

REDUKTIVE THF-SPALTUNG DURCH LITHIUMSALZE VOLUMINÖSER SILAETHANE; INTRAMOLEKULARE CYCLISIERUNG CH- UND NH-FUNKTIONELLER VERBINDUNGEN

UWE KLINGEBIEL*, SABINE POHLMANN und LUTZ SKODA

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)
(Eingegangen den 4. März 1985)

Summary

The thermal LiHal elimination of >CH-SiHal< - and \ NH-SiHal< -functional compounds provides a simple synthetic route to four-membered Si-C and Si-N rings. In attempts to inhibit dimerisation sterically, bulky silylmethyl and silylamino substituents were introduced (I-III). $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-SiF}_2\text{R}$ reacts with LiNHR' , 1,3-migration of a silyl group from carbon to the nitrogen (I, $\text{R}' = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) taking place. Substitution occurs for $\text{R}' = \text{SiMe}_2\text{CMe}_3$ (II, III) only.

Dichloro-bis(trimethylsilyl)methane reacts with halogenosilanes and lithium in THF to give bis(trimethylsilyl)-halogenosilaethanes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-Si(Hal)RR}'$; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, IV, Hal = F; V, Hal = Cl. However a reductive THF cleavage accompanied by a silyl group migration to the oxygen occurs and 1-halogenosilyl-1-trimethylsilyl-5-trimethylsiloxy-pent-1-ene, $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{RR}'\text{SiHal})\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_3$, are the main products (VII-X) of these reactions. Disubstitution occurs with $\text{F}_3\text{Si-i-Pr}$ (VI). $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-SiF-NHSiMe}_2\text{CMe}_3$ (II) reacts with $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in a molar ratio 1/2 to give an 1-aza-2,3-disilacyclobutane (XI), involving substitution, LiF elimination, and nucleophilic migration of a methanide ion of the unsaturated precursor.

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH-SiFMe-N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{SiMe}_3$ cyclizes under comparable conditions in the reaction with MeLi via a methylene group of the mesityl group (XII).

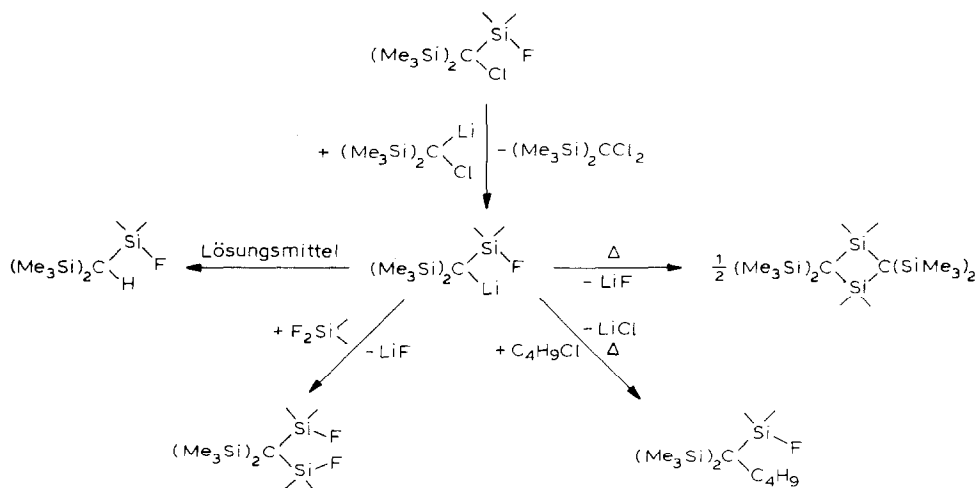
Zusammenfassung

Die thermische LiHal-Abspaltung aus >CH-SiHal< - und \ NH-SiHal< -funktionellen Verbindungen ist ein einfacher Syntheseweg für viergliedrige Si-C- und Si-N-Ringe. Bei Versuchen zur Verhinderung der Dimerisation wurden voluminöse Silylmethyl- und Silylamino-substituenten eingeführt (I-III). $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-SiF}_2\text{R}$ reagiert mit LiNHR' unter einer 1,3-Silylgruppenwanderung vom Kohlenstoff zum Stickstoff (I: $\text{R}' = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Ausschliesslich Substitution erfolgt für $\text{R}' = \text{SiMe}_2\text{CMe}_3$ (II, III).

Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan reagiert mit Halogensilanen und Lithium in THF zu Bis(trimethylsilyl)-halogensilaethanen, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{Si}(\text{Hal})\text{RR}'$; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, IV, $\text{Hal} = \text{F}$; V, $\text{Hal} = \text{Cl}$. Jedoch tritt eine reduktive THF-Spaltung begleitet von einer Silylgruppenwanderung zum Sauerstoff auf, und 1-Halogenosilyl-1-trimethylsilyl-5-trimethylsiloxi-pent-1-ene, $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{RR}'\text{SiHal})\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OSiMe}_3$, sind die Hauptprodukte (VII–X) dieser Reaktionen. Disubstitution erfolgt mit $\text{F}_3\text{Si-i-Pr}$ (VI). $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{SiF}-\text{NHSiMe}_2\text{CMe}_3$ (II) reagiert mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ im molaren Verhältnis 1/2 unter Substitution, LiF-Abspaltung und nucleophiler Wanderung eines Methanidions im ungesättigten Übergangsmolekül zum 1-Aza-2,3-disilacyclobutan XI. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{SiFMe}-\text{N}(2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{SiMe}_3$ cyclisiert unter vergleichbaren Bedingungen in der Reaktion mit MeLi über eine Methylengruppe des Mesitylliganden (XII).

Dichloro-bis(trimethylsilyl)methan reagiert bei $< -100^\circ\text{C}$ mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ nach bekanntem Verfahren [1] zu Chlorbutan und dem entsprechenden Lithiumsalz, das mit kovalenten Elementhalogeniden Substitutionen unter LiHal -Abspaltung eingeht. Ein Nachteil dieser Substitutionen ist die nötige, tiefe Reaktionstemperatur, die einen Butyl-Lithium-Austausch unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{Cl})\text{C}_4\text{H}_9$ verhindert. D.h. nur Halogenide, die reaktiver als $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ sind, führen zum gewünschten Produkt. Präparative Erfahrungen zeigen, dass Fluorsilane [2] bei diesen Temperaturen im Vergleich zu den entsprechenden Chlorsilanen bereitwilliger Substitutionen eingehen. Konkurrenzreaktionen sind hier, verursacht durch den Ersts-substituenten, Chlor-Wasserstoff-Austausch, Dimerisation und Zweitsubstitution (Schema 1) [2].

Difluorsilane reagieren bevorzugt zu mono-, Trifluorsilanen und SiF_4 zu di-



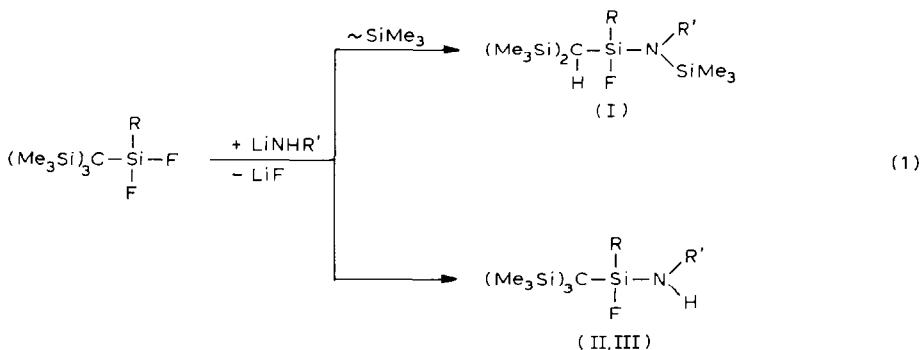
SCHEMA 1

substituierten Produkten [2]. Mit zunehmendem sterischen Anspruch der Reaktanden wird jedoch die >SiF- von der C_4H_9 -Substitution verdrängt, so dass das primäre Ziel dieser Untersuchungen, voluminöse und somit kinetisch wirksame Liganden an Silaethane (>SiF-CH<) und Silamine (>SiF-NH-) einzuführen, über andere Wege verfolgt werden musste. Nach Lithiierung der funktionellen CH- bzw. NH-Gruppen, galt es, durch Salzeliminierung ungesättigte Siliciumspezies nachzuweisen.

Ergebnisse und Diskussion

(Fluor-trimethylsilylamino)-C,C-bis(trimethylsilyl)-silaethane konnten in zwei verschiedenen Verfahren erhalten werden.

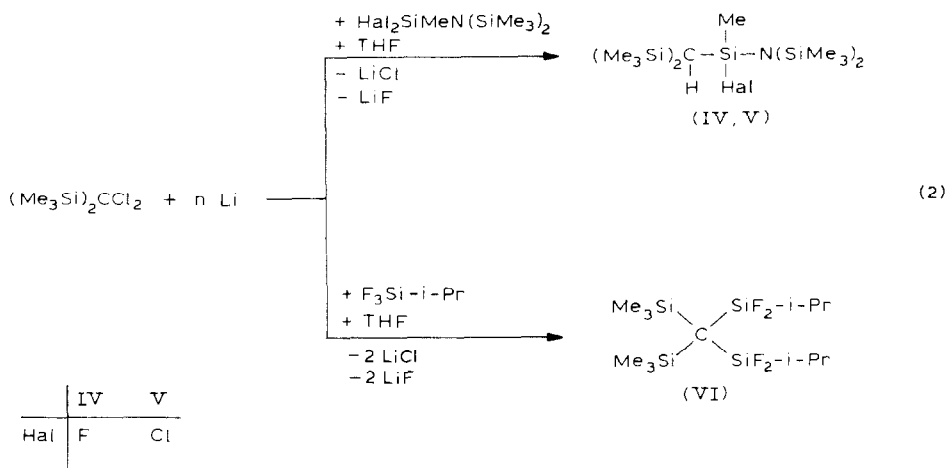
1. (Fluorsilyl)-tris(trimethylsilyl)methane reagieren mit Lithiumsalzen primärer Amine unter LiF-Abspaltung und Substitution. In Abhängigkeit von der Basizität des Aminstickstoffs tritt in diesen Reaktionen eine 1,3-Silylgruppenwanderung vom Kohlenstoff- zum Stickstoffatom ein [3]. Diese Wanderung ist im Falle von 2,4,6-Trimethylanilin (Mesitylamin) quantitativ (Gl. 1).



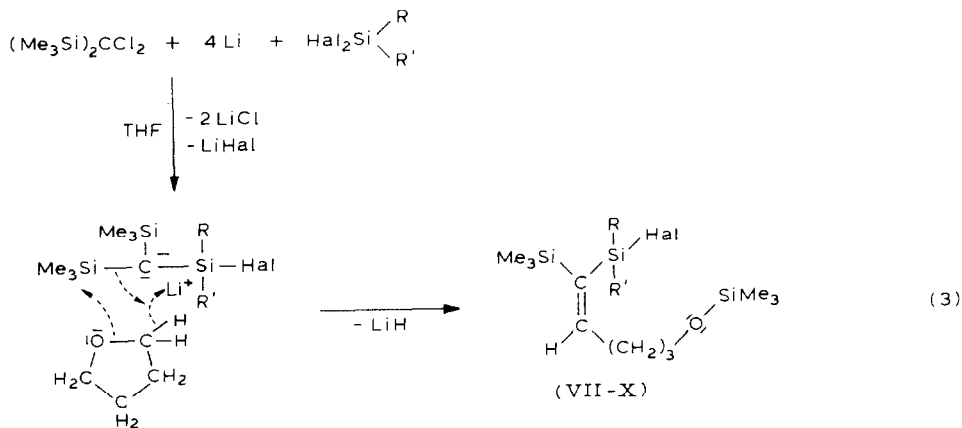
	I	II	III
R	Me	F	Me
R'	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	SiMe ₂ CMe ₃	SiMe ₂ CMe ₃

Bei Einsatz des Silylamins $\text{H}_2\text{NSiMe}_2\text{CMe}_3$ tritt erwartungsgemäss keine Silylgruppenwanderung ein. Es werden Silaamine isoliert.

2. Fluorsilane (auch $\text{MeSiCl}_2-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) sind im Gegensatz zu Chlorsilanen gegenüber Lithiummetall sehr reaktionsträge. Diese Reaktionsträgheit wird beim zweiten Verfahren, das bei Raumtemperatur abläuft, genutzt [2]. In n-Hexan werden $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$, Li-pulver und das einzusetzende Halogensilan gerührt. Eine exotherme Reaktion setzt bei Zugabe von wenig THF ein, so dass die Reaktionsmischung zu kühlen ist. Bei Verwendung reaktiver Fluorsilane werden, ausser den butylsubstituierten Verbindungen, die gleichen Ergebnisse (Mono-, Disubstitutionen, Dimere) erzielt, wie im Falle der Lithiierung des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ bei $< -100^\circ\text{C}$ [2]. Die Monosubstitutionen verlaufen unter Chlor-Wasserstoff-Austausch (Gl. 2), Trifluorsilane reagieren, wie am Beispiel der Umsetzung mit i-PrSiF₃ gezeigt wird, unter Umlithiierung und Disubstitution.



Obwohl die Lithiierung des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit elementarem Lithium in THF für reaktive Fluorsilane eine gute Alternative zur Kältelithiierung mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ darstellt, wird für voluminöse Halogensilane der Anteil des Substitutionsproduktes gegenüber einer neu auftretenden, reduktiven THF-Addition zurückgedrängt. Isoliert werden Verbindungen, deren Bildung problemlos über eine Reaktion des lithiierten Monosubstitutionsproduktes mit THF zu erklären ist (Gl. 3). Eine intramolekulare LiHal -Abspaltung, die z.B. bei IX zu Wibergs Silaethen [4] führen würde, konnte in diesen Umsetzungen nicht beobachtet werden. Wie Testversuche zeigen, hydriert LiH VII–X nicht.

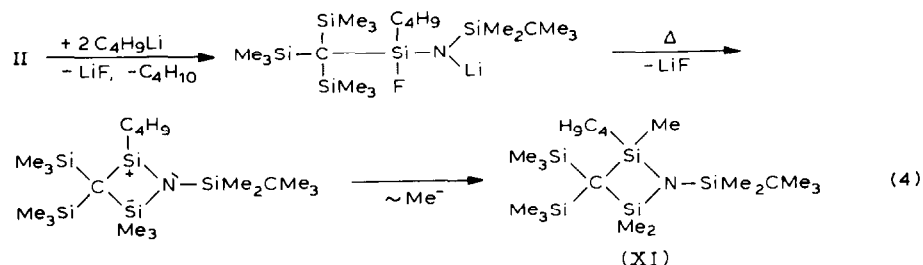


	VII	VIII	IX	X
R	Me	Me	CMe ₃	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
R'	N(SiMe ₃) ₂	N(SiMe ₃) ₂	CMe ₃	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
Hal	F	Cl	F	F

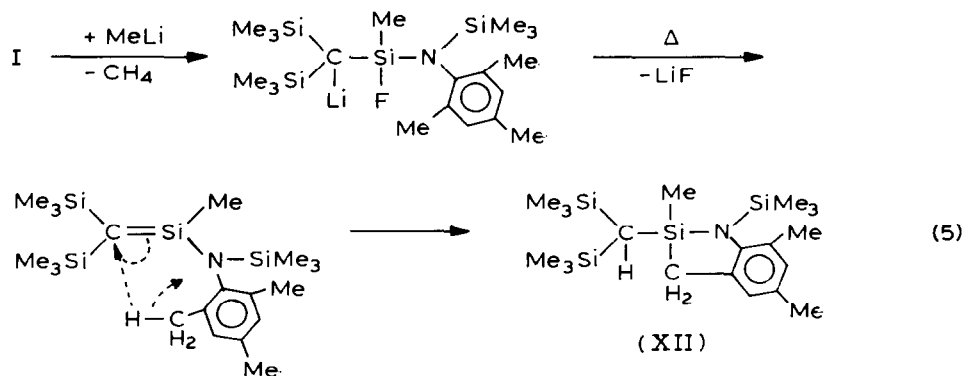
Sowohl die CH- als auch die NH-funktionellen Verbindungen könnten glatt in ihre Lithiumsalze überführt werden. II reagiert mit $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ im molaren Verhältnis 1/1 zu LiF und dem C_4H_9 -substituierten Produkt, das mit einem weiteren Äquivalent

C_4H_9Li zu C_4H_{10} und dem entsprechenden Lithiumsalz reagiert. Das Lithiumsalz verliert beim Erwärmen LiF . Es entsteht das 1-Aza-2,3-disila-cyclobutan XI. Das intermediäre Silicenium-Ylid kann nicht isoliert, sondern nur mechanistisch nachgewiesen werden (Gl. 4). Die Bildung von XI erfolgt nach der LiF -Abspaltung unter einer nucleophilen 1,3-Umlagerung, d.h. Methanidionenwanderung von einer $CSiMe_3$ -Gruppe zum Siliceniumion [5]. Als Minderkomponente wird die Bildung des dibutylsubstituierten Ringes nachgewiesen, d.h. das Siliceniumion des cyclischen Übergangszustandes ist statt der Me^- von noch in Lösung befindlichen $C_4H_9^-$ -Ionen abgesättigt worden.

Pionierarbeiten speziell auf dem Gebiet des Tris(silyl)-methyliganden, mit dem Nachweis kationischer Intermediärer und nucleophiler Methanidionenwanderungen wurden von Eaborn und Mitarbeitern geleistet [6–8]. Auch bei der Synthese eines Silaethens wurden Umlagerungen an der Tris(silyl)-methylgruppe gefunden [4].



Silylmethyl- und -aminogruppen stabilisieren Elemente in niederen Koordinations [9–11]. Hier wurden beim Versuch der Salzeliminierung aus dem in der Reaktion von I mit $MeLi$ gebildeten Lithiumsalz, der Heterocyclus XII erhalten. Intramolekulare Ringschlussreaktionen, speziell von Mesitylgruppen, zur Absättigung ungesättigter Moleküle, sind sowohl beim Silicium [12] als auch den benachbarten Elementen B [13] und P [14] nicht ungewöhnlich, so dass auch im hier vorliegenden Fall der Reaktionsverlauf über ein Silaethen anzunehmen ist (Gl. 5).



Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden in trockenem Inertgas ausgeführt. Massenspektren: CH 5-Spektrometer, Varian MAT; NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY und AM 250-

Kernresonanzgeräte. Die Spektren wurden von 30%igen Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ aufgenommen. Interne Standards waren TMS und C_6F_6 . Zur Molmassenbestimmung wurden die Feldionisations-Massenspektren herangezogen. Die Ionisierungsernergie betrug 70 eV. Die NMR-Spektren von IV und V zeigen aufgrund der Chiralität der Moleküle das Vorliegen von Isomeren, deren Auftrennung weder destillativ noch gaschromatographisch gelang. Die Reinheit der Verbindungen wurden GC- und NMR-spektroskopisch überprüft. Die OCH_2 -Gruppe der Verbindungen VII, VIII zeigen mit der benachbarten Methylengruppe eine Kopplung von $^3J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 6.5 Hz. Die unterschiedliche chemische Verschiebung von $\text{O-CH}_A\text{H}_B$ verursacht das Auftreten von 2 Triplets in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die Aufspaltung des $\text{O-}^{13}\text{C}$ -Signals in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von VII und IX entspricht einer üblichen $^3J(\text{CF})$ -Kopplung. Diese Raum-Kopplung zeigt ebenso, wie das Auftreten der AB-Protonen und die starke Hochfeldverschiebung in den $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren von IV und V gegenüber VII und VIII, dass das Halogen-gebundene Siliciumatom von VII-X eine Wechselwirkung und somit partielle Koordination mit der OCH_2 -Gruppe eingeht.

Darstellung von I-III

0.05 mol des primären Amins in 50 ml n-Hexan wird mit 0.05 mol n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15%ig in n-Hexan) lithiiert. Anschliessend wird die Lösung mit 0.05 mol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiF}_2\text{R}$ (I, III, R = Me; II, R = F) in 50 ml THF versetzt und 2 h am Rückfluss erhitzt. I und II werden destillativ gereinigt.

I. $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{FNSi}_4$ (427.9); Ausb. 17 g (80%); Kp. $125^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 427 M^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ -0.27 CH, -0.06 NSiMe_3 , 0.06 SiMe_3 ($^5J(\text{HF})$ 1.5 Hz), 0.10 SiMe_3 ($^5J(\text{HF})$ 1 Hz), 0.37 FSiMe ($^3J(\text{HF})$ 7.8 Hz), 2.20, 2.24, 2.29 C_6Me_3 , 6.8 C_6H_2 ; $^{19}\text{F-NMR}$: δ 43.44; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -1.52 CSiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 6.33 Hz), 1.17 CSiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 7.43 Hz), 3.64 SiF ($J(\text{SiF})$ 278.54), 6.94 NSiMe_3 . Gef.: C, 55.83; H, 9.53. Ber. C, 56.14; H, 9.89%.

II. $\text{C}_{16}\text{H}_{43}\text{F}_2\text{NSi}_5$ (427.9); Ausb. 14 g (66%); Kp. $97^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 427 M^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.12 SiMe_2 ($^5J(\text{HF})$ 0.65 Hz), 0.28 SiMe_3 ($^5J(\text{HF})$ 0.5 Hz), 0.92 CMe_3 ; $^{19}\text{F-NMR}$: δ 46.2 ($^3J(\text{HF})$ 7.0 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: δ -3.49 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}$ ($^4J(\text{CF})$ 1.1 Hz), 1.78 CSi_4 ($^2J(\text{CF})$ 9.5 Hz), 4.10 $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ ($^4J(\text{HF})$ 0.94 Hz), 17.53 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 25.8 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -35.19 SiF_2 ($J(\text{SiF})$ 267.0 Hz), -1.44 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 2.46 Hz), 11.2 SiMe_2 ($^3J(\text{SiF})$ 1.0 Hz).

III. $\text{C}_{17}\text{H}_{46}\text{FNSi}_5$ (423.9); Ausb. 11 g (53%); Kp. $110^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS (EI-Messung): 408 (27) $[\text{M} - \text{Me}]^+$, 366 (100) $[\text{M} - \text{CMe}_3]^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.11 SiMe_2 , 0.29 SiMe_3 , 0.40 FSiMe ($^3J(\text{HF})$ 6.4 Hz), 0.93 CMe_3 ; $^{19}\text{F-NMR}$: δ 45.97; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -2.23 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 3.46 Hz), 1.06 SiF ($J(\text{SiF})$ 287.27 Hz), 10.08 SiMe_2 .

Darstellung von IV-X

0.05 mol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$, 0.2 mol Li (bei geringerer Menge Li verschlechtern sich die Ausbeuten) und 0.05 mol des Halogensilans werden in 100 ml n-Hexan bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von ca. 5 ml THF setzt eine exotherme Reaktion ein. Die Reaktionsmischung wird bis zur beendeten Umsetzung (2-5 h) im Eisbad gekühlt. IV-X werden destillativ gereinigt.

IV. $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{FNSi}_5$ (381.9); Ausb. 3 g (18%); Kp. $71^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: m/z 381 M^+ ; $^1\text{H-NMR}$: δ -0.35 CH, 0.17 $(\text{SiMe}_3)_2$, 0.23 SiMe_3 ($^5J(\text{HF})$ 0.8 Hz), 0.25 SiMe_3 ($^5J(\text{HF})$ 1 Hz), 0.39 FSiMe ($^3J(\text{HF})$ 7.3 Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 40.2, 46.4;

- $^{13}\text{C-NMR}$: δ 3.19 SiMe_3 ($^4J(\text{CF})$ 0.6 Hz), 3.33 SiMe_3 ($^4J(\text{CF})$ 0.9 Hz), 4.02 SiMe_3 ($^4J(\text{CF})$ 2.0 Hz), 5.21 SiMe_3 ($^4J(\text{CF})$ 1.9 Hz), 6.81 FSiC ($^2J(\text{CF})$ 19.65 Hz), 9.12 FSiC ($^2J(\text{CF})$ 18.4 Hz), 25.70 CH ($^2J(\text{CF})$ 1.7 Hz), 29.85 CH ($^2J(\text{CF})$ 3.2 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -0.63 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 1.77 Hz), -0.02 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 2.4 Hz), 2.12 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 3.44 Hz), 3.72 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 3.85 Hz), 6.27 SiF ($J(\text{SiF})$ 275.3 Hz). V. $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{ClNSi}_5$ (398.4); Ausb. 2 g (10%); Kp. $93^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 397$ M^+ ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.08 CH , 0.20, 0.22 SiMe_3 , 0.32 $(\text{SiMe}_3)_2$ 0.64, 0.65 ClSiMe ; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 3.48, 3.52 SiMe_3 , 6.01 $(\text{SiMe}_3)_2$, 10.64 ClSiC , 10.93 ClSiC .
- VI. $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{F}_4\text{Si}_4$ (376.8); Ausb. 9 g (48%); Kp. $70^\circ\text{C}/0.01$ mbar, MS: $m/z = 361$ $[M - \text{Me}]^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.3 SiMe_3 ($^5J(\text{HF})$ 0.7 Hz), 1.0–1.2 CHMe_2 ; $^{19}\text{F-NMR}$: δ 35.6; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 4.38 SiMe_3 ($^4J(\text{CF})$ 1.5 Hz), 5.64 CSi_4 ($^2J(\text{CF})$ 19.5 Hz); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -5.46 SiF_2 ($J(\text{SiF})$ 311.3 Hz, $^3J(\text{F}_2\text{SiCSiF}_2)$ 6.3 Hz), -0.56 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 3.4 Hz).
- VII. $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{FNOSi}_5$ (452.0); Ausb. 13 g (56%); Kp. $99^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 451$ M^+ ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.09, 0.18 SiMe_3 , 0.22 $(\text{SiMe}_3)_2$ ($^5J(\text{HF})$ 1.2 Hz), 0.26 FSiMe ($^3J(\text{HF})$ 1.1 Hz), [1.7 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2.3 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 3.7 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 6.6 $\text{C}=\text{CH}$] ($^3J(\text{HH})$ 6.5–8 Hz); $^{19}\text{F-NMR}$: δ 41.03; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 1.65 FSiC ($^2J(\text{CF})$ 25.78 Hz), 0.35, 1.81 SiMe_3 , 4.02 $(\text{SiMe}_3)_2$ ($^4J(\text{CF})$ 2.02 Hz), 32.1 $(\text{CH}_2)_2$, 61.97 OCH_2 ($J(\text{CF})$ 0.5 Hz), 140.9 $\text{Si}_2\text{C}=\text{}$, 156.86 $\text{Si}_2\text{C}=\text{CH}$; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -30.51 SiF ($J(\text{SiF})$ 268.0 Hz), -9.17 SiMe_3 -2.16 SiMe_3 , 3.57 $(\text{SiMe}_3)_2$ ($^3J(\text{SiF})$ 3.8 Hz). Gef.: C, 48.06; H, 9.87; N, 3.27. Ber.: C, 47.83; H, 10.26; N, 3.10%.
- VIII. $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{ClNOSi}_5$ (468.5); Ausb. 17 g (74%); Kp. $117^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 467$ M^+ ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.08, 0.17 SiMe_3 , 0.26 $(\text{SiMe}_3)_2$, 0.51 ClSiMe , [1.7, 2.3, 3.8 CH_2 , 6.7 $\text{C}=\text{CH}$] ($^3J(\text{HH})$ 6.5–8 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: δ 0.36, 1.82 SiMe_3 , 4.69 $(\text{SiMe}_3)_2$, 4.93 ClSiMe , 31.77, 32.06 CH_2 , 62.67 OCH_2 , 140.99 $\text{Si}_2\text{C}=\text{C}$, 156.67 $\text{Si}_2\text{C}=\text{CH}$; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -15.58 SiCl , -9.15, -2.13 SiMe_3 , 4.37 $(\text{SiMe}_3)_2$.
- IX. $\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{FOSi}_3$ (390.8). Ausb. 8 g (40%); Kp. $122^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 390$ M^+ ; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.08, 0.17 SiMe_3 , 1.08 CMe_3 ($^4J(\text{HF})$ 1.1 Hz), 1.8 CH_2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2.3 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 3.92 CH_2O , 6.68 $=\text{CH}$; $^{19}\text{F-NMR}$: δ -1.0; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 0.38, 1.83 SiMe_3 , 20.24 CMe_3 , 26.95 CMe_3 , 32.03, 32.58 CH_2 , 63.8 CH_2O ($J(\text{CF})$ 3.0 Hz), 140.87 $\text{Si}_2\text{C}=\text{CH}$, 156.94 $\text{Si}_2\text{C}=\text{CH}$; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -10.78 SiF ($J(\text{SiF})$ 316.83 Hz), -9.22, -2.18 SiMe_3 .
- X. $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{FOSi}_3$ (514.9); Ausb. 13 g (52%); Kp. $173^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS (EI-Messung): 499(5) $[M - \text{Me}]^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.08, 0.16 SiMe_3 , 0.9–2.2 $(\text{CH}_2)_2$, 2.2 $4\text{-MeC}_6\text{H}_2$, 2.38 $2.6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2$, 3.78 CH_2 , 6.65 $\text{C}=\text{CH}$, 6.83 C_6H_2 ; $^{19}\text{F-NMR}$: δ 37.4; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 0.33, 1.79 SiMe_3 , 21.08, 23.07, 23.12 $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 32.17, 32.23, 62.83 CH_2 , 140.17 $\text{Si}_2\text{C}=\text{CH}$, 156.83 $\text{Si}_2\text{C}=\text{CH}$; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -18.3 SiF , -9.23, -2.17 SiMe_3 .

Darstellung von XI und XII

XI. Eine gerührte Lösung von 0.02 mol III in 100 ml n-Hexan wird bei 0°C mit 0.04 mol n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15%ig in n-Hexan) versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird kurz zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsablauf wird gaschromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und XI destillativ gereinigt. $\text{C}_{20}\text{H}_{51}\text{NSi}_5$ (446.1); Ausb. 7 g (82%); Kp. $112^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 445$ M^+ ; $^1\text{H-NMR}$: 0.17, 0.22 SiMe_3 , 0.93 CMe_3 , 0.1–1.6 SiMe , $\text{SiMe}_2\text{C}_4\text{H}_9$; $^{29}\text{Si-NMR}$: -4.61, -4.45, 1.75, 2.26, 8.09.

XII. 0.02 mol I in 50 ml THF werden mit 0.02 mol MeLi (5%ig in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$)

versetzt. Nach beendeter CH_4 -Abspaltung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, die Lösungsmittel werden i. Vak. abgetrennt, und XII durch Destillation gereinigt. $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{NSi}_4$ (407.9); Ausb. 6 g (75%); Kp. $119^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS: $m/z = 407 M^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ -0.6 CH; -0.06 , 0.04 , 0.06 SiMe_3 , 0.4 SiMe, 2.06 , 2.12 $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2$, 2.14 – 2.08 SiCH_AH_B (überlagerte Multipletts), 6.6 , 6.7 C_6H_2 ; $^{13}\text{C-NMR}$: δ 2.1 CH, 2.94 , 3.24 , 3.42 SiMe_3 , 4.04 SiMe, 20.42 , 20.77 , 23.6 $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_2$, SiCH_2 , 126.5 , 128.9 , 130.1 , 130.5 , 136.4 , 147.4 , C_6H_2 ; $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -1.57 , -0.71 SiMe_3 , 4.68 SiMe_3 , 23.17 SiMe. Gef.: C, 58.71; H, 9.91. Ber.: C, 58.89; H, 10.13%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 A.H. Cowley und R.A. Kemp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11 (1981) 591.
- 2 S. Pohlmann und U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 510 (1984) 169.
- 3 U. Klingebiel und L. Skoda, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 510 (1984) 175.
- 4 N. Wiberg und G. Wasner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1027.
- 5 U. Klingebiel und A. Meller, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 307.
- 6 C. Eaborn, D.A.R. Happer, S.P. Hopper und K.D. Safa, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) C9.
- 7 C. Eaborn, D.A.R. Happer, K.D. Safa und D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) C50.
- 8 C. Eaborn, D.A.R. Happer, P.B. Hitchcock, S.P. Hopper, K.D. Safa, S.S. Washburne und R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 309.
- 9 N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 141.
- 10 D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem., Library*, 2 (1976) 13.
- 11 R. Appel, F. Knoll und J. Ruppert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 771.
- 12 M.J. Fink, D.J. DeYoung und R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1070.
- 13 P. Paetzhold, DFG-Symposium und Euchem Conference, Burghausen 1984.
- 14 A.H. Cowley, J.E. Kilduft, N.C. Norman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4845.