

Auf dem Weg zu einem stabilen Germaethen $\text{Ge}=\text{C}$, II¹: Erzeugung, Reaktivität und thermische Stabilisierung des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ ²

Nils Wiberg ^{*}, Hae-Sook Hwang-Park

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

Eingegangen den 14. November 1995

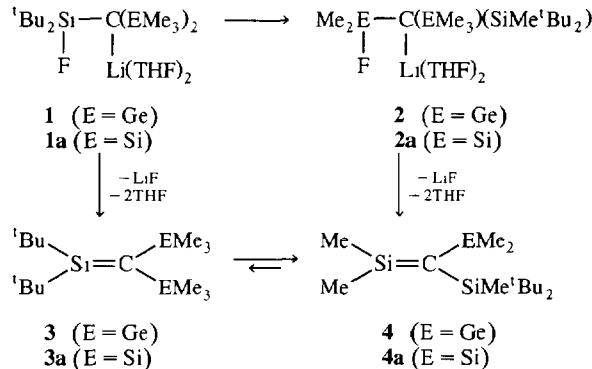
Abstract

Thermolysis of ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$ (**1**) at 100°C in benzene and the presence of propene, butadiene, 2,3-dimethylbutadiene or isobutene leads to ene reaction products and/or [4 + 2] cycloadducts of the germaethene $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (**4**). The formation of these trapping products proves the intermediate existence of **4**. Over and above that, it indicates that the equilibrium ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{GeMe}_3)_2$ (**3**) \rightleftharpoons **4** lies at the side of **4**. Thermolysis of **1** at 100°C in benzene without traps leads to many substances. Among others, in the first thermolysis step isobutene is formed by a retroene reaction.

Keywords: Silicon; Bulky ligands; Silaethane; Diels-Alder reaction; Ene reaction; X-ray structure

1. Einleitung

Das Lithiumorganyl **1a** lagert sich im Lösungsmittel Et_2O beim Erwärmen auf 100°C gemäß Schema 1 zunächst rasch in das (bei tieferen Temperaturen isolierbare) Lithiumorganyl **2a** um, welches dann seinerseits unter Eliminierung von LiF zum Silaethen **4a** weiterreagiert [2]. Allerdings erfolgt die Bildung der ungesättigten Siliciumverbindung nur im Zuge ihrer thermischen Zersetzung. Doch ließ sich die intermediäre Existenz von **4a** durch Auffangen des Silaethens mit geeigneten Reaktanden beweisen [2]. Andererseits wandelt sich das in Et_2O gelöste Lithiumorganyl **1a** in Anwesenheit von Me_3SiCl bereits bei Raumtemperatur in das Silaethen **4a** um, welches – nach Abschleppen von koordinativ an **4a** gebundenem Tetrahydrofuran (THF) mit Benzol – in Substanz isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte [3]. Als möglicher Bildungsmechanismus bietet sich in letzterem Falle sowohl ein Weg über das Lithiumorganyl **2a** als auch ein Weg über das Silaethen **3a** an (vgl. Schema 1). Wie wir in diesem Zusammenhang



Schema 1. Erzeugung des Germa- bzw. Silaethens $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{EMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (THF = Tetrahydrofuran).

feststellten [4], liegt das Gleichgewicht $3\mathbf{a} \rightleftharpoons 4\mathbf{a}$ praktisch vollständig auf der Seite von **4a**. Durch Reaktion mit geeigneten Edukten (z.B. Ph_2CO) kann **3a** jedoch aus dem Gleichgewicht $3\mathbf{a} \rightleftharpoons 4\mathbf{a}$ herausgefangen werden [4].

Die Synthese von **4a** regte dazu an, ein “stabiles” Germaethen **4** auf entsprechenden Wegen zu erzeugen (vgl. Schema 1), wobei zunächst noch die Frage offenstand, ob analog der Umwandlung von **3a** in **4a** auch eine Umlagerung des Silaethens **3** in das Germaethen **4** erfolgen würde trotz des damit verbundenen Übergangs

^{*} Corresponding author

¹ Ref. [1].

² Herm Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet.

einer thermodynamisch stabileren SiC- in eine instabile GeC-Doppelbindung [5,6]. Wie aus Nachfolgendem hervorgeht, führt die Thermolyse der von uns zunächst dargestellten und röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindung **1** [7] in Et₂O tatsächlich zur erwünschten ungesättigten Germaniumverbindung **4**.

2. Erzeugung, Nachweis und Reaktivität des Germaethens **4**

Erwärmst man das Lithiumorganyl **1** in Benzol und Anwesenheit von Propen, Butadien, 2,3-Dimethylbutadien (DMB) oder Isobuten auf 100°C, so bilden sich neben anderen, weiter unten spezifizierten Thermolyseprodukten von **1** die im Schema 2 aufgeführten Verbindungen **5**, **6**, **7** + **8**, oder **9** + **10** in unterschiedlicher Ausbeute (**9** entsteht nur bei deutlichem Isobutenüberschub).

Für die intermediäre Existenz des Germaethens **4** im Zuge der Bildung der Produkte **5**–**10** spricht nicht nur der Sachverhalt, daß die betreffenden Substanzen als En-Reaktionsprodukte (**5**, **7**, **9**, **10**) und [4 + 2]-Cycloaddukte (**6**, **8**) von **4** mit den eingesetzten "Fängern" gedeutet werden können, sondern auch der Befund, daß das nicht isolierbare, aber als Reaktionszwischenstufe eindeutig nachgewiesene Germaethen Me₂Ge=C(SiMe₃)₂ nach unseren Ergebnissen [8] mit Propen, Butadien, DMB oder Isobuten zu analogen Folgeprodukten abreagiert (**5**–**10** mit den Ge- bzw. C-Substituenten Me/Me bzw. SiMe₃/SiMe₃). Auch

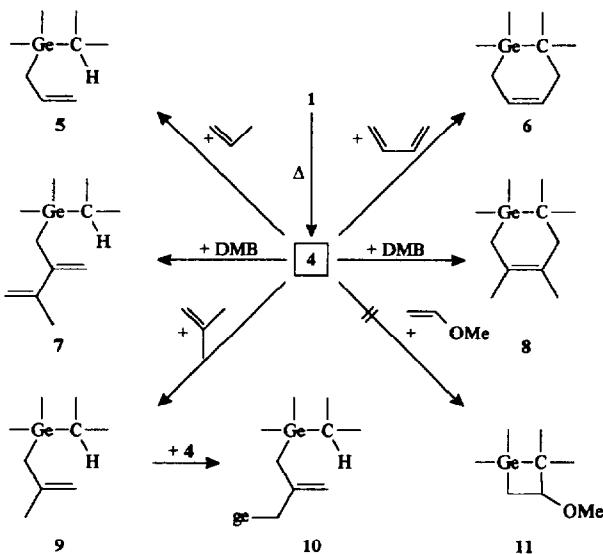
bildet das isolierbare, mit **4** elektronisch und sterisch verwandte Silaethen **4a** mit den betreffenden Reaktanden Abfangprodukte, die den Verbindungen **5**–**10** entsprechen (Me₂Si anstelle von Me₂Ge) [2,9]. Ferner entstehen das En- und Diels–Alder Addukt **7** und **8** unabhängig von der Quelle für **4** (**1** oder entsprechende Verbindung **1** mit TMEDA anstelle von **2** THF) in gleichem Ausbeuteverhältnis [10]. Schließlich weisen Propen und Methylvinylether hinsichtlich **4** eine ähnliche Abstufung ihrer relativen Reaktivität auf, wie hinsichtlich Me₂Ge=C(SiMe₃)₂ [8]; CH₂=CHMe verhält sich wesentlich abfangfreudiger als CH₂=CHOMe. Als Folge hiervon ist der Anteil der neben den Fängerprodukten zusätzlich gebildeten Verbindungen [(Me₂Ge=C(SiMe₃)₂)-Dimere bei der Thermolyse von Me₂Ge(OPh)-CLi(SiMe₃)₂ bzw. weiter unten spezifizierte Produkte bei der Thermolyse von **1**] in ersterem Falle (CH₂=CHMe) groß [8], in letzterem (CH₂=CHOMe) klein (tatsächlich ließ sich keine Bildung von **11** nachweisen; s. unten).

Reaktanden des Germaethens **4**, die sich wie Methanol, Aceton, Benzaldehyd bereits mit **1** umsetzen [7], führen naturgemäß nicht zur Bildung von **4**-Abfangprodukten. Einen Sonderfall bietet hier Butadien, welches sowohl als Fänger für **4** wirkt (Bildung von **6**) als auch direkt mit **1** reagiert: **1** + CH₂=CH-CH=CH₂ → 'Bu₂SiF-C(GeMe₃)₂-R (**12**) mit R = CH₂-CH=CH-CH₂Li(THF)._n Thermolysiert man **1** und Butadien im Molverhältnis 1:3 bei 100°C in Benzol, so entstehen **6** und **12** im Molverhältnis von ca. 10:1. In gewissem Sinne wirkt auch Methylvinylether sowohl hinsichtlich **1** wie **4** als Reaktand, indem **1** den Ether zunächst deprotoniert (CH₂=CH-OMe + **1** → CH₂=CLi-OMe + **13**), worauf **4** durch Insertion in die CLi-Bindung von gebildetem CH₂=CLi-OMe abgefangen wird (vgl. Exp. Teil).

3. Thermische Zersetzung des Germaethens **4**

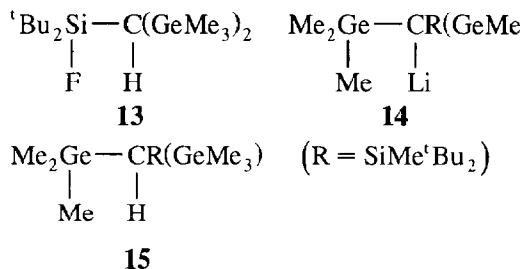
Das Silaethen **4a** zersetzt sich in Lösung (bei Raumtemperatur langsam, bei 100°C rasch) zu einer Reihe von Produkten, über die an anderer Stelle berichtet werden soll [12]. Analoges trifft offensichtlich für das Germaethen **4** zu. Schleppt man nämlich THF aus **1** dadurch ab, daß man auf die Verbindung C₆H₆ kondensiert sowie wieder abkondensiert und diese Operation im Laufe von Tagen vielfach wiederholt, so erhält man ein Gemisch aus Verbindungen, die zum Teil den Produkten der thermischen Zersetzung von **4a** entsprechen [12] und demgemäß auf **4** als Zwischenstufe weisen.

Beim Erhitzen von **1** auf 100°C in Et₂O bilden sich zum Teil ebenfalls ähnliche Verbindungen wie im Falle der Thermolyse von **1a** bei gleicher Temperatur [2,12]. Allerdings erfolgt die Umwandlung **1** → **2** – wenn überhaupt – viel langsamer als die einleitend besproch-



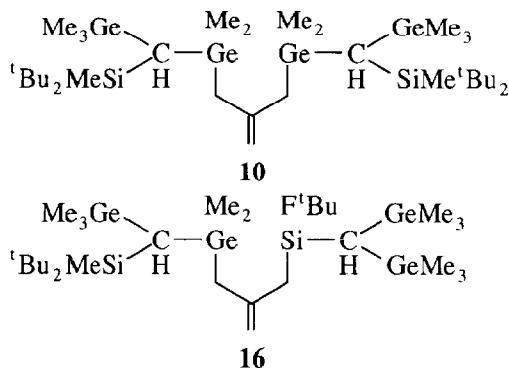
Schema 2. Reaktivität des aus geeigneten Quellen erzeugten Germaethens Me₂Ge=C(GeMe₃)(SiMe₃'Bu₂) **4** (die Ge-Substituenten Me/Me und C-Substituenten GeMe₃/SiMe₃'Bu₂ sind der Übersichtlichkeit halber nur durch Striche angegeben; DMB = 2,3-Dimethylbutadien CH₂=CMe-CMe=CH₂; ge = ('Bu₂MeSi)-(Me₃Ge)CH=GeMe₂).

eine Umlagerung **1a** → **2a**, so daß **2** bisher weder isoliert noch in Lösung nachgewiesen werden konnte. Auch deprotoniert die Verbindung **1** die chemische Umgebung im Zuge ihrer thermischen Zersetzung (Bildung des Protonierungsprodukts **13**; vgl. hierzu Lit. [7]); möglicherweise erfolgt in geringem Umfange sogar eine intramolekulare Deprotonierung.

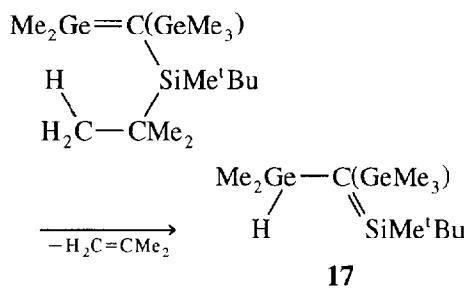


Als weiteres Produkt der Thermolyse von **1** in Et_2O bei 100°C , das aus nur einer von **1** abgeleiteten Molekülseinheit besteht, beobachtet man die Verbindung **15** [14]. Sie ist wohl das Protonierungsprodukt der Substanz **14** (lässt sich im Thermolysemedium Benzol als solche nachweisen), die ihrerseits durch MeLi-Übertragung von **1** auf intermediär erzeugtes **4** hervorgegangen sein könnte (vgl. hierzu [7] und [15]).

Aus den bei HPLC-Trennungen gefundenen Retentionszeiten der Thermolyseprodukte von **1** ist zu schließen, daß die zusätzlich zu **13–15** gebildeten Verbindungen ("Thermolyseprodukte" im engeren Sinne) zwei oder drei von **1** abgeleitete Molekülseinheiten enthalten. Unter ihnen wurde **10** identifiziert; einer weiteren isolierten Substanz kommt möglicherweise die Konstitution **16** zu.



Die Bildung von **10** deutet darauf, daß das intermediar aus **1** hervorgehende Germaethen **4** unter Retroen-Reaktion zufallen kann:



Hierbei entstehendes Isobuten könnte dann als En-Komponente mit 2 Molekülen **4** als Enophilen in das En-Reaktionsprodukt **10** übergehen [12]. Die Bildung von **16** ließe sich mit einer – formal unter LiH-Abspaltung erfolgenden – Umwandlung von **1** in die Verbindung $\text{CH}_2 = \text{CMe} - \text{CH}_2 - \text{Si}'\text{BuF} - \text{CH}(\text{GeMe}_3)_2$ erklären [13], welche als En hinsichtlich des Enophils **4** wirken sollte.

4. Abschließende Bemerkungen

Dem oben Besprochenen ist zu entnehmen, daß das Gleichgewicht **3** \rightleftharpoons **4** ähnlich wie das Gleichgewicht **3a** \rightleftharpoons **4a** auf der rechten Seite liegt und daß die Bildung des Germaethens **4** durch Thermolyse von **1** ähnlich wie die Bildung des Silaethens **4a** durch Thermolyse von **1a** nur unter gleichzeitiger Zersetzung der ungesättigten Verbindungen abläuft. Während sich aber aus Diethyletherlösungen von **1a** in Anwesenheit von Me_3SiCl **4a** unter milden Bedingungen erzeugen läßt, führt die Einwirkung von Me_3SiCl auf Diethyletherlösungen von **1** nicht zu **4**, sondern zu Produkten von **1** mit THF (vgl. Lit. [7]). In weiteren Studien müssen also nunmehr Bedingungen für die Überführung von **1** in **4** ausfindig gemacht werden, unter denen eine thermische Zersetzung von **4** noch nicht erfolgt.

5. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Wasser durchgeführt. Die Synthese von **1** [7] und $'\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot \text{TMEDA}$ [7] erfolgte nach Literaturvorschriften. Zur Verfügung standen Propen, Butadien, DMB, Isobuten, Methylvinylether. Die nachfolgend als "Thermolyseprodukte" bezeichneten Verbindungen stellen die durch thermische Zersetzung von **1** erhaltenen Substanzen dar, die zwei oder drei von **1** abgeleitete Moleküleinheiten enthalten.

Die NMR-Spektren wurden mit Multikerninstrumenten Jeol FX 90 Q, Jeol GSX 270, Jeol EX 400 aufgenommen. – Die Produkttrennungen erfolgten durch HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule 21.2 mm × 250 mm; 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.

5.1. Thermolyse von I in Anwesenheit von Propen

Man erhitzt 0.166 g (0.296 mmol) **1** und 0.3 mmol Propen in 0.5 ml C₆D₆ im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 1 d auf 100°C. Laut ¹H-

NMR Bildung von **5** und **13**, ferner von “Thermolyseprodukten”. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 1 ml MeOH, erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase (Thermolyseprodukte von **1** nicht bestimmt): Retentionszeiten 13.3 min (20% **13**, Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [7]), 17.7 min (80% **5**). – (*Di-tert-butylmethylsilyl*)(dimethyl-2-propenylgermyl)(trimethylgermyl)methan (**7**), farbloses Öl. – ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.352 (s; GeMe₃), 0.150 (s; SiMe), 0.392/0.352 (s/s; GeMe₂), –0.193 (s; Ge₂SiCH), 1.02 (s; Si'Bu₂), 1.78/1.87 (m/m; GeCH₂), 4.85/4.98 (d/d; J_{trans} = 3.31 Hz; J_{cis} = klein; =CH₂), 5.79 (m; –CH=); (CDCl₃): δ = 0.313 (s; GeMe₃), 0.106 (s; SiMe), 0.294/0.327 (s/s; GeMe₂), –0.241 (s; Ge₂SiCH), 0.970 (s; Si'Bu₂), 1.73/1.83 (m/m; GeCH₂), 4.75/4.89 (d/d; J_{trans} = 3.31 Hz; J_{cis} = klein; =CH₂), 5.77 (m; –CH=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = –2.38 (SiMe), –2.86 (CH), 2.25/3.26 (GeMe₂), 5.57 (GeMe₃), 20.18/20.33 (2CMe₃), 29.55/29.79 (2CMe₃), 28.29 (GeCH₂), 136.2 (–CH=), 112.5 (=CH₂). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 14.45 (Si'Bu₂). – MS: m/z 417 (M⁺–CH₃).

5.2. Thermolyse von **1** in Anwesenheit von Isobuten

Man erhitzt 0.219 g (0.391 mmol) **1** und 0.775 mmol Isobuten in 0.5 ml C₆D₆ im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 16 h auf 100°C. Laut ¹H-NMR Bildung von **9**, **10** und **13**, ferner von “Thermolyseprodukten”. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 1 ml MeOH erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH/'BuOMe als mobiler Phase [75/25 (Start) → 50/50 (nach 30 min); Gradient, konkav, Kurve 6; **13** kommt mit der Front; bezüglich der “Thermolyseprodukte” (10%) s. unten]: Retentionszeiten u.a. 7.56 min (17% **9**), 16.29 min (73% **10**). – *Di-tert-butylmethylsilyl*[dimethyl(2-methyl-2-propenyl)germyl](trimethylgermyl)-methan (**9**), farbloses Öl, Sdp. 80°C/Hochvak. – ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = –0.195 (s; Ge₂SiCH), 0.169 (s; SiMe), 0.373 (s; SiMe₃), 0.411/0.441 (s/s; GeMe₂), 1.03 (s; Si'Bu₂), 1.69 (m; CCH₃), 1.89 (m; SiCH₂), 4.63–4.76 (m; =CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = –1.93 (SiMe), –1.93 (CH), 3.28/4.14 (GeMe₂), 5.83 (GeMe₃), 20.33/20.43 (2CMe₃), 29.81/29.98 (2CMe₃), 32.50 (GeCH₂), 144.3 (=C/<), 109.3 (=CH₂), 25.21 (=CCH₃). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 14.74 (Si'Bu₂). – C₁₉H₄₄Ge₂Si (445.8): Ber. C 51.43, H 9.54; gef. C 52.86, H 9.76. – MS: m/z 429 (M⁺–CH₃). – *1-(Di-tert-butylfluorsilyl)-1,1-bis(trimethylgermyl)-3-penten* (**12**, protoniert), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.324 (s; 2GeMe₃), 1.06 (s; Si'Bu₂), 2.08 (m; CH₂C=CCH₃), 5.47 (m; CH=CH); (CDCl₃): δ = 0.288 (d; J = 0.73 Hz; 2GeMe₃), 0.965 (s; Si'Bu₂), 2.03 (m; CH₂C=CCH₃), 5.38/5.37 (m/m; CH=CH).

*tert-butylmethylsilyl)(trimethylgermyl)methyl]dimethylgerman} (**10**), farbloser Feststoff. – ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = –0.100 (s; CH), 0.202 (s; SiMe), 0.406 (s; GeMe₃), 0.496/0.550 (s/s; GeMe₂), 1.05 (s; Si'Bu₂), 1.93 (m; GeCH₂), 4.62 (m; =CH₂). – ¹³C-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = –1.73 (q; SiMe), –1.88 (d; CH), 3.46/4.39/4.48 (breit/q/q; 2GeMe₂), 6.04 (q; 2GeMe₃), 20.38/20.55 (s/s; 2CMe₃), 29.87/30.11 (q/q; 2CMe₃), 33.10 (t; GeCH₂), 146.6 (s; =C<), 106.6 (t; =CH₂). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 14.82 (Si'Bu₂). – IR(Nujol): 1687 cm^{–1} (νC=C).*

5.3. Thermolyse von **1** in Anwesenheit von Butadien

Man erhitzt 0.069 g (0.124 mmol) **1** und 0.3 mmol Butadien in 0.5 ml C₆D₆ im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 1 d auf 100°C. Laut ¹H-NMR Bildung von **6**, **12** und **13**, ferner von “Thermolyseprodukten”. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 1 ml MeOH erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH/'BuOMe = 85/15 als mobiler Phase (**13** kommt mit der Front; bezüglich der “Thermolyseprodukte” (15%) s. unten): Retentionszeiten u.a. 9.19 min (8% **12**), 13.5 min (77% **6**). – *6-(Di-tert-butylmethylsilyl)-1,1-dimethyl-6-(trimethylgermyl)-1-germa-3-cyclohexen* (**6**), farbloses Öl. – ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.169 (s; SiMe), 0.414 (s; GeMe₃), 0.433/0.441 (s/s; GeMe₂), 1.07/1.11 (s/s; Si'Bu₂), 1.33/1.39 (m/m; GeCH₂), 2.63/2.69 (m/m; CCH₂), 5.79 (m; CH=CH); (CDCl₃, iTMS): δ = 0.109 (s; SiMe), 0.319 (s; GeMe₂), 0.412/0.433 (s/s; GeMe₂), 1.04/1.06 (s/s; Si'Bu₂), 1.25–1.39 (m; GeCH₂), 2.62/2.67 (m/m; CCH₂), 5.77 (m; CH=CH). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 4.64/6.34 (GeMe₂), 11.62 (Ge₂SiC), 6.42 (GeMe₃), –3.02 (SiMe), 22.1/22.9 (2CMe₃), 31.5/31.8 (2CMe₃), 19.43 (GeCH₂), 129.8/130.4 (GeCH₂–CH=CH–CH₂C), 30.25 (CCH₂). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 16.05 (Si'Bu₂). – C₁₉H₄₂Ge₂Si (443.8): Ber. C 51.43, H 9.54; gef. C 52.86, H 9.76. – MS: m/z 429 (M⁺–CH₃). – *1-(Di-tert-butylfluorsilyl)-1,1-bis(trimethylgermyl)-3-penten* (**12**, protoniert), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.324 (s; 2GeMe₃), 1.06 (s; Si'Bu₂), 2.08 (m; CH₂C=CCH₃), 5.47 (m; CH=CH); (CDCl₃): δ = 0.288 (d; J = 0.73 Hz; 2GeMe₃), 0.965 (s; Si'Bu₂), 2.03 (m; CH₂C=CCH₃), 5.38/5.37 (m/m; CH=CH).

5.4. Thermolyse von **1** in Anwesenheit von DMB

Man erhitzt 0.166 g (0.296 mmol) **1** und 0.88 mmol DMB in 0.5 ml C₆D₆ im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 1 d auf 100°C. Laut ¹H-NMR Bildung von **7**, **8** und **13**, ferner von “Thermolyseprodukten”.

Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 1 ml MeOH erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH/'BuOMe = 90/10 als mobiler Phase (**13** kommt mit der Front; bezüglich der "Thermolyseprodukte" s. unten): Retentionszeiten u.a. 14.97 min (43% **7**), 17.70 min (57% **8**); das Molverhältnis **13** zu **7 + 8** beträgt 1:4 (vgl. Reaktion von **1** mit Propen).

– *1-(Di-tert-butylmethylsilyl)-2,2-dimethyl-4,5-dimethylen-1-(trimethylgermyl)-2-germanahexan* (**7**), farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.390$ (s; GeMe₃), 0.398/0.431 (s/s; GeMe₂), 0.180 (s; SiMe), –0.141 (s; CH), 1.03/1.04 (s/s; Si'Bu₂), 1.86 (m; CCH₃), 2.18 (m; GeCH₂), 4.91/5.08 (m/m; =CH₂); (CDCl_3): $\delta = 0.316$ (s; GeMe₃), 0.237/0.270 (s/s; GeMe₂), 0.106 (s; SiMe), –0.241 (s; CH), 0.959/0.973 (s/s; Si'Bu₂), 1.88 (s; CCH₃), 2.04 (m; GeCH₂), 4.75/4.97 (m/m; =CH₂). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 3.21/4.12$ (q/q; GeMe₂), –1.36 (d; CH), 5.91 (q; GeMe₃), –1.87 (q; SiMe), 20.32/20.46 (s/s; 2CMe₃), 29.80/30.00 (q/q; 2CMe₃), 28.19 (t; GeCH₂), 144.0/146.8 (s/s; 2=C</>), 111.1/113.9 (t/t; 2=CH₂), 21.22 (CCH₃). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 14.62$ (Si'Bu₂). – $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{Ge}_2\text{Si}$ (471.8): Ber. C 53.46, H 9.83; gef. C 54.69, H 10.09. – MS: m/z 457 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$). – *6-(Di-tert-butylmethylsilyl)-1,1,3,4-tetramethyl-6-(trimethylgermyl)-1-sila-3-cyclohexan* (**8**), farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.384$ (s; GeMe₃), 0.447 (s; GeMe₂), 0.188 (s; SiMe), 1.11/1.14 (s/s; Si'Bu₂), 1.21 (m; GeCH₂), 2.72 (m; CCH₂), 1.67 (m; 2CCH₃); (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.256$ (s; GeMe₃), 0.384/0.412 (s/s; GeMe₂), 0.109 (s; SiMe), 1.06/1.07 (s/s; Si'Bu₂), 1.28 (m; GeCH₂), 2.65 (m; CCH₂), 1.65 (m; 2CCH₃). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 4.52/5.73$ (GeMe₂), 6.37 (GeMe₃), –3.49 (SiMe), 22.78/23.57 (2CMe₃), 31.58/32.25 (2CMe₃), 11.96 (Ge₂SiC), 26.28 (GeCH₂), 22.34/23.19 (2CCH₃), 38.69 (CCH₂), 126.7/129.0 (C=C). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 15.41$ (Si'Bu₂). – $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{Ge}_2\text{Si}$ (471.8): Ber. C 53.46, H 9.83; gef. C 54.97, H 10.17. – MS: m/z 471 ($\text{M}^+ - 1$).

5.5. Thermolyse von **1** in Anwesenheit von Methylvinylether

Man erhitzt 0.279 g (0.498 mmol) **1** und 0.96 mmol Methylvinylether in 0.5 ml C_6D_6 im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 72 h auf 100°C. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 0.5 ml MeOH/0.5 ml 'BuOMe erfolgte eine Vortrennung durch HPLC [mobile Phase MeOH/'BuOMe 65/35 (Start) → 50/50 (nach 7 min) → 65/35 (nach 25 min; Gradient, konkav, Kurven 7 bzw. 9] in

eine Fraktion aus Produkten mit einer von **1** abgeleiteten Moleküleinheit (Retentionszeit 5.19 min, Anteil 67%) und einer Fraktion aus Produkten mit zwei und drei von **1** abgeleiteten Moleküleinheiten (Retentionszeiten 5.39, 8.61, 10.61, 11.41 min; vgl. hierzu weiter unten; Anteil 33%). Die weitere Trennung der in 1 ml MeOH gelösten ersten Fraktion erfolgte dann durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 12.4 min (Fraktionsanteil 88%; **13**), 17.7 min (Fraktionsanteil 12%; Verbindung **18** mit der denkbaren Konstitution $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OMe}) - \text{GeMe}_2 - \text{CH}(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}'\text{Bu}_2)$). – *(Di-tert-butylmethylsilyl)(dimethyl-1-methoxyvinylgermyl)(trimethylgermyl)methan* (**18**), farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.215$ (s; SiMe), 0.411 (s; GeMe₃), 0.526/0.580 (s/s; GeMe₂), 1.06/1.07 (s/s; Si'Bu₂), 3.21 (s; OMe), 4.28/4.48 (d/d; $J = 2.2/2.4$ Hz; =CH₂); (CDCl_3): $\delta = 0.087$ (s; SiMe), 0.289 (s; GeMe₃), 0.390/0.442 (s/s; GeMe₂), 0.974/0.975 (s/s; Si'Bu₂), 3.47 (s; OMe), 4.15/4.48 (d/d; $J = 2.2/2.2$ Hz; =CH₂). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -2.83$ (CH), 0.18 (SiMe), 2.65/4.33 (GeMe₂), 5.11 (GeMe₃), 20.26/20.28 (2CMe₃), 29.64/29.75 (2CMe₃), 54.19 (OMe), 175.4 (=C</>), 90.31 (=CH₂). Für den Strukturvorschlag **18** spricht die gute Übereinstimmung der gefundenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Signallagen für =C</> und =CH₂ (175.4; 90.31) des Vinylsystems mit Lagen, die sich über Substituenteninkremente berechnen (170; 92; vgl. Lit. [16]).

5.6. Thermolyse von **1** bei Raumtemperatur

Man kondensiert im Hochvakuum das Benzol einer in einem Kolben A befindlichen Lösung von 0.56 g (0.10 mmol) **1** in 25 ml Benzol in einen auf –78°C gekühlten Kolben B, der 10 mmol reines 'BuLi als THF-Fänger enthält. Nach Kühlung von A auf –78°C und Erwärmen von B auf Raumtemperatur wird das Benzol wieder nach A zurückkondensiert. Man wiederholt den beschriebenen Vorgang 50mal. Laut $^1\text{H-NMR}$ enthält die Lösung dann noch rund 5% 'Bu₂SiF-CLi(GeMe₃)₂ · THF (**1** verliert bereits nach einigen Umkondensationsvorgängen die Hälfte seines koordinativ gebundenen Tetrahydrofurans) und zudem 15% **13** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [7]) sowie 80% "Thermolyseprodukte" (s. unten). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rests in Pentan, Abtrennen unlöslicher Anteile, Abziehen des Pentans und Aufnahme des Rückstands in 1 ml 'BuOMe erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH/'BuOMe als mobiler Phase [75/25 (Start) → 50/50 (nach 30 min) → 75/25 (nach 40 min); Gradient, konkav, Kurven 6 und 7; **13** kommt mit der Front]: Retentionszeiten 6.0 min (nicht identifiziert), 7.7 min (nicht identifiziert), 11.7 min (**16**; s.u.), 13.1 min (**19**; nicht identifiziert; vgl. Lit. [12]), 14.2 min (nicht identifiziert), 16.8 min (**10**; Iden-

tifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe; s. oben), 22.3 min (nicht identifiziert), 25.0 min [Hauptanteil; er besteht – laut Nachtrennung in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{'BuOMe} = 60/40$ als mobiler Phase – aus drei Verbindungen (nicht identifiziert) die – laut Retentionsszeit – wie die vorausgehende und nachfolgende Fraktion aus drei von **1** abgeleiteten Moleküleinheiten bestehen], 32.7 min (nicht identifiziert). – Die NMR-Spektren der “Thermolyseprodukte” **16** und **19** sind zur Hälfte fast identisch mit jenen des eindeutig identifizierten “Thermolyseprodukts” **10**, was auf verwandte Strukturen deutet. Im ^1H - und ^{13}C -NMR treten zwei CH-Signale auf; auch erscheinen im ^{29}Si -NMR neben den $'\text{Bu}_2\text{MeSi}$ -Signalen im Bereich $\delta = 13\text{--}16$ ppm weitere Signale in einem anderen Bereich. Dies spricht dafür, daß an den Isobutendiyl-Rest unterschiedliche Gruppen, und zwar ein Germyl- und ein Silylrest gebunden sind. Schließlich weisen verbreiterte oder aufgespaltene NMR-Signale auf das Vorliegen von Diastereomeren, d.h. auf die Anwesenheit von mindestens zwei chiralen Zentren. Die weiter oben wiedergegebene Struktur für **16** stellt eine mögliche, mit den NMR-Spektren vereinbare Verbindungskonstitution dar (wesentlich für die Strukturzuordnung sind hier auch die ^{19}F -Kopplungskonstanten und die ^1H -NMR-Signallagen und deren Flächenverhältnisse; vgl. hierzu auch “Thermolyseprodukte” von **4a** [12]). – *6-Tert-butyl-1-(tert-butylmethylsilyl)-6-fluor-2,2-dimethyl-4-methylen-1,6,6-tris(trimethylgermyl)-2-germa-6-sila-heptan (16).* – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.319/0.403/0.414$ (s/s/s; 3GeMe_3), 0.515/0.578 (s/s; GeMe_2), 0.221 (s; SiMe), $-0.100/-0.040$ (s/d; $^3J_{\text{HF}} = 3.2$ Hz; CH/CH), 1.06/1.07 (s/s; $\text{Si}'\text{Bu}_2/\text{Si}'\text{Bu}$), 2.17/1.81 (s/d; $^3J_{\text{HF}} = 8.6$ Hz; $\text{GeCH}_2/\text{SiCH}_2$), 4.27/4.82 (d/d; $=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 3.33/4.40 + 3.38/4.46$ (GeMe_2 , 2 Diastereomere); 0.68 + 0.67 (d + d; $^2J = 14.2 + 11.4$ Hz; Ge_2CH , 2 Diastereomere), $-1.91 + -2.08$ (GeSiCH ; 2 Diastereomere), 5.93 + 3.52 (GeMe_3 , 2 Diastereomere), 3.02/2.98 + 3.02/2.98 (d/d + d/d; 4J ca. 1.4 Hz; 2GeMe_3 , 2 Diastereomere), -1.80 (breit; SiMe ; 2 Diastereomere), 20.32/27.03 + 20.48/30.03 ($2'\text{Bu}$; 2 Diastereomere), 20.29/29.83 (d/d; $^3J = 2.03/2^2J = 15.6$ Hz, $\text{SiF}'\text{Bu}$), 27.76 + 28.26 (d + d; $^2J = 15.6 + 15.8$ Hz; SiCH_2 ; 2 Diastereomere), 33.02 + 32.87 (GeCH_2 , 2 Diastereomere), 144.5 + 144.9 ($>\text{/C=}$; 2 Diastereomere), 108.9 ($=\text{CH}_2$). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 14.85 + 14.90$ (s + s; $\text{Si}'\text{Bu}_2$; 2 Diastereomere im Molverhältnis ca. 3:2), 28.40 + 28.38 (d + d; $^1J_{\text{SiF}} = 300.3 + 302.7$ Hz; $\text{SiF}'\text{Bu}$; 2 Diastereomere im Molverhältnis ca. 3:2). – ^{19}F -NMR (C_6D_6 , eCFCl₃ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -127.4$ ($\text{SiF}'\text{Bu}$).

5.7. Thermolyse von **1** bei 100°C

Man erhitzt in einem evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr eine Lösung von 0.114 g (0.203 mmol)

in 1 ml Et_2O 20 h auf 100°C (**A**) bzw. in 1 ml C_6D_6 100 h auf 60°C (**B**). Laut ^1H -NMR vollständige Thermolyse von **1**; es haben sich im Falle **A** 33% **13**, 33% **15** und 34% “Thermolyseprodukte”, im Falle **B** ca. 25% **13**, 5% **14** und 70% “Thermolyseprodukte” gebildet (Identifizierung von **13**, **14**, **15** durch Vergleich mit authentischen Proben [7]). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölumpenvakuum trennt man durch Zugabe von 3 ml MeOH die methanolöslichen Verbindungen **13** und **15** vom unlöslichen Rest ab (weitere Trennung von **13** und **15** durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase; Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben [7]). Die Trennung des ungelösten Rückstands (“Thermolyseprodukte”) erfolgte durch HPLC mit MeOH/ $'\text{BuOMe}$ als mobiler Phase in analoger Weise wie die Trennung der durch Thermolyse von **1** bei Raumtemperatur erhaltenen Produkte (s. oben). Sie führt zu entsprechenden Verbindungsfraktionen (s. oben; Hauptprodukt: **16**).

Dank

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

Literatur und Bemerkungen

- [1] 105. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. Zugleich 47. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 104. (46.) Mitteilung: Lit. [4].
- [2] N. Wiberg und G. Wagner, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 1455, 1467.
- [3] N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, **6** (1987) 32 und dort zit. Lit.
- [4] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, H.-W. Lerner und S. Dick, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 471.
- [5] Die Dissoziationsenergie von Disilen bzw. Digermen $\text{H}_2\text{E}=\text{EH}_2$ in 2 Moleküle Singulett-Silylen bzw. -Germyle: EH_2 beträgt nach ab-initio Berechnungen 270 bzw. 155 kJ mol^{-1} (π -Bindungsenergieanteile 110 bzw. 100 kJ mol^{-1}) [6].
- [6] R.S. Grev, *Adv. Organomet. Chem.*, **33** (1991) 125 und dort zit. Lit.
- [7] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, P. Mikulcik und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **511** (1996) 239.
- [8] N. Wiberg und Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 2966, 2980.
- [9] Zur Reaktion von **4a** mit DMB vgl. H.-S. Hwang-Park, *Doktorarbeit*, Universität München, 1991, S. 22.
- [10] Die Ausbeuten an En- und Diels-Alder-Produkten aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. **4a** bzw. **4** und DMB, verhalten sich wie 1:3 [11] bzw. 1:6 [8] bzw. 2:3 [9] bzw. 2:3 [Exp. Teil]. Die Ausbeutezunahme des [4+2]-Cycloaddukts läßt sich auf *elektronische Effekte* (Abnahme der Doppelbindungspolarität beim Übergang vom Sila- zum Germaethen [6] und damit Erschwerung der En-Reaktion) zurückführen. Die Ausbeuteminderung des [4+2]-Cycloaddukts aus ungesättigter Si- bzw. Ge-Verbindung und DMB beim

- Übergang von $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zu $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{EMe}_3)-(\text{SiMe}'\text{Bu}_2)$ beruht andererseits wohl auf *sterischen Effekten* (Zunahme der räumlichen Abschirmung des ungesättigten C-Atoms und damit Erschwerung der Diels–Alder-Reaktion).
- [11] N. Wiberg, S. Wagner und G. Fischer, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 1981.
- [12] N. Wiberg, H.-W. Lerner und H.-S. Hwang-Park, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [13] Die Ausbeute an **13** ist in Benzol als Thermolysemedium bei 100°C geringer als in Et_2O , in Anwesenheit des Protonen-
spenders $\text{CH}_2=\text{CHO}\text{Me}$ besonders hoch. Die Thermolyse von **1**
in Diethylether bei Raumtemperatur führt nicht zu **13**. Die
Eigendeprotonierung von **1** könnte auf dem Wege über
 $\text{LiCH}_2\text{CMe}_2-\text{Si}'\text{BuF}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2$ und $\text{LiCMe}_2\text{CH}_2-\text{Si}'\text{BuF}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2$ zu $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CH}_2-\text{Si}'\text{BuF}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2 + \text{LiH}$ führen (vgl. Zerfall von LiCMe_3 in
 $\text{CH}_2=\text{CMe}_2 + \text{LiH}$ sowie Thermolyseprodukt **16**).
- [14] **14** und **15** entstehen bei Raumtemperatur (Abschleppen von THF aus **1**) nicht.
- [15] N. Wiberg und M. Link, *Chem. Ber.*, **128** (1995) 1231, 1241.
- [16] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1984, S. 268.