 1.613/1.669 (SiMe₃ von **a** + **b**), 13.61/13.69 (CCH₃ von **a** + **b**), 14.15/15.25 (SiCH₃ von **a** + **b**), 26.14/26.30/26.39/26.54 (CH₂CH₂ von **a** + **b**), 33.11/33.30 (BrCSi₃ von **a** + **b**), 127.5/129.3/135.4/138.2 (jeweils 4 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph von **a** + **b**). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃, eTMS): δ = –3.228/–3.153 (SiMe₂Ph von **a** + **b**), –1.789/–1.512 (SiBuMePh von **a** + **b**), 5.016/5.065 (SiMe₃ von **a** + **b**). – MS: *m/z* 476/478 (rel. Int. 1:1; M⁺).

6.6. Umsetzungen von **2b**–**4b** mit PhLi in Et₂O in Anwesenheit von DMB bei –78°C

Es werden zu auf –78°C gekühlten Lösungen von 0.47 g (0.94 mmol) **2b** und 1.10 ml (9.74 mmol) DMB (**A**) bzw. von 0.46 g (0.92 mmol) **3b** (*SR/RS*) und 1.10 ml (9.74 mmol) DMB (**B**) bzw. von 0.33 g (0.66 mmol) **3b** (*SS/RR*) und 0.75 ml (6.60 mmol) DMB (**C**) bzw. 0.43 g (0.86 mmol) **4b** und 1.00 ml (8.85 mmol) (**D**) in jeweils 20 ml Et₂O 0.94 mmol bzw. 0.92 mmol bzw. 0.66 mmol bzw. 0.86 mmol PhLi in jeweils 5 ml Et₂O

getropft. Man beläßt die Reaktionsgemische 3.5 d bei –78°C (laut Studie der Reaktion von **2a**/DMB mit PhLi in Et₂O [2] vollständiger Umsatz nach 3.5 d zu erwarten), erwärmt sie dann auf Raumtemperatur, zieht alle im Ölumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, nimmt den Rückstand in 10 ml Pentan auf, filtriert Ungelöstes ab, kondensiert Pentan wieder ab und trennt den verbleibenden Rest durch HPLC mit MeOH/tBuOMe als mobiler Phase [100/0 (bis 10 min) → 85/15 (nach 15 min; mit Gradient)]. Retentionszeiten: Ansatz **A**: 6.4 min (9.9% Me₂SiOMe–CH(SiMe₃)(SiMePh₂); Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [4]), 11.9 min (86.7%; **2d**) 22.2 min (3.4%; höchstwahrscheinlich **2f**); Ansatz **B**: 9.5 min/10.3 min (13/12% **3e**-Diastereomere), 13.0 min [35%, **3d**-Diastereomerengemisch; Nachtrennung mit MeOH/H₂O = 97/3 als mobiler Phase: Retentionszeiten 31.6 min (17% **3d** (*RR/SS*)), 32.9 min (83% **3d** (*RS/SR*))], 22–25 min (40% **3f**-Diastereomerengemisch); Ansatz **C**: 7.0 min [35% Diastereomerengemisch; Nachtrennung mit MeOH/H₂O = 90/10 als mobiler Phase: Retentionszeiten 45.9/48.6 min (51/49% PhMeSiOMe–CH(SiMe₃)(SiMe₂Ph)-Diastereomere)], 13.0 min [32% **3d**-Diastereomerengemisch; Nachtrennung mit MeOH/H₂O = 97/3 als mobiler Phase: Retentionszeiten 31.6 min (17% **3d** (*RR/SS*)), 32.9 min (83% **3d** (*RS/SR*))], 19–22 min (33% **3f**-Diastereomerengemisch); Ansatz **D**: 6.7 min (13% Me₂SiOMe–CH(SiMe₂Ph)₂; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [4]), 13.5 min (87% **4d**). – *Anmerkungen*: Unter den Aufarbeitungsbedingungen erfolgte im Falle von **2e**, im Falle der **3e**-Diastereomeren aus **3b** (*SS/RR*) und im Falle von **4e** vollständige Methanolysen gemäß > SiR–CH < + MeOH → > SiOMe–CH < + HR, während die **3e**-Diastereomeren aus **3b** (*SR/RS*) unerwarteter Weise die Aufarbeitung überstanden.

6.6.1. *1,1,3,4-Tetramethyl-6-(methyldiphenylsilyl)-6-(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (2d)*

Farblose Kristalle, Schmp. 77–78°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –0.109 (s; SiMe₃), –0.013/0.221 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 0.713/0.976 (d/d; *J* = 17.33 Hz; H/H von SiCH₂), 0.770 (s; SiMe), 1.554/1.760 (s/s; CMeCMe), 2.774/2.846 (d/d; *J* = 16.36 Hz; H/H von CCH₂), 7.27–7.28/7.64–7.67 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): δ = 0.033 (s; SiMe₃), 0.082/0.278 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 0.755/1.005 (d/d; *J* = 17.33 Hz; H/H von SiCH₂), 0.766 (s; SiMe), 1.592/1.744 (s/s; CMeCMe), 2.773/2.959 (d/d; *J* = 16.36 Hz; H/H von CCH₂), 7.13–7.16/7.73–7.76 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, iTMS): δ = –0.840/1.570 (Me/Me von SiMe₂), 1.806 (SiMe), 2.221 (SiMe₃), 5.180 (CSi₃), 21.76/23.54 (CMeCMe), 23.08 (SiCH₂), 35.71 (CCH₂), 126.5/128.3 (C=C), 127.2/128.5/135.7/139.3 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2

Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): $\delta = -9.970$ (SiMePh₂), -0.664 (SiMe₂), 3.037 (SiMe₃). – MS: m/z 422 (M⁺).

6.6.2. 3-[2,2-Dimethyl-3-(methyldiphenylsilyl)-3-(trimethylsilyl)-2-silapropyl]-1,1,4-trimethyl-6-(methyldiphenylsilyl)-6-(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (2f)

Diastereomerengemisch, gelbes Öl. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -0.157$ bis 0.202 und 0.698 bis 0.870 (SiMe_n), 1.532 bis 1.658 (CMe), 2.455 bis 2.776 (CH₂), 7.20 bis 7.60 (Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -2.384$ bis 5.518 (SiMe_n), 22.52 bis 35.51 (C_{gesättigt}), 124.0 bis 140.2 (C_{ungesättigt}). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): $\delta = -9.767$ (2 SiMePh₂), -0.940 (2 SiMe₂), 7.628 (2 SiMe₃). – MS: m/z 422 (M⁺ – SiMe₂CH(SiMe₃)(SiMePh₂)).

6.6.3. (RS / SR)-6-(Dimethylphenylsilyl)-1,3,4-trimethyl-1-phenyl-6-(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen [3d (RS / SR)]

Farblose Kristalle, Schmp. 109 – 110°C . – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -0.256$ (s; SiMe₃), 0.403 / 0.516 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 0.567 (s; SiMe), verdeckt/ 0.928 (d/d; $J = 17.33$ Hz; H/H von SiCH₂), 1.559 / 1.843 (s/s; CMeCMe), 2.341 / 2.640 (d/d; $J = 17.33$ Hz; H/H von CCH₂), 7.22 – 7.39 / 7.42 – 7.58 (m/m; o-p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): $\delta = -0.132$ (s; SiMe₃), 0.436 / 0.523 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 0.599 (s; SiMe), verdeckt/ 1.010 (d/d; $J = 17.33$ Hz; H/H von SiCH₂), 1.582 / 1.795 (s/s; CMeCMe), 2.422 / 2.834 (d/d; $J = 17.33$ Hz; H/H von CCH₂), 7.05 – 7.24 / 7.46 – 7.65 (m/m; o-p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -1.609$ / 1.544 (Me/Me von SiMe₂), -0.262 (SiMe), 0.851 (SiMe₃), 5.325 (CSi₃), 21.10 (SiCH₂), 21.77 / 23.89 (CMeCMe), 34.63 (CCH₂), 127.2 / 128.3 (C=C), 127.2 / 128.6 / 134.8 / 141.1 (jeweils 2 Signale; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): $\delta = -8.393$ (SiMe₂Ph), -1.588 (SiMe), 3.366 (SiMe₃). – MS: m/z 422 (M⁺). – Röntgenstrukturanalyse: vgl. Abb. 3, 4.

6.6.4. (RR / SS)-6-(Dimethylphenylsilyl)-1,3,4-trimethyl-1-phenyl-6-(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen [3d (RR / SS)]

Farblose Kristalle. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -0.140$ (s; SiMe₃), -0.471 / 0.429 / 0.560 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂), verdeckt (SiCH₂), 1.719 / 1.769 (s/s; CMeCMe), 2.433 / 2.847 (d/d; $J = 17.33$ Hz; H/H von CCH₂), 7.15 – 7.38 / 7.41 – 7.56 (m/m; o-p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): $\delta = 0.017$ (s; SiMe₃), -0.266 / 0.517 / 0.563 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂), verdeckt (SiCH₂), 1.703 / 1.759 (s/s; CMeCMe), 2.607 / 3.068 (d/d; $J = 17.33$ Hz; H/H von CCH₂), 7.16 / 7.52 (m/m; o-p-/m-H von 2

Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -1.752$ – 1.567 / -0.292 (Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂), 1.870 (SiMe₃), 5.167 (CSi₃), 21.96 / 23.80 (CMeCMe), 34.44 (CCH₂), 22.42 (SiCH₂), 127.3 / 127.4 (C=C), 127.5 / 128.6 / 134.7 / 140.8 (m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): $\delta = -7.905$ (SiMe₂Ph), -3.172 (SiMe), 2.950 (SiMe₃). – MS: m/z 422 (M⁺).

6.6.5. [(Dimethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methyl](methyl)(3-methyl-2-methylen-3-butenyl)(phenyl)silan (3e; Diastereomer 3e' bzw. 3e'')

Farblose Feststoffe. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -0.107$ bzw. 0.048 (s; SiMe₃), 0.186 bzw. 0.153 (s; CH), 0.339 / 0.412 / 0.508 bzw. -0.026 / 0.329 / 0.366 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂), 1.654 bzw. 1.744 (s; CMe), 1.636 / 1.857 bzw. 2.01 / 2.135 (d/d; $J = 13.91$ Hz; H/H von SiCH₂), 4.234 / 4.631 / 4.706 / 4.727 bzw. 4.384 / 4.810 / 4.816 / 4.842 (AA'XX'-System; $2 = \text{CH}_2$), 7.21 – 7.38 / 7.38 – 7.61 bzw. 7.19 – 7.30 / 7.30 – 7.43 (m/m; o-p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): $\delta = -0.026$ bzw. 0.103 (s; SiMe₃), 0.242 bzw. 0.209 (s; CH), 0.421 / 0.462 / 0.511 bzw. 0.059 / 0.343 / 0.484 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂), 1.642 bzw. 1.714 (s; CMe), 1.831 / 2.036 bzw. 2.151 / 2.282 (d/d; $J = 13.91$ Hz, H/H von SiCH₂), 4.414 / 4.763 / 4.816 / 4.830 bzw. 4.430 / 4.867 / 4.942 / 5.042 (AA'XX'-System; $2 = \text{CH}_2$), 7.06 – 7.29 / 7.41 – 7.61 bzw. 7.13 – 7.27 / 7.39 – 7.52 (m/m; o-p-/m-H von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -2.081$ / 0.474 / 1.059 bzw. -1.879 / 0.587 / 0.858 (Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂), 3.047 bzw. 2.512 (CSi₃), 3.249 bzw. 3.557 (SiMe₃), 21.05 bzw. 21.19 (CMe), 24.36 bzw. 24.61 (SiCH₂), 111.3 / 113.3 bzw. 111.6 / 113.3 ($=\text{CH}_2$ / $=\text{CH}_2$), 143.6 / 144.9 bzw. 143.8 / 144.8 ($=\text{C}=\text{C}=$), 127.5 / 128.4 / 133.7 / 141.1 bzw. 127.3 / 128.3 / 133.7 / 141.0 (m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): $\delta = -3.944$ bzw. -4.055 (SiMe₂), -3.526 bzw. 3.440 (SiMe), 0.702 bzw. 0.720 (SiMe₃). – MS: m/z 422 (M⁺).

6.6.6. (Dimethylphenylsilyl)(methoxymethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan [Diastereomer MePhSiOMe-CH(SiMe₃)(SiMe₂Ph) bzw. PhMeSiOMe-CH(SiMe₃)(SiMe₂Ph)]

Farblose Flüssigkeiten. – ^1H -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -0.148$ bzw. 0.005 (s; SiMe₃), 0.159 bzw. 0.115 (s; CH), 0.369 / 0.419 / 0.440 bzw. 0.165 / 0.359 / 0.394 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂), 3.169 bzw. 3.280 (s; OMe), 7.28 – 7.35 / 7.46 – 7.57 bzw. 7.16 – 7.31 / 7.35 – 7.44 (m/m; o-p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): $\delta = -0.034$ bzw. 0.162 (s; SiMe₃), 0.227 bzw. 0.229 (s; CH), 0.423 / 0.489 / 0.511 bzw. 0.252 / 0.374 / 0.403 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂), 3.075 bzw. 3.130 (s; OMe), 7.10 – 7.25 / 7.46 – 7.58 bzw. 7.10 – 7.20 / 7.40 – 7.48 (m/m; o-p-/m-H von 2 Ph). –

¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -1.510/0.958/1.628$ bzw. $-1.689/0.984/1.417$ (Me/Me/Me von SiMe und SiMe₂), 2.725 bzw. 2.878 (SiMe₃), 4.440 bzw. 4.236 (CSi₃), 50.12 bzw. 50.19 (OMe), 127.5/128.7/133.7/140.0 bzw. 127.5/128.6/133.6/140.3 (jeweils 2 Signal; m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃, eTMS): $\delta = -4.217$ bzw. -5.397 (SiMe₂), -0.928 bzw. 0.806 (SiMe₃), 7.272 bzw. 7.433 (SiMe). – MS: *m/z* 372 (M⁺).

6.6.7. 1,1,3,4-Tetramethyl-6,6-bis(dimethylphenylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (4d)

Farbloser Feststoff, Schmp. 89°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = 0.279$ (s; SiMe₂), 0.336/0.483 (s/s; 2 Me/2 Me von 2 SiMe₂Ph), 0.593 (s; SiCH₂), 1.519/1.829 (s/s; CMeCMe), 2.743 (s; CCH₂), 7.28–7.36/7.44–7.55 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph); (C₆D₆, iTMS): $\delta = 0.182$ (s; SiMe₂), 0.269/0.402 (s/s; 2 Me/2 Me von 2 SiMe₂Ph), 0.544 (s; SiCH₂), 1.459/1.705 (s/s; CMeCMe), 2.740 (s; CCH₂), 7.08–7.15/7.35–7.46 (m/m; o-,p-/m-H von 2 Ph). – ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = -0.359/1.158/1.396$ (2 Me/Me/Me von 2 SiMe₂), 6.058 (CSi₃), 21.79/23.89 (CMeCMe), 22.20 (SiCH₂), 35.39 (CCH₂), 126.1/127.7 (C=C), 127.0/128.2/135.0/140.9 (m-/p-/o-/i-C von 2 Ph). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃, eTMS): $\delta = -2.348$ (2 SiMe₂Ph), -1.862 (SiMe₂). – MS: *m/z* 422 (M⁺).

6.7. Thermolyse der aus 2b=4b mit PhLi in Et₂O erzeugten Silaethenquellen 2c=4c

Man tropft zu auf $=78^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösungen von 0.08 g (0.16 mmol) 2b, 3b (SR/RS) bzw. 4b in 4 ml Et₂O 0.16 mmol PhLi in 0.1 ml Et₂O und erwärmt die Reaktionsgemische auf Raumtemperatur. Nach Abziehen aller im Ölumpenvakuum flüchtigen Anteile, Versetzen des Rests mit 5 ml Pentan, Abfiltrieren ungelöster Bestandteile, Abkondensieren von Pentan erfolgte eine Bestimmung der relativen Anteile der gebildeten 1,3-Disilacyclobutane durch ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS). Hiernach bildeten sich aus 2b: *cis*-2 \times 2, *trans*-2 \times 2, 2 \times 4 und 4 \times 4 im Molverhältnis von ca. 1:1:2:1 und aus 3b: 2 \times 4 und 4 \times 4 im Molverhältnis 1:1, während aus 4b ausschließlich 4 \times 4 entstand (Identifizierung der Verbindungen durch Vergleich mit authentischen Proben [4]; für Ausbeuten vgl. Schema 5). – *Anmerkungen:* Da sich bei einem 3b-Reaktionsansatz ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise auf ein weiteres 1,3-Disilacyclobutanderivat ergaben, wurde der nach Abziehen des Pentans verbleibende Rest durch HPLC mit MeOH/BuOMe = 90:10 als mobiler Phase getrennt; Retentionszeiten 17.7 min (41% 2 \times 4), 18.9 min (48% 4 \times 4), 22.1 min (11% farbloses festes 3 \times 3?). Kenndaten letzterer Substanz: – ¹H-NMR (CDCl₃,

iTMS): $\delta = -0.072/0.058$ (s; SiMe₃/SiMe₃), 0.175/0.470 (s; SiMe₂/SiMe₂), 1.246/verdeckt (s; SiMe/SiMe), 7.13–7.40/7.44–7.62 (m/m; o-,p-/m-H von 4 Ph); (C₆D₆, iTMS): $\delta = 0.064/0.288$ (s; SiMe₃/SiMe₃), 0.293/0.569 (s; SiMe₂/SiMe₂), verdeckt/verdeckt (SiMe/SiMe), 7.15–7.22/7.61–7.65 (m/m; o-,p-/m-H von 4 Ph). – ¹³C(¹H)-NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = 1.009$ (2 SiMe₂), 1.556 (2 SiMe), 2.626 (2 SiMe₃), 127.5/128.7/135.0/140.8 (m-/p-/o-/i-C von 4 Ph), nicht beobachtet (2 CSi₃). – ²⁹Si-NMR (CDCl₃, eTMS): $\delta = -21.57$ (2 SiMe), -2.840 (2 SiMe₂), 3.596 (2 SiMe₃). – MS: Gef. *m/z* 680; ber. 680 für M⁺.

6.8. Kristallstrukturen von 3a und 3d

Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å. Die Proben wurden in Markröhrchen bei $T = 293(2)$ K vermessen.

6.8.1. Kristallographische Daten von 3a

C₁₉H₂₉BrSi₃, $M_r = 421.60$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2), $a = 8.318(2)$, $b = 11.703(4)$, $c = 11.944(5)$ Å, $\alpha = 82.43(2)^{\circ}$, $\beta = 77.93(2)^{\circ}$, $\gamma = 82.25(2)^{\circ}$, $V = 1120.1$ Å³, $Z = 2$, $D_{\text{ber}} = 1.250$ g cm⁻³. Absorptionskoeffizient 1.994 mm⁻¹, $F(000) = 440$. Kristallgröße 0.20 \times 0.27 \times 0.53 mm³. Datensammlung: ω -Scans, $\theta = 2.35$ –17.99° in $-7 < h < 7$, $-10 < k < 10$, $0 < l < 4.967$ gemessene Reflexe, unabhängig 857 [$R(\text{int}) = 0.0246$]. Strukturlösung durch direkte Methoden. 113 Parameter verfeinert mit voller Matrix gegen F^2 [19]: R_1 [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0853, $wR_2 = 0.2329$; R_1 (alle Daten) = 0.0995, $wR_2 = 0.2505$; Restelektronendichte 0.653 und -0.522 e Å⁻³.

6.8.2. Kristallographische Daten von 3d

C₂₅H₃₈Si₃, $M_r = 422.82$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 16.123(4)$, $b = 9.369(2)$, $c = 17.971(5)$ Å, $\beta = 111.68(2)^{\circ}$, $V = 2522.6(11)$ Å³, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.113$ g cm⁻³. Absorptionskoeffizient 0.197 mm⁻¹, $F(000) = 920$. Kristallgröße 0.20 \times 0.40 \times 0.53 mm³. Datensammlung: ω -Scans, $\theta = 2.14$ –21.99° in $-16 < h < 15$, $0 < k < 9$, $0 < l < 18$, 3197 gemessene Reflexe, davon unabhängig 3080 [$R(\text{int}) = 0.0252$]. Strukturlösung durch direkte Methoden. 262 Parameter verfeinert mit voller Matrix gegen F^2 [19]: R_1 [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0428, $wR_2 = 0.1157$; R_1 (alle Daten) = 0.0480, $wR_2 = 0.1196$; Extinktionskoeffizient 0.016(2); Restelektronendichte 0.296 und -0.189 e Å⁻³.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404951 (3a) und CSD-404950 (3d) angefordert werden.

Literatur und Anmerkungen

[1] 109. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 108. Mitteilung: N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel und M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem.*, **108** (1996) 1437; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35** (1996) 1333. Zugleich 49. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 48. Mitteilung: Lit. [16].

[2] N. Wiberg, M. Link und G. Fischer, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 409 und dort zit. Lit.

[3] N. Wiberg und M. Link, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 1231 und dort zit. Lit.

[4] N. Wiberg und M. Link, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 1241 und dort zit. Lit.

[5] Vgl. z.B. N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, *Chem. Ber.*, **114** (1981) 2087, 3505.

[6] Während bei Verwendung von $^6\text{BuLi}$ als Metallierungsmittel beim ersten und zweiten Reaktionsschritt Br_3CSiR_3 und $\text{Br}_2\text{C}(\text{SiR}_3)_2$ in hohen Ausbeuten entstehen, bilden sich beim dritten Reaktionsschritt neben $\text{BrC}(\text{SiR}_3)_2(\text{SiHR}_2)$ immer beachtliche Mengen $\text{C}(\text{SiR}_3)_2(\text{SiHR}_2)_2$. Die Ausbeuten letzterer Verbindungen lassen sich durch Verwendung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ anstelle von $^6\text{BuLi}$ als Lithiierungsmittel drastisch mindern.

[7] L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.

[8] Neben der Substitution des C-gebundenen Broms durch Li erfolgt auch eine Substitution des Si-gebundenen Broms durch R des auf $>\text{SiBr}-\text{CBr} <$ einwirkenden Lithiumorganyls RLi . In Et_2O führt letztere Substitution über intermediär erzeugtes Silaethen zum Produkt: $\text{RLi} + >\text{SiBr}-\text{CBr} < \rightarrow >\text{SiBr}-\text{CLI} < + \text{RBr} \rightarrow >\text{Si}=\text{C} < + \text{LiBr} + \text{RBr}; >\text{Si}=\text{C} < + \text{RLi} \rightarrow >\text{SiR}-\text{CLI} < ; >\text{SiR}-\text{CLI} < + >\text{SiBr}-\text{CBr} < \rightarrow >\text{SiR}-\text{CBr} < + >\text{SiBr}-\text{CLI} < \rightarrow >\text{SiR}-\text{CBr} < + >\text{Si}=\text{C} < + \text{LiBr}$ usw. [2,5]. Der unerwünschte Br/R-Austausch lässt sich durch Metallierung von $>\text{SiBr}-\text{CBr} <$ bei niedrigen Temperaturen mit verdünnten Lösungen rasch lithierender Lithiumoranyls ($\text{PhLi} > \text{BuLi}$) in polaren Lösungsmitteln (THF $> \text{Et}_2\text{O} >$ Pentan) zurückdrängen [2,5]. Tatsächlich erfolgt die Umsetzung von **3b** mit PhLi in Et_2O bei -78°C ausschließlich unter (stereounspezifischem) Br/Li-Austausch, die Umsetzung von **3b** mit $^6\text{BuLi}$ in Pentan bei -78°C unter Br/R-Austausch. Die kleine bis verschwindende Stereoselektivität letzteren Vorgangs (Verhältnis der beider diastereomeren Verbindungen $\text{PhMeSiBu}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ bei Verwendung von **3b** (*SR/RS*) als Edukt 1:1,5, bei Verwendung von **3b** (*SS/RR*) als Edukt 1:1) kann viele Ursachen haben, z.B. Isomerisierung von intermediär gebildetem $>\text{SiBr}-\text{CLI} <$ bzw. $>\text{SiBu}-\text{CLI} <$. Ein Br/Bu-Austausch durch direkte Br-Substitution unter Inversion sowie zugleich Retention ist wenig wahrscheinlich [12].

[9] N. Wiberg, K.-S. Joo und K. Polborn, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 67; N. Wiberg und K.-S. Joo, unveröffentlicht.

[10] Vgl. hierzu N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 3498 sowie **120** (1987) 1605; N. Wiberg, G. Fischer und S. Wagner, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 769, 1981.

[11] Vgl. hierzu N. Wiberg und S. Wagner, *Z. Naturforsch.*, **51b** (1996) 629.

[12] N. Wiberg, in N. Auner und J. Weis (Eds.) *Organosilicon Chemistry II*, VCH, Weinheim, 1996, S. 367.

[13] Vgl. hierzu Y. Apelöig und M. Karmi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6676.

[14] Die Geschwindigkeit der Bildung von 1,3-Disilacyclobutanen aus $>\text{SiBr}-\text{CLI} <$ in einem vorgegebenen Donorlösungsmittel wächst mit der Konzentration des gemäß (5a) freigesetzten Silaethens (allgemein: mit der Konzentration eines aus seinem Donoraddukt freigesetzten Silaethens) sowie mit der Tendenz zur Insertion (5b) des Silaethens in die CLI-Lbindung der Silaethenquelle (allgemein: mit der Tendenz des Silaethens zur Addition an den ungesättigten Kohlenstoff des Donoraddukts Hinweis: Silaethenquellen $>\text{SiBr}-\text{CLI} <$ stehen in Donorlösungsmitteln mit Silaethen-Donoraddukten des in Gl. (6) wiedergegebenen Typus im Gleichgewicht). Das Gleichgewicht (5a) verschiebt sich mit steigender Temperatur und mit abnehmender Stabilität von $>\text{SiBr}-\text{CLI} <$ (allgemein: mit abnehmender Donoradduktstabilität) auf die Silaethenseite; die – mit steigender Temperatur ebenfalls begünstigte – Insertionsreaktion wird durch sperrige Substituenten der Edukte verzögert.

[15] N. Wiberg und K.-S. Joo, unveröffentlicht.

[16] Vgl. hierzu N. Wiberg und S. Wagner, *Z. Naturforsch.*, **51b** (1996) 838.

[17] D. Seyerth, R.L. Lambert und E.M. Hanson, *J. Organomet. Chem.*, **24** (1970) 647.

[18] P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2268.

[19] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Germany, 1993.