

Erzeugung von und Olefinierung mit α -S-, -Se-, -Si- und -Sn-perheterosubstituierten (Trimethylsilyl)methylithium-Verbindungen^{1,2)}

Bengt-Thomas Gröbel und Dieter Seebach*

Institut für Organische Chemie, Fachbereich 14 Chemie, der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 21. Mai 1976

Mit der *Peterson*-Olefinierungsreaktion der Gl. (1) werden aus den α -Silyllithium-Verbindungen **4**, **7b**, **9**, **10**, **15** und **18** Ketendithio- **5** bzw. Ketendiselenoacetale **8**, Trimethylsilyl- **11**, 1,1-Bis(trimethylsilyl)- **12**, 1-Alkylthio- und 1-Arylthio-1-silyl- **16**, sowie 1-Alkylthio- und 1-Arylthio-1-stannylolefine **19** hergestellt. Für die Olefinierungsreagentien **7b**, **9**, **10**, **15** und **18** werden neue oder verbesserte, ergiebige Erzeugungsmethoden beschrieben. Die Grenzen der Anwendbarkeit der Olefinierungsreaktionen werden diskutiert.

Generation of and Olefination with α -S-, -Se-, -Si-, and -Sn-perheterosubstituted (Trimethylsilyl)methylithium Derivatives^{1,2)}

The *Peterson*-olefination reaction of equation (1) is used to prepare ketenedithio- **5**, ketendiseleno acetals **8**, trimethylsilyl- **11**, 1,1-bis(trimethylsilyl)- **12**, 1-alkylthio- and 1-arylthio-1-silyl- **16**, as well as 1-alkylthio- and 1-arylthio-1-stannyl olefins **19** from the α -silyllithium compounds **4**, **7b**, **9**, **10**, **15**, and **18**, respectively. New or improved productive methods of generation of these olefinating reagents are described. The scope and limitations of the present olefinations are discussed.

Die *Peterson*-Olefinierung [Gl. (1)]³⁾ gewinnt in letzter Zeit zunehmend an Bedeutung als Alternative zur *Wittig*-Reaktion und deren Varianten.

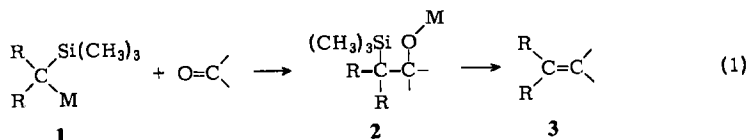
Mit der Synthese von α,β -ungesättigten Phosphinen³⁾ und Phosphorsäureestern^{4a)}, Vinylsulfiden^{3, 4a, b)}, Vinylsulfoxiden^{4c)}, α,β -ungesättigten Iminen^{4d)} und Hydrazonen^{4d)}, α,β -ungesättigten Carbonsäuren^{4e)}, Carbonsäureestern^{4f)} und Nitrilen^{4g)} und von Alkenen^{4h)} hat sie in letzter Zeit schon eindrucksvolle Beweise ihrer Leistungsfähigkeit erbracht.

¹⁾ Diese Veröffentlichung enthält Teile der Dissertation von B.-Th. Gröbel, Univ. Gießen 1974.

²⁾ Zum Teil vorläufig publiziert: B.-Th. Gröbel und D. Seebach, *Angew. Chem.* **86**, 102 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 83 (1974).

³⁾ D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **33**, 780 (1968).

⁴⁾ ^{4a)} F. A. Carey und A. S. Court, *J. Org. Chem.* **37**, 939 (1972). — ^{4b)} T. Taguchi, H. Okamura und H. Takei, *Chem. Lett.* **1975**, 853. — ^{4c)} F. A. Carey und O. Hernandez, *J. Org. Chem.* **38**, 2670 (1973). — ^{4d)} E. J. Corey, D. Enders und M. G. Bock, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 7. — ^{4e)} P. A. Grieco, C. L. J. Wang und S. D. Burke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 537. — ^{4f)} K. Shimoi, H. T. Taguchi, K. Oshima, H. Yamamoto und H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1620 (1974); H. T. Taguchi, K. Shimoi, H. Yamamoto und H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2529 (1974); S. L. Hartzell, D. F. Sullivan und M. W. Rathke, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1405; P. F. Hudrik, D. Peterson und D. Chou, *Synth. Commun.* **5**, 359 (1975). — ^{4g)} J. Ojima, M. Kumagai und Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4005. — ^{4h)} T. H. Chan, E. Chang und E. Vinokur, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1137; T. H. Chan und E. Chang, *J. Org. Chem.* **39**, 3264 (1974).

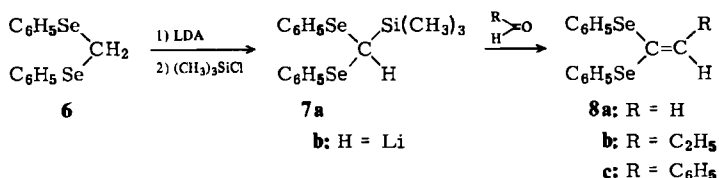
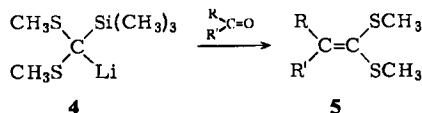


Ihr Vorteil ist die einfache Durchführbarkeit: das neben dem Produkt anfallende Silanol bereitet keine Trennschwierigkeiten bei der Aufarbeitung. Nachteilig ist dagegen die häufig schwierige Erzeugung der Metallverbindung **1** und die geringere Selektivität im Vergleich mit den phosphorhaltigen Olefinierungsreagentien. Wir glauben daher, daß die Hauptbedeutung der *Peterson*-Olefinierung auf der Synthese von Olefinsystemen liegt, die mit der *Wittig*-Reaktion nicht oder nur schwierig darstellbar sind. In früheren Arbeiten haben wir dies am Beispiel der Ketenthioacetale^{5, 6)} gezeigt.

Wir beschreiben hier die Herstellung weiterer Ketenthioacetale und anderer heterosubstituierter (SR, SeR, SiR₃, SnR₃) Olefine nach diesem Verfahren, während nachfolgende Arbeiten einige synthetische Anwendungen enthalten werden^{5b)}.

A. Ketendithio- und -diselenoacetale

Über die Herstellung⁵⁾ und einige Umwandlungen^{7, 8)} von Ketendithioacetalen **5** haben wir bereits berichtet. Wir wollen hier Beispiele für die Synthese von Alkyl- (R = Alkyl, R' = Alkyl oder H) und Arylketendithioacetalen (R = Aryl, R' = Alkyl oder H) **5** nachtragen, deren Solvolyse zu Thioestern wir kürzlich beschrieben haben⁸⁾ (s. Tab. 1).



Im Gegensatz zu den problemlos darstellbaren Ketendithioacetalen ist die Synthese der Selenanaloge **8** mit mannigfachen Schwierigkeiten verbunden. So ist beispielsweise die Reinigung des Bis(phenylseleno)(trimethylsilyl)methans (**7a**) sehr schwierig, und es

⁵⁾ ^{5a)} D. Seebach, B.-Th. Gröbel, A. K. Beck, M. Braun und K. H. Geiß, *Angew. Chem.* **84**, 476 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 443 (1972); D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, *Chem. Ber.* **106**, 2277 (1973). – ^{5b)} Siehe auch B.-Th. Gröbel und D. Seebach, *Chem. Ber.* **110**, 867 (1977), nachstehend.

⁶⁾ Unabhängig wurde die Darstellung von Ketenthioacetalen durch *Peterson*-Olefinierung von P. F. Jones und M. F. Lappert (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 526), P. F. Jones, M. F. Lappert und A. C. Szary (*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2272), sowie von F. A. Carey und A. S. Court (*J. Org. Chem.* **37**, 1926 (1972)) beschrieben.

⁷⁾ D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, *Angew. Chem.* **85**, 42 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 69 (1973); D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3171.

⁸⁾ D. Seebach und R. Bürstinghaus, *Synthesis* **1975**, 461; B.-Th. Gröbel, R. Bürstinghaus und D. Seebach, ebenda **1976**, 121.

Tab. 1. Ausbeuten und physikalische Daten der Ketendithioacetale 5

Nr.	R	R'	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr] oder Schmp. [°C]
5a	n-C ₅ H ₁₁	H	82	52 – 54/0.2
b	n-C ₆ H ₁₃	H	84	65 – 67/0.2
c	–[CH ₂] ₄ –CH(CH ₃)–		54 ^{a)}	71 – 72/0.33
d	RR'C = ≙ 3-Cholestanyliden		58 ^{a)}	120 – 120.5
e	C ₆ H ₅	H	85	91 – 92/0.11 ^{b)}
f	C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂ (3,4)	H	88	124 – 127/0.03
g	C ₆ H ₅	CH ₃	57	104 – 106/0.35 ^{c)}

^{a)} Bei der Umsetzung von 4 mit Norcampher, Cyclopentanon, Fenchon und Campher sinkt die Ausbeute von 30% auf 0%.

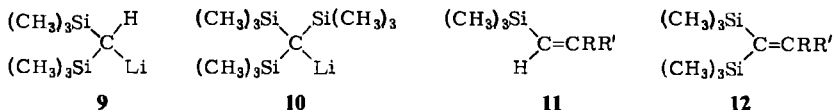
^{b)} Lit. ⁹⁾; Sdp. 94 – 96/0.25.

^{c)} Lit. ⁹⁾; Sdp. 97 – 99/0.25.

empfeht sich, die Reaktionsfolge 6 → 7a → 7b *in situ*, d. h. ohne Isolierung von 7a durchzuführen. Als Carbonylverbindungen lassen sich so enolisierbare (z. B. Propanal) und nicht enolisierbare Aldehyde (Benzaldehyd, Formaldehyd) in Ausbeuten von über 70% olefinieren. Es gelingt jedoch nur, das feste Ketendiselenoacetal 8c analysenrein zu isolieren, während wir die flüssigen Produkte 8a und 8b nur soweit gereinigt haben, daß sie in Folge-reaktionen eingesetzt werden können.

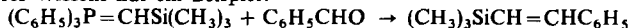
B. Vinylsilane und 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethylene

Trimethylsilylsubstituierte Olefine wie Vinylsilane und 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethylene lassen sich nur schwer unter C–C-Verknüpfung darstellen, die Wittig-Reaktion ist hierzu nur in Sonderfällen anwendbar¹⁰⁾. Setzt man dagegen die Li-Reagentien 9 und 10 in ca. 0.5 M Lösung in THF mit geeigneten Carbonylverbindungen um, so erhält man die Vinylsilane 11 und 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethylene 12. Als Carbonylverbindungen kommen bei diesen Olefinierungen Aldehyde und nicht enolisierbare Ketone wie Benzophenon in Frage. Die enorme sterische Abschirmung des nucleophilen Zentrums dieser Li-Reagentien hat zur Folge, daß die Abstraktion eines α-H-Atoms bei enolisierbaren Ketonen zur ausschließlichen oder – wie bei enolisierbaren Aldehyden – zur überwiegenden Reaktion wird. So sind die Olefine 11 und 12 mit R = H und R' = n-Alkyl nur in schlechter Ausbeute herstellbar.



⁹⁾ G. A. Russel und L. Ochrymowicz, J. Org. Chem. 35, 764 (1970).

¹⁰⁾ Z. B. AlkCOSiR₃ + R'₃P=CHR'' (nur bei Alkylsilylketonen): A. G. Brook und S. A. Fieldhouse, J. Organomet. Chem. 10, 235 (1967); für die Wittig-Reaktion mit einem silylierten Phosphoran gibt es unseres Wissens nur ein Beispiel:



[H. Schmidbauer und W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); H. Schmidbauer und H. Stühler, Angew. Chem. 85, 345 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 321 (1973)].

Die Li-Reagentien **9** und **10** erhält man aus den entsprechenden C–H-Verbindungen durch Metallierung mit Alkylolithium: **9** durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)methan mit *tert*-Butyllithium in THF/HMPTA unterhalb -40°C , **10** aus Tris(trimethylsilyl)methan unter den gleichen Bedingungen oder durch Umsetzung mit Methylolithium in THF^{11, 12}).

Die erhaltenen Olefine sind mit Ausbeuten und physikalischen Daten in Tab. 2 zusammengestellt (spektroskopische Daten s. Tab. 5).

Im Falle der bereits bekannten Verbindungen, z. B. **11 c**, **12 a**, **b**, **e**, beweist ein Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen mehrstufigen Synthesen die Einfachheit des vorliegenden Verfahrens.

Tab. 2. Ausbeuten und physikalische Daten der Olefine **11** und **12**

Nr.	R	R'	Ausb. [%]	Sdp. [$^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$]	n_{D}^{20}
11 a	H	H	45 ^{a)}	–	–
b	H	n-C ₃ H ₇	25 ^{a)}	–	–
c	H	C ₆ H ₅	70	110/12 ^{b)}	1.5230 ^{b)}
d	H	CH=CHC ₆ H ₅	37	85/0.45	–
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	65	115/0.25	1.5739
12 a	H	H	70	156.5/760 ^{c)}	1.4370 ^{c)}
b	H	CH ₃	22	33–36/13 ^{d)}	1.4525 ^{d)}
c	H	n-C ₃ H ₇	43 ^{a)}	80/15	1.4539
d	H	C(CH ₃) ₃	80 ^{a)}	–	–
e	H	C ₆ H ₅	71	113/7 ^{e)}	1.5178 ^{e)}
f	H	CH=CHC ₆ H ₅	50	100/0.02	1.5674

a) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ausb.

b) Lit. ^{13a)}: Sdp. 97/12, n_{D}^{20} 1.5214; Lit. ^{13b)}: Sdp. 98/10.5, n_{D}^{20} 1.5270.

c) Lit. ¹⁴⁾: Sdp. 149/720, n_{D}^{20} 1.4362.

d) Lit. ¹⁵⁾: Sdp. 172/748, n_{D}^{20} 1.4518.

e) Lit. ¹⁵⁾: Sdp. 146/66, n_{D}^{20} 1.5020.

C. α -Silylierte Vinylsulfide

Der formale Ersatz einer Trimethylsilylgruppe in **10** durch RS führt zu den Olefinierungsreagentien **15 a**, **b**. Experimentell erhält man die Li-Verbindungen nach Gl. (2).

Die schwefelhaltigen Li-Reagentien **15** sind nucleophiler als die Silylverbindungen **9** und **10**. So lassen sich, wie aus Tab. 3 ersichtlich, auch enolisierbare Aldehyde in guter Ausbeute zu den silylierten Vinylsulfiden **16** olefinieren, während bei enolisierbaren Keto-

¹¹⁾ M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes und D. R. M. Walton, J. Organomet. Chem. 24, 529 (1970).

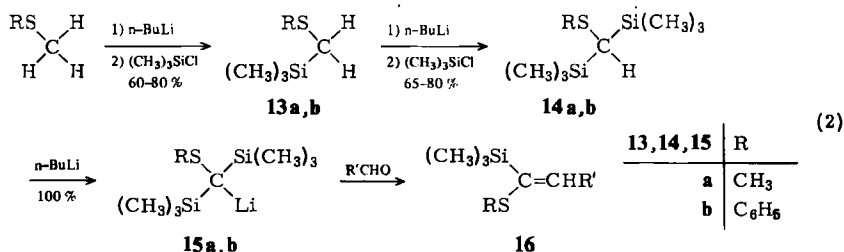
¹²⁾ H. Sakurai et al. beschreiben eine neuartige Erzeugung von α -Silylalkali-Verbindungen durch Silylgruppenabspaltung mit Alkoholat. Mit so dargestelltem **9** (Na statt Li) und **10** konnten sie z. B. *tert*-Butylphenylketon olefinieren: H. Sakurai, K. J. Nishiwaki und M. Kira, Tetrahedron Lett. 1973, 4193.

¹³⁾ ^{13a)} V. F. Mironov und V. V. Nepomnina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk 1960, 1419 [C. A. 55, 358 d (1961)]. – ^{13b)} L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, D. E. Buck, T. S. Bye, F. J. Evans und F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 76, 1613 (1954).



¹⁴⁾ C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths, London 1960, und dort zit. Lit.

¹⁵⁾ L. L. Shchukovskaya, A. D. Petrov und Y. P. Egorov, Zh. Obshch. Khim. 26, 3388 (1956) [C. A. 51, 9474h (1957)].

nen wieder quantitativ Enolatisierung eintritt. In Tab. 3 sind die Ausbeuten und physikalischen Daten zusammengestellt (spektroskopische Daten s. Tab. 5).

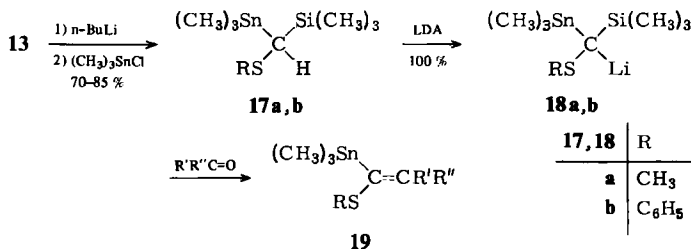


Tab. 3. Ausbeuten und physikalische Daten der silylierten Vinylsulfide 16

Nr.	R	R'	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr]	n_D^{20}
16 a	CH ₃	H	79	65/31	1.4744
b	CH ₃	CH ₃	53	66–68/15	1.4819
c	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	71	105–108/3	1.4792
d	C ₆ H ₅	H	84	90/2	1.5385
e	C ₆ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	70	114/0.75	1.5313
f	C ₆ H ₅	CH(C ₂ H ₅) ₂	80	87–95/0.15	1.5321
g	C ₆ H ₅		85	105–125/0.18	1.5592
h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	76	137/0.75, Schmp. ≈ 20°C	1.6026
i	C ₆ H ₅		74	157–161/0.1	–

D. Stannylierte Vinylsulfide

Ersetzt man in 15 eine der beiden Silylgruppen durch eine Trimethylstannylgruppe, so liegen die schon fast exotisch zu nennenden Li-Reagentien 18 vor, Methane, die durch drei verschiedene Metalle und ein Nichtmetall substituiert sind; man erhält sie leicht durch Metallierung von 17 mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF/HMPTA. 18 ist eines der wenigen bisher bekannten Beispiele für α -Sn-substituierte Alkylolithium-Verbindungen¹⁶⁾.



¹⁶⁾ ^{16a)} D. Seyferth, F. M. Armbrecht jr. und E. M. Hanson, J. Organomet. Chem. 10, P25 (1967); D. Seyferth, F. M. Armbrecht jr., R. L. Lambert jr. und W. Tronisch, ebenda 44, 299 (1972). – ^{16b)} D. Seebach, B.-Th. Gröbel und J. Willert, unveröffentl. Versuche 1973–75; D. Seebach und R. Bürstinghaus, Angew. Chem. 87, 37 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 57 (1975); R. Bürstinghaus und D. Seebach, Chem. Ber. 110, 841 (1977), vorstehend. – ^{16c)} D. S. Matteson, Synthesis 1975, 147, und dort zit. Lit.

Die Olefinierungseigenschaften von **18** entsprechen denen von **15**, d. h. enolisierbare Aldehyde lassen sich in guten Ausbeuten (s. Tab. 4) zu **19** olefinieren, enolisierbare Ketone nicht. In Tab. 4 sind die Ausbeuten und physikalischen Daten der stannylierten Vinylsulfide zusammengestellt (spektroskopische Daten s. Tab. 5).

Tab. 4. Ausbeuten und physikalische Daten der stannylierten Vinylsulfide **19**

Nr.	R	R'	R''	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr]	n_D^{20}
19a	CH ₃	H	H	33	85/10	1.5203
b	CH ₃	H	C ₆ H ₅	60	100/0.6	1.6021
c	C ₆ H ₅	H	H	71	79/0.35	1.5788
d	C ₆ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	81	79/0.007	1.5512
e	C ₆ H ₅	H	n-C ₅ H ₁₁	74	111/0.03	—
f	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	82	147/0.7	1.6255
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	60	180/0.01	—
					Schmp. 72.8 — 73.4 °C	

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Se 158/10) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Für die Durchführung einiger Versuche danken wir den Herren *A. K. Beck*, *R. Bürstinghaus*, *M. Röhm* und *R. Schlecker*. Frau *E. Sauerwein*, Frau *B. Reins-hagen*, Herrn *W. Kreiling* und Herrn *A. Schöнке* danken wir für die Aufnahme von Spektren und die Ausführung der Elementaranalysen. Für die Gewährung eines Stipendiums dankt *B.-Th. Gröbel* der *Studienstiftung des Deutschen Volkes*.

Experimenteller Teil

Über die Techniken zu Arbeiten mit lithiumorganischen Reagentien und die Geräte siehe Lit.¹⁷⁾. Alle NMR-Spektren wurden mit TMS als innerem Standard [*nach* der Messung bei (CH₃)₃Si- und (CH₃)₃Sn-Verbindungen zugeben !] in CCl₄ aufgenommen.

1. Allgemeine Aufarbeitungsvorschrift (AAV)

Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Scheidetrichter gegossen; die Wasser-Menge (und die Größe des Scheidetrichters) ist dabei so zu bemessen, daß sie ca. 5 mal größer ist als die zur Durchführung der Reaktion verwandte Lösungsmittelmenge. Danach wird 2 mal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen werden 5 mal mit Wasser gewaschen und anschließend über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet (bei einer schlechten Phasentrennung wird die wäßr. Phase jeweils mit NaCl gesättigt). Wurde bei der Reaktion HMPTA verwendet, so wird nach der Hydrolyse 3 mal mit Pentan extrahiert und zusätzlich noch einmal das erste Waschwasser. Ansonsten wird der Ansatz in gleicher Weise aufgearbeitet.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionen mit schwefel- und selenhaltigen Verbindungen geht man analog vor. Die vereinigten Pentanphasen werden jedoch nach dem ersten Waschvorgang einmal mit 7 proz. KOH-Lösung zum Entfernen eventueller SH- bzw. SeH-Verunreinigungen gewaschen. Zum Trocknen wird statt Na₂SO₄ K₂CO₃ verwandt.

2a) *Ketendithioacetale 5*: Die Reaktionsdurchführung ist bereits ausführlich beschrieben⁵⁾; Daten siehe Tab. 1 und 5.

¹⁷⁾ *D. Seebach* und *D. Enders*, *Chem. Ber.* **108**, 1293 (1975).

2b) Ketendiselenoacetal **8c**

Darstellung von Bis(phenylseleno)(trimethylsilyl)methan (7a): Zu 105 mmol einer wie üblich hergestellten LDA-Lösung gibt man bei -78°C 32.6 g (100 mmol) Bis(phenylseleno)methan¹⁸⁾. Nach ca. 15 min bildet sich ein farbloser Niederschlag, der auch bei längerem Rühren nicht in Lösung geht. Nach 1.5 h bei -78°C läßt man 13.3 ml (105 mmol) Chlortrimethylsilan zutropfen. Bei der Zugabe löst sich der Niederschlag auf; kurze Zeit später fällt LiCl aus. Man läßt 2 h bei -78°C und 15 h bei -20°C rühren und arbeitet dann auf (AAV). Das Rohprodukt wird destilliert. Ausb. 35.6 g (90%), Sdp. $147-150^{\circ}\text{C}/0.6$ Torr.

IR (Film): 3050, 2900, 1570, 1460, 1420, 1270, 1240, 1060, 1015, 990, 850, 730, 690 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.13$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 3.8 (s, 1H, CH), 7.7–8.1 ppm (m, 10H, arom. H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Se}_2\text{Si}$ (398.3) Ber. C 48.24 H 5.06 Gef. C 48.42 H 5.05

β,β -Bis(phenylseleno)styrol (8c): Zu 55 mmol einer wie üblich hergestellten LDA-Lösung gibt man bei -78°C 19.87 g (50 mmol) **7a**. Man läßt die Reaktionslösung aufwärmen und 1 h bei 0°C rühren; dabei nimmt die Lösung eine dunkelbraune Farbe an. Danach wird auf -78°C abgekühlt, mit 5.7 ml (55 mmol) Benzaldehyd versetzt und 4 h bei -78°C gerührt. Vor dem Aufarbeiten (AAV) läßt man die Reaktionsmischung noch 14 h bei 30°C stehen. Das Rohprodukt ist ein dunkelbraunes Öl (21.26 g). Es wird zur Reinigung auf 100 g Kieselgel gegeben und mit Pentan/25% Ether eluiert. Das danach erhaltene braune Öl kristallisiert durch und wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 14.9 g (75%); Schmp. $65.2-66.4^{\circ}\text{C}$. (Spektroskop. Daten und CH-Analyse s. Tab. 5.)

Zur Darstellung von **8c** kann man auch in einer „Eintopf“-Reaktion von Bis(phenylseleno)methan¹⁸⁾ ausgehen. Die Reaktionsdurchführung entspricht einer Kombination der beiden obigen Vorschriften.

3a) Vinylsilane **11**

Bis(trimethylsilyl)methylithium (9): Eine 0.5 M Lösung von Bis(trimethylsilyl)methan¹⁹⁾ in THF/HMPA (ca. 4:1) wird bei -78°C mit der äquivalenten Menge *tert*-BuLi versetzt. Es entsteht sofort eine intensiv orange-gelbe Farbe. Nach der Zugabe wird auf -40°C aufgewärmt. Nach 7.5 h ist die Metallierung beendet. In der orangebraunen Lösung hat sich **9** quantitativ gebildet.

Darstellungsbeispiel für 11

1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)ethylen (11e): Man läßt bei -78°C eine Lösung von 2.0 g (11 mmol) Benzophenon in 10 ml THF zu 10 mmol **9** tropfen. Bei der Zugabe vertieft sich die Farbe der Lösung nach schwarz. Man läßt die Reaktionslösung innerhalb von 14 h auf Raumtemp. aufwärmen, dabei hellt sich die Farbe wieder auf. Nach Aufarbeitung entsprechend AAV wird das Pentan im Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt destilliert. Ausb. 1.63 g (65%). (Physikalische Daten s. Tab. 2; spektroskop. Daten und CH-Analyse s. Tab. 5.)

Die Vinylsilane **11 a–d** werden entsprechend dargestellt.

3b) 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethylene (**12**)

Tris(trimethylsilyl)methylithium (10): Zu einer bei Raumtemp. gerührten 0.5 M Lösung von Tris(trimethylsilyl)methan¹⁹⁾ in THF wird die äquimolare Menge MeLi gegeben; nach 10 h nochmals ca. 20% Überschuß. Nach weiteren 12 h ist die Metallierung beendet. Während der Reaktion vertieft sich die zunächst gelbliche Farbe der Lösung über orangefarben nach tiefrotbraun. **10** kann man auch unter den gleichen Bedingungen erzeugen, wie oben für **9** beschrieben (Vorteile: kein Überschuß des Metallierungsmittels notwendig, kürzere Reaktionszeit).

¹⁸⁾ D. Seebach und N. Peleties, Chem. Ber. **105**, 54 (1972).

¹⁹⁾ R. L. Merker und M. J. Scott, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2243 (1963).

Darstellungsbeispiele für 12

1,1-Bis(trimethylsilyl)ethylen (12a): Zu einer Lösung von 10 mmol **10** werden bei Raumtemp. 1.5 g Paraformaldehyd (als Suspension in 10 ml THF) gegeben. Die Reaktion setzt plötzlich unter sehr starker Erwärmung ein. Dabei verschwindet die rotbraune Farbe von **10**. Die Reaktionsmischung wird noch ca. 1 h gerührt (Aufarbeitung nach AAV). Das Pentan wird abdestilliert und die zurückbleibende, fast farblose Flüssigkeit fraktioniert. Ausb. 1.20 g (70%). Physikalische Daten s. Tab. 2; spektroskopische Daten und CH-Analyse s. Tab. 5.)

Die Darstellung von **12a** ist charakteristisch für eine Olefinierung von Paraformaldehyd, der zuvor sorgsam über P_2O_5 , i. Vak. (2–3 Wochen) getrocknet werden muß.

β,β -Bis(trimethylsilyl)styrol (12e): Zu einer Lösung von 10 mmol **10** läßt man bei $-78^\circ C$ 1.5 g (ca. 14 mmol) Benzaldehyd tropfen. Die Reaktion ist exotherm, und die rotbraune Farbe von **10** hellt sich nach gelb auf. Innerhalb von 14 h wird die Lösung unter Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmt (Aufarbeitung s. AAV). Das Pentan wird im Rotavapor entfernt. Das Rohprodukt, eine gelbliche Flüssigkeit, wird fraktioniert. Ausb. 1.71 g (71%). (Physikalische Daten s. Tab. 2; spektroskopische Daten und CH-Analyse s. Tab. 5.)

Die Olefine **12b–d, f** werden entsprechend dargestellt.

4. Silylierte Vinylsulfide 16

(*Phenylthio*)(*trimethylsilyl*)methan (**13b**): Zu einer Lösung von 56 g (450 mmol) Thioanisol in 400 ml THF gibt man 52 g (300 mmol) Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) und läßt anschließend bei $-40^\circ C$ 280 ml einer 1.63 N n-BuLi-Lösung zutropfen; dabei tritt eine gelborange Farbe auf. Nach 1 h wird die Reaktionslösung innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach weiteren 2 h spritzt man sie portionsweise (mit einer 100-ml-Spritze) zu einer bei $-60^\circ C$ gerührten Lösung von 60 g Chlortrimethylsilan in ca. 100 ml THF; nach etwa der Hälfte der Zugabe fällt LiCl aus. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch innerhalb von 30 min auf Raumtemp. aufwärmen und rührt noch 14 h weiter (Aufarbeitung s. AAV). Das Pentan wird abdestilliert und das Rohprodukt fraktioniert. Ausb. an **13b**: 71.3 g (82%), Sdp. $83^\circ C/3$ Torr (Lit. ^{4a}) $159.5^\circ C/52$ Torr); n_D^{20} 1.5397 (Lit. ^{4a}) 1.5380).

(*Methylthio*)bis(*trimethylsilyl*)methan (**14a**)²⁰): Zu einer bei $-78^\circ C$ gerührten Lösung von 38.2 g (285 mmol) (*Methylthio*)(*trimethylsilyl*)methan (**13a**)²¹ in 300 ml THF läßt man 200 ml einer 1.6 N n-BuLi-Lösung (320 mmol) tropfen; dabei tritt eine gelbe Farbe auf. Nach 30 min wird das Kühlbad entfernt, und es wird noch ca. 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend gibt man die Lösung der Li-Verbindung bei $-40^\circ C$ zu 35 g (325 mmol) Chlortrimethylsilan. An der Eintropfstelle verschwindet sofort die gelbe Farbe; LiCl fällt aus. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt. Nach weiteren 12 h wird aufgearbeitet (s. AAV, es wird zum Extrahieren kein Pentan verwendet, sondern die Hexanmenge, in der das n-BuLi gelöst war). Das Hexan wird abdestilliert und das Rohprodukt fraktioniert. Ausb. an **14a**: 38.3 g (65%); Sdp. $106^\circ C/38$ Torr; n_D^{20} 1.4752.

IR (Film): 2950, 2910, 2900, 2860, 1420, 1250, 1060, 1005, 955, 850, 770, 680 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\delta = 0.10$ (s, 18 H, $(CH_3)_3Si$), 0.40 (s, 1 H, CH), 2.08 ppm (s, 3 H, CH_3S).

$C_8H_{22}SSi_2$ (206.5) Ber. C 46.53 H 10.74 Gef. C 47.11 H 10.86

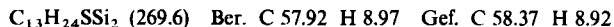
(*Phenylthio*)bis(*trimethylsilyl*)methan (**14b**): Zu einer Lösung von 37.4 g (194 mmol) **13b** in 200 ml THF läßt man bei $-10^\circ C$ die äquivalente Menge n-BuLi-Lösung tropfen (ca. 5% Überschuß). Die Lösung nimmt eine goldgelbe Farbe an. Nach 2 h bei ca. $-10^\circ C$ ist die Metallierung

²⁰) Dow Corning Corp. (Erf. G. E. LeGrow), US-Pat. 3 555 067 (13. Dez. 1968); [C. A. 74, P 142054 x (1971)].

²¹) D. J. Peterson, J. Org. Chem. 32, 1717 (1967).

beendet. Man gibt die Lösung der Li-Verbindung bei 0°C unter Rühren zu 26 g Chlortrimethylsilan in 50 ml THF. (Kurz nach Beginn der Zugabe beginnt LiCl auszufallen.) Anschließend wird 10 h bei Raumtemp. gerührt. (Aufarbeitung s. AAV.) Das Pentan wird im Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt destilliert. Ausb. 42.0 g (79%); Sdp. 88°C/0.16 Torr; n_D^{20} 1.5328.

IR (Film): 3070, 3050, 2950, 2900, 1590, 1480, 1440, 1260, 1250, 1085, 1025, 1000, 850, 770, 735, 685 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.10$ (s, 18 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 1.48 (s, 1 H, CH), 7.16 ppm (m, 5 H, arom. H).



(*Methylthio*)bis(trimethylsilyl)methylithium (**15a**): Bei -60°C versetzt man eine 0.5 M Lösung von **15a** in THF mit einem 5proz. Überschuß n-BuLi-Lösung. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung gelb. Anschließend wird das Kühlbad entfernt und noch ca. 3 h gerührt. **15a** liegt quantitativ in einer gelben Lösung vor.

(*Phenylthio*)bis(trimethylsilyl)methylithium (**15b**): Zu einer bei -78°C gerührten 0.5 M Lösung von **15b** in THF läßt man soviel n-BuLi-Lösung tropfen, daß ca. 5% Überschuß vorliegt. Bei der Zugabe nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an. Anschließend entfernt man das Kältebad, läßt auf Raumtemp. aufwärmen und rührt noch ca. 2 h. **15b** liegt quantitativ in einer gelben Lösung vor.

Darstellungsbeispiele für silylierte Vinylsulfide **16**

1-(*Methylthio*)-1-(trimethylsilyl)-1-octen (**16c**): Zu einer Lösung von 76 mmol **15a** läßt man bei -78°C 9.0 g (79 mmol) Heptanal tropfen. Bei der Zugabe verschwindet die gelbe Farbe von **15a**. Man läßt die Reaktionslösung innerhalb von 12 h auf Raumtemp. aufwärmen (Aufarbeitung s. AAV). Das Pentan wird im Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt destilliert. Ausb. 12.36 g (71%). Physikalische Daten s. Tab. 3; spektroskopische Daten und CH-Analyse s. Tab. 5.)

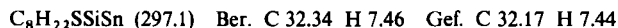
3-Ethyl-1-(*phenylthio*)-1-(trimethylsilyl)-1-penten (**16f**): Bei -78°C läßt man zu 50 mmol **15b** 5.5 g (55 mmol) 2-Ethylbutyraldehyd tropfen. Bei der Zugabe verschwindet die gelbe Farbe von **15b**. Nach 10 min wird das Kühlbad entfernt und nach ca. 1 h aufgearbeitet (s. AAV). Das Pentan wird im Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt fraktioniert. Ausb. 11 g (80%). (Physikalische Daten s. Tab. 3; spektroskopische Daten und CH-Analyse s. Tab. 5.)

Die Olefine **16a, b, d, e, g, h, i** werden entsprechend dargestellt; Daten s. Tab. 3 und 5.

5. Stannylierte Vinylsulfide **19**

(*Methylthio*)(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)methan (**17a**): Eine Lösung von 13.4 g (100 mmol) (*Methylthio*)(trimethylsilyl)methan (**13a**)²¹⁾ in 100 ml THF versetzt man bei -60°C mit 65 ml 1.6 N n-BuLi-Lösung. Innerhalb 1 h läßt man die Lösung auf Raumtemp. aufwärmen. Nach weiteren 2–3 h gibt man die inzwischen gelbe Lösung der Li-Verbindung zu 21.0 g Trimethylzinnchlorid (ca. 105 mmol) in 20 ml THF. Nach ca. 5 min beginnt LiCl auszufallen. 12 h später arbeitet man auf (s. AAV). Das Pentan wird im Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt fraktioniert. Ausb. an **17a**: 20.76 g (70%); Sdp. 98–102°C/12 Torr; n_D^{20} 1.5070.

IR (Film): 2950, 2910, 1430, 1415, 1255, 1245, 1185, 970, 950, 850, 830, 760, 710, 690, 520 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.08$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.18 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$)²²⁾, 1.06 (s, 1H, CH), 2.07 ppm (s, 3H, CH_3S).



(*Phenylthio*)(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)methan (**17b**): Man läßt in eine Lösung von 18.3 g (95 mmol) (*Phenylthio*)(trimethylsilyl)methan (**13b**) in 150 ml THF bei -10°C die äquivalente Menge n-BuLi-Lösung tropfen (ca. 5% Überschuß). Die Lösung nimmt eine goldgelbe Farbe an. Nach 2 h bei -10°C ist die Metallierung beendet, und man spritzt die Lösung des Li-Derivates

²²⁾ Das Signal der CH_3 -Protonen der $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe ist immer flankiert von zwei Dubletts, $J = 53$ Hz und $J = 55$ Hz, die durch die ^{117}Sn -H- bzw. die ^{119}Sn -H-Kopplung entstehen. Sie werden nicht mit angegeben, sind aber bei den Integrationen berücksichtigt.

Tab. 5. Elementaranalysen, ¹H-NMR- und IR-spektroskopische Daten der Olefine 5, 8, 11, 12, 16 und 19

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse) Elementaranalyse	NMR-Spektrum (in CCl ₄): δ-Werte in ppm ^a)	IR-Spektrum (Film): Hauptbanden in cm ⁻¹
5a 1,1-Bis(methylthio)-1-hepten	C ₉ H ₁₈ S ₂ (190.4) Ber. C 56.78 H 9.53 Gef. C 56.37 H 9.69	0.7–1.7 (m, 9 H, n-C ₄ H ₉), 2.20 (zwei um 2 Hz getrennte s, SCH ₃), 2.0–2.6 (m, allyl. H), 5.90 (t, 1 H, olef. H, J = 7 Hz)	2980, 2955, 2920, 2870, 2850, 1715, 1680, 1582, 1465, 1455, 1431, 1416, 1377, 1308, 1256, 1247, 1131, 1100, 1070, 955, 855, 838, 754, 727, 702, 625
5b 1,1-Bis(methylthio)-1-octen	C ₁₀ H ₂₀ S ₂ (204.4) Ber. C 58.76 H 9.86 Gef. C 58.99 H 10.08	0.6–1.6 (m, 11 H, n-C ₅ H ₁₁), 2.20 (zwei um 2 Hz getrennte s, SCH ₃), 2.0–2.5 (m, allyl. H), 5.85 (t, 1 H, olef. H, J = 7 Hz)	2960, 2930, 2910, 2870, 2855, 1680, 1583, 1468, 1458, 1435, 1420, 1380, 1310, 1290, 1135, 1070, 1050, 970, 955, 900, 865, 723
5c 1-[Bis(methylthio)methyl]en]-2-methylcyclohexan	C ₁₀ H ₁₈ S ₂ (202.4) Ber. C 59.35 H 8.97 Gef. C 59.07 H 8.88	1.05 (d, 3 H, 2-CH ₃ , J = 7 Hz), 1.3–2.2 (m, 3-, 4- und 5-H ₂), 2.20 (zwei um 2 Hz getrennte s, 6 H, SCH ₃), 3.05–3.95 (m, allyl. CH ₂ und CH)	2960, 2920, 2885, 2850, 1710, 1560, 1450, 1441, 1432, 1415, 1370, 1350, 1343, 1317, 1305, 1250, 1225, 1160, 1135, 1105, 1023, 990, 980, 967, 950, 930, 897, 888, 840, 802, 760, 704
5d 3-[Bis(methylthio)methyl]en]-cholestan	C ₃₀ H ₅₂ S ₂ (476.9) Ber. C 75.56 H 10.98 Gef. C 75.37 H 10.98	0.3–2.3 (m, H des Cholestanengerüstes außer C ² –C ³), 2.20 (s, SCH ₃), 2.8–3.4 (m, allyl. CH ₂)	(KJ): 2955, 2930, 2910, 2865, 2845, 2815, 1568, 1462, 1456, 1442, 1430, 1418, 1380, 1372, 1362, 1305, 1230, 1145, 1112, 1027, 993, 966, 948, 935, 888, 875
5e β,β-Bis(methylthio)styrol	C ₁₀ H ₁₂ S ₂ (196.3) Ber. C 61.18 H 6.16 Gef. C 61.07 H 6.05	2.25 (zwei um 2 Hz getrennte s, 6 H, SCH ₃), 6.7 (s, 1 H, olef. H), 7.0–7.65 (m, 5 H, aryl. H)	3090, 2975, 3050, 3015, 2980, 2915, 2840, 2815, 1597, 1577, 1556, 1487, 1440, 1430, 1412, 1308, 1270, 1071, 1027, 962, 920, 895, 815, 748, 688, 610, 589, 578, 516
5f 3,4-Dimethoxy-β,β-bis(methylthio)styrol	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ S ₂ (256.4) Ber. C 56.22 H 6.29 Gef. C 56.26 H 6.22	2.30 (s, 6 H, SCH ₃), 3.75 (s, 6 H, OCH ₃), 6.6–7.4 (m, 4 H, olef. H und aryl. H)	2990, 2950, 2910, 2830, 1670, 1595, 1582, 1555, 1505, 1460, 1435, 1412, 1262, 1231, 1151, 1135, 1022, 970, 950, 890, 799, 763, 650, 610, 578
5g α-Methyl-β,β-bis(methylthio)-styrol	C ₁₁ H ₁₄ S ₂ (210.4) Ber. C 62.46 H 6.85 Gef. C 62.80 H 6.71	2.05 (s, 3 H, α-CH ₃), 2.30 (s, 6 H, SCH ₃), 7.0 bis 7.3 (m, 5 H, aryl. H)	3075, 3050, 3020, 2980, 2920, 2840, 1682, 1595, 1575, 1487, 1440, 1415, 1365, 1310, 1073, 1025, 1010, 885, 772, 755, 695, 600, 590, 541

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse) Elementaranalyse	NMR-Spektrum (in CCl_4): δ -Werte in ppm ^{a)}	IR-Spektrum (Film): Hauptbanden in cm^{-1}
8a 1,1-Bis(phenylseleno)ethylen	b)	5.54 (s, 2H, olef. H), 7.00 – 7.25 (m, 10H, arom. H)	3070, 3050, 3010, 1595, 1580, 1475, 1440, 1070, 1020, 1000, 930, 860, 755, 750, 735, 690, 670, 610, 500, 470, 430
8b 1,1-Bis(phenylseleno)-1-buten	b)	0.98 (t, 3H, CH_3 , $J = 7$ Hz), 2.23 und 2.37 (2q, 2H, alkyl. H, $J = 7$ Hz), 6.23 (t, 1H, olef. H, $J = 7$ Hz), 7.00 – 7.25 (m, 10H, arom. H)	
8c β , β -Bis(phenylseleno)styrol	$C_{20}H_{16}Se_2$ (414.3) Ber. C 57.98 H 3.89 Gef. C 57.43 H 3.85	7.1 – 7.6 (m, olef. H und arom. H)	
11a (Trimethylsilyl)ethylen	e)	0.08 [s, 9H, $(CH_3)_3Si$], 5.22 – 6.50 (m, 3H, olef. H als ABC-System)	
11b 1-Trimethylsilyl-1-penten	e)	0.08 [s, $(CH_3)_3Si$], 0.15 [s, $(CH_3)_3Si$], 0.95 (t, CH_3 , $J = 7$ Hz), 1.5 (m, $2CH_2$, E und Z), 2.15 (m, allyl. CH_2 , E und Z), 5.33 – 6.45 (m, olef. H E und Z)	
11c β -(Trimethylsilyl)styrol	$C_{11}H_{16}Si$ (176.3) Ber. C 74.93 H 9.15 Gef. C 74.35 H 9.20	0.03 [s, $(CH_3)_3Si$ von Z], 0.17 [s, $(CH_3)_3Si$ von E], 5.79 (d, olef. H an C-1 von Z , $J = 15$ Hz), 6.37 (d, olef. H an C-1 von E , $J = 20$ Hz), 6.85 (d, olef. H an C-2 von E , $J = 20$ Hz), 7.27 (m, olef. H an C-2 von Z und arom. H). Das Integrationsverhältnis ist korrekt; $E:Z = 1.4:1$	3100, 3080, 3060, 3020, 2980, 2950, 2900, 1605, 1580, 1490, 1445, 1330, 1260, 1245, 1210, 1195, 1070, 1025, 985, 850, 750, 720, 690, 620, 485
11d 1-Phenyl-4-(trimethylsilyl)-1,3-butadien	$C_{13}H_{16}Si$ (202.4) Ber. C 77.18 H 8.97 Gef. C 77.05 H 9.03	0.15 [s, $(CH_3)_3Si$, bevorzugtes Isomeres], 0.25 [s, $(CH_3)_3Si$, weniger bevorzugtes Isomeres], 5.60 – 6.00 (m, 1H, olef. H), 6.40 – 7.40 (m, 8H, restl. olef. H und arom. H). Das Integrationsverhältnis ist korrekt; $E:Z = 1.4:1$	3080, 3060, 3020, 2950, 2890, 1680, 1625, 1600, 1580, 1560, 1490, 1445, 1300, 1255, 1245, 1185, 1115, 1070, 1000, 945, 850, 790, 765, 750, 725, 700, 620, 610, 605, 550, 500
11e 1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)ethylen	$C_{17}H_{20}Si$ (252.4) Ber. C 80.89 H 7.99 Gef. C 81.76 H 7.48	-0.12 [s, 9H, $(CH_3)_3Si$], 6.19 (s, 1H, olef. H), 7.15 (s, 10H, arom. H)	3080, 3060, 3020, 2950, 1660, 1580, 1560, 1485, 1440, 1330, 1315, 1275, 1245, 1070, 1030, 900, 855, 830, 760, 700, 600

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse) Elementaranalyse	NMR-Spektrum (in CCl ₄); δ-Werte in ppm ^{a)}	IR-Spektrum (Film); Hauptbanden in cm ⁻¹
12a 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethylen	e)	0.09 [s, 18 H, (CH ₃) ₃ Si], 6.25 (s, 2 H, olef. H)	2950, 2900, 1570, 1440, 1260, 1245,
12b 1,1-Bis(trimethylsilyl)- 1-propen	e)	0.05 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 0.17 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 1.9 (d, 3 H, CH ₃ , J = 7 Hz), 6.7 (q, 1 H, olef. H, J = 7 Hz)	1105, 1005, 890, 835, 760, 680, 640, 615, 495, 455
12c 1,1-Bis(trimethylsilyl)- 1-penten	C ₁₁ H ₂₆ Si ₂ (214.5) Ber. C 61.59 H 12.22 Gef. C 61.88 H 12.09	0.06 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 0.13 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 0.94 (t, 3 H, CH ₃ , J = 7 Hz), 1.45 (m, 2 H, CH ₂), 2.20 (m, 2 H, allyl. CH ₂), 6.53 (t, 1 H, olef. H, J = 7 Hz)	2950, 1565, 1250, 920, 905, 865, 835, 760, 680, 615
12d 3,3-Dimethyl-1,1-bis(trimethyl- silyl)-1-buten	e)	0.08 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 0.20 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 1.08 (s, 9 H, (CH ₃) ₃ C), 6.70 (s, 1 H, olef. H)	2950, 2900, 1550, 1480, 1440, 1250, 940, 905, 860, 835, 760, 695
12e β,β-Bis(trimethylsilyl)styrol	C ₁₄ H ₂₄ Si ₂ (248.5) Ber. C 67.66 H 9.73 Gef. C 67.82 H 9.78	0.08 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 0.16 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 7.12 (br. s, 5 H, arom. H), 7.69 (s, 1 H, olef. H)	3080, 3060, 3020, 2950, 2900, 1615, 1595, 1575, 1530, 1445, 1250, 965, 905, 860, 835, 760, 685, 460
12f 4-Phenyl-1,1-bis(trimethyl- silyl)-1,3-butadien	C ₁₆ H ₂₆ Si ₂ (274.5) Ber. C 70.01 H 9.55 Gef. C 69.67 H 9.62	0.15 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 0.27 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 6.42–6.70 (m, 1 H, J = 10 Hz, J = 14 Hz), 6.90–7.40 (m, 7 H, 2 olef. H und arom. H)	3060, 2960, 2920, 2900, 1570, 1550, 1435, 1420, 1395, 1300, 1250, 960, 945, 840, 750, 710, 690, 630
16a 1-Methylthio-1-(trimethyl- silyl)ethylen	C ₆ H ₁₄ SSi (146.3) Ber. C 49.25 H 9.64 Gef. C 48.93 H 9.69	0.15 und 0.22 [2s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si von Z bzw. E], 1.86 und 1.92 (2d, 3 H, CH ₃ von E bzw. Z, J = 7 Hz), 2.13 (br. s, 3 H, CH ₃ S), 5.65 und 6.26 (2q, 1 H, olef. H von E bzw. Z, J = 7 Hz); E : Z = 1 : 1.6	2960, 2920, 2850, 1590, 1435, 1365, 1300, 1250, 960, 890, 840, 750, 690, 625
16b 1-Methylthio-1-(trimethyl- silyl)-1-propen	C ₇ H ₁₆ SSi (160.4) Ber. C 52.43 H 10.06 Gef. C 51.96 H 10.08	0.15 und 0.20 [2s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si von Z bzw. E], 0.92 (m, 3 H, CH ₃ von E und Z), 1.33 (m, 8 H, CH ₂ von E und Z), 2.10 und 2.13 (2s, 3 H, CH ₃ S von E bzw. Z), 2.22 (m, 2 H, allyl. H von E und Z), 5.75 und 6.15 (2t, 1 H, olef. H von E bzw. Z, J = 7 Hz); E : Z = 1 : 1.3	2960, 2920, 2870, 2860, 1585, 1570, 1470, 1455, 1435, 1375, 1245, 910, 870, 835, 750, 690
16c 1-Methylthio-1-(trimethyl- silyl)-1-octen	C ₁₂ H ₂₆ SSi (230.5) Ber. C 62.53 H 11.37 Gef. C 62.51 H 11.29	0.20 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Si], 5.20 (s, 1 H, olef. H trans zu Silyl), 5.44 (s, 1 H, olef. H cis zu Silyl), 7.30 (m, 5 H, arom. H)	3070, 3060, 2960, 2900, 1580, 1570, 1475, 1440, 1390, 1250, 1085, 1065, 1025, 850, 740, 690, 630
16d 1-Phenylthio-1-(trimethyl- silyl)ethylen	C ₁₁ H ₁₆ SSi (208.4) Ber. C 63.40 H 7.74 Gef. C 63.27 H 7.59		

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse) Elementaranalyse	NMR-Spektrum (in CCl ₄); δ-Werte in ppm ^{a)}	IR-Spektrum (Film); Hauptbanden in cm ⁻¹
16e 1-Phenylthio-1-(trimethylsilyl)-1-hepten	C ₁₆ H ₂₆ SSi (278.5) Ber. C 69.00 H 9.41 Gef. C 69.80 H 9.23	0.02 und 0.13 [2s, 9H, (CH ₃) ₃ Si von E bzw. Z], 0.90 (m, 3H, CH ₃ von E und Z), 1.30 (m, 6H, CH ₂ von E und Z), 2.25 (m, 2H, allyl. CH ₂ von E und Z), 6.36 (t, olef. H von E, J = 7 Hz), 6.49 (t, olef. H von Z, J = 7 Hz), 7.1 (m, 5H, aromat. H). Das Isomerenverhältnis ist wegen Überlagerung der Signale nicht zu bestimmen	3070, 3050, 2960, 2920, 2860, 1580, 1475, 1440, 1245, 1020, 840, 735, 690
16f 3-Ethyl-1-phenylthio-1-(trimethylsilyl)-1-penten	C ₁₆ H ₂₆ SSi (278.5) Ber. C 69.00 H 9.41 Gef. C 68.64 H 9.44	0.00 und 0.15 [2s, 9H, (CH ₃) ₃ Si von Z bzw. E], 0.90 (2t, 6H, 2CH ₃ von E und Z, J = 7 Hz), 1.35 (m, 4H, 2CH ₂ von E und Z), 2.25 (br. m, allyl. H von Z), 2.80 (br. m, allyl. H von Z), 6.13 (d, 1H, olef. H von E und Z, J = 9 Hz), 7.10 (m, 5H, aromat. H); E:Z = 1:1.3	3070, 3050, 2960, 2930, 2870, 2850, 1580, 1475, 1460, 1440, 1245, 1025, 920, 840, 755, 740, 690
16g 2-(3-Cyclohexen-1-yl)-1-phenylthio-1-(trimethylsilyl)ethylen	C ₁₇ H ₂₄ SSi (288.5) Ber. C 70.77 H 8.38 Gef. C 70.39 H 8.41	0.00 und 0.15 [2s, 9H, (CH ₃) ₃ Si von Z bzw. E], 1.62 (m, 2H, CH ₂ von E und Z), 2.10 (m, 4H, allyl. H von E und Z), 2.50 (br. m, tert. allyl. H von E), 3.05 (br. m, tert. allyl. H von Z), 5.62 (m, 2H, olef. H im Cyclohexenring), 6.29 (d, olef. H an C-2 von E, J = 8 Hz), 6.40 (d, olef. H an C-2 von Z, J = 8 Hz), 7.12 (m, 5H, aromat. H von E und Z); E:Z = 1:1.3	3070, 3050, 3020, 2950, 2910, 2830, 1645, 1580, 1475, 1440, 1245, 1020, 925, 900, 835, 755, 735, 690, 650
16h β-Phenylthio-β-(trimethylsilyl)styrol	C ₁₇ H ₂₀ SSi (284.5) Ber. C 71.77 H 7.09 Gef. C 71.78 H 7.10	0.03 und 0.10 [2s, 9H, (CH ₃) ₃ Si von E und Z], 7.06 – 7.36 (m, 11H, olef. H und aromat. H von E und Z). Eine eindeutige Isomerenzuordnung und Bestimmung des Verhältnisses ist nicht möglich.	3070, 3050, 3020, 2950, 2890, 1600, 1580, 1560, 1490, 1475, 1440, 1400, 1245, 1065, 1025, 940, 890, 840, 740, 690
16i 3,4-Methylenedioxy-β-phenylthio-β-(trimethylsilyl)styrol	C ₁₈ H ₂₀ O ₂ SSi (328.5) Ber. C 65.81 H 6.13 Gef. C 65.90 H 6.35	0.88 und 0.90 [2s, 9H, (CH ₃) ₃ Si von E und Z], 5.80 (d, 2H, Methylenedioxy von E und Z, J = 1.5 Hz), 6.50 – 7.16 (m, 9H, olef. H und aromat. H von E und Z). Eine eindeutige Isomerenzu- ordnung und Bestimmung des Verhältnisses ist nicht möglich.	3070, 3050, 3005, 2950, 2900, 2770, 1620, 1605, 1580, 1500, 1480, 1440, 1250, 1190, 1095, 1040, 935, 910, 835

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse) Elementaranalyse	NMR-Spektrum (in CCl ₄); δ-Werte in ppm ^{a)}	IR-Spektrum (Film); Hauptbanden in cm ⁻¹
19a 1-Methylthio-1-(trimethylstannyl)ethylen	C ₆ H ₁₄ SSn (236.9) Ber. C 30.42 H 5.96 Gef. C 30.95 H 5.99	0.23 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Sn], 2.20 (s, 3 H, CH ₃ S), 5.18 (s, 1 H, olef. H <i>cis</i> zu Stanny), 5.30 (s, 1 H, olef. H <i>trans</i> zu Stanny)	3040, 2970, 2910, 1575, 1560, 1430, 1415, 1300, 1250, 1185, 1095, 955, 850, 770, 715, 525
19b β-Methylthio-β-(trimethylstannyl)styrol	C ₁₂ H ₁₈ SSn (313.0) Ber. C 46.04 H 5.80 Gef. C 45.62 H 6.00	0.07 und 0.33 [2s, 9 H, (CH ₃) ₃ Sn von Z bzw. E], 2.28 und 2.32 (2s, 3 H, CH ₃ S von E bzw. Z), 6.5 und 6.8 (2s, 1 H, olef. H von E bzw. Z), 7.16 (m, 5 H, arom. H von E und Z); E:Z = 1:2	3070, 3050, 3020, 2980, 2910, 1600, 1585, 1575, 1545, 1485, 1440, 1430, 1240, 1185, 1025, 830, 770, 740, 695, 590, 525, 510
19c 1-Phenylthio-1-(trimethylstannyl)ethylen	C ₁₁ H ₁₆ SSn (299.0) Ber. C 44.19 H 5.39 Gef. C 44.61 H 5.63	0.15 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Sn], 5.38 (s, 1 H, olef. H <i>cis</i> zu Stanny), 5.60 (s, 1 H, olef. H <i>trans</i> zu Stanny), 7.30 (m, 5 H, arom. H)	3070, 3050, 2970, 2910, 1580, 1560, 1475, 1435, 1250, 1185, 1090, 1065, 1020, 900, 870, 770, 740, 690, 555, 530, 510
19d 1-Phenylthio-1-(trimethylstannyl)-1-penten	C ₁₄ H ₂₂ SSn (341.1) Ber. C 49.30 H 6.50 Gef. C 50.13 H 7.07	-0.06 und 0.08 [2s, 9 H, (CH ₃) ₃ Sn von E bzw. Z], 0.98 (t, 3 H, CH ₃ von E und Z, J = 7 Hz), 1.44 (m, 2 H, CH ₂ von E und Z), 2.20 (m, 2 H, allyl. H von E und Z), 6.03 und 6.49 (2t, 1 H, olef. H von E bzw. Z, J = 8 Hz), 7.20 (m, 5 H, arom. H von E und Z); E:Z = 1:3	3070, 3050, 2960, 2920, 2870, 1580, 1475, 1460, 1440, 1375, 1260, 1250, 1185, 1090, 1065, 1025, 890, 855, 835, 770, 735, 690, 525, 510
19e 1-Phenylthio-1-(trimethylstannyl)-1-hepten	C ₁₆ H ₂₆ SSn (369.1) Ber. C 52.06 H 7.10 Gef. C 51.49 H 7.08	-0.08 und 0.08 [2s, 9 H, (CH ₃) ₃ Sn von E bzw. Z], 0.90 (2t, 3 H, CH ₃ von E und Z, J = 7 Hz), 1.35 (m, 6 H, CH ₂ von E und Z), 2.18 (m, 2 H, allyl. H von E und Z), 6.00 und 6.50 (2t, 1 H, olef. H von E bzw. Z, J = 7 Hz), 7.20 (m, 5 H, arom. H von E und Z); E:Z = 1:3	3070, 3050, 2950, 2920, 2860, 2850, 1580, 1475, 1450, 1435, 1375, 1250, 1185, 1085, 1065, 1020, 850, 830, 770, 735, 690, 525, 510
19f β-Phenylthio-β-(trimethylstannyl)styrol	C ₁₇ H ₂₀ SSn (375.0) Ber. C 54.45 H 5.38 Gef. C 53.85 H 5.71	-0.02 und 0.00 [2s, 9 H, (CH ₃) ₃ Sn von Z bzw. E], 6.80 (s, olef. H von E), 7.20 (m, arom. H und olef. H von Z); E:Z = 1:2	3070, 3050, 3010, 2980, 2900, 1600, 1580, 1485, 1475, 1435, 1250, 1020, 840, 770, 740, 695, 690, 525, 510
19g 1,1-Diphenyl-2-phenylthio-2-(trimethylstannyl)ethylen	C ₂₃ H ₂₄ SSn (451.2) Ber. C 61.23 H 5.36 Gef. C 61.31 H 5.31	-0.28 [s, 9 H, (CH ₃) ₃ Sn], 7.30 (s, 5 H, arom. H), 7.34 (s, 10 H, arom. H)	3080, 3060, 3020, 2980, 2910, 1600, 1580, 1490, 1480, 1470, 1440, 1185, 1085, 1070, 1020, 1000, 770, 735, 700, 625, 525, 510

^{a)} Bei Olefinen, die als *E/Z*-Gemische anfallen, wurde zur Zuordnung die Lage, Breite und Aufspaltung der vinylischen ¹H-NMR-Signale herangezogen. Nach Literaturangaben liegen 1. *cis*-silyl-vinylische Protonen höher als die *trans*-Protonen, 2. wird das Signal eines *cis* zur SCH₃-Gruppe stehenden vinylischen Protons durch Kopplung mit den CH₃-Protonen stärker verbreitert als das *trans*-ständige (durch Entkopplungsexperimente überprüfbar). Durch Sn/Li-Austausch (unter Konfigurationsretention) konnte die Zuordnung bei den Vinylstannanen analog getroffen werden.

^{b)} Nur spektroskopisch bestimmt, nicht isoliert.

^{c)} Verbindungen sind beschrieben; physikalische Daten (s. Tab. 2) oder angegebene spektroskop. Daten stimmen mit den Literaturstellen überein.

zu einer bei 0°C gerührten Lösung von 20.0 g (100 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in 30 ml THF. Nach $\frac{3}{4}$ der Zugabe beginnt LiCl auszufallen. Nach 12 h arbeitet man auf (s. AAV). Das Pentan wird im Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt destilliert. Ausb. an **17b**: 28.8 g (84%); Sdp. 90°C/ $6 \cdot 10^{-2}$ Torr; n_D^{20} 1.5622.

IR (Film): 3070, 2960, 2900, 1585, 1480, 1440, 1260, 1250, 1085, 1025, 855, 835, 770, 735, 690, 530 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.05$ (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 0.13 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$)²², 1.88 (s, 1H, CH), 7.23 ppm (s, 5H, arom. H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{SSiSn}$ (359.2) Ber. C 43.47 H 6.73 Gef. C 43.49 H 6.89

(*Methylthio*)(*trimethylsilyl*)(*trimethylstannyl*)methylithium (**18a**): Man läßt 10 mmol einer wie üblich hergestellten LDA-Lösung¹⁷⁾ zu einer bei -78°C gerührten Lösung von 2.97 g (10 mmol) **17a** in 10 ml THF/4 ml HMPTA tropfen. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 1.5 h auf -20°C erwärmt. Nach weiteren 3 h bei dieser Temp. liegt **18a** quantitativ in einer rotbraunen Lösung vor.

(*Phenylthio*)(*trimethylsilyl*)(*trimethylstannyl*)methylithium (**18b**): 10 mmol einer wie üblich hergestellten LDA-Lösung¹⁷⁾ werden zu einer bei -78°C gerührten Lösung von 3.59 g (10 mmol) **17b** in 10 ml THF/3.5 ml HMPTA gegeben. Bei der Zugabe entsteht eine gelbrote Farbe. Man läßt innerhalb von 30 min auf 10°C erwärmen. Nach 3 h bei dieser Temp. ist die Metallierung beendet und **18b** liegt quantitativ in einer rotbraunen Lösung vor.

Darstellungsbeispiele für stannylierte Vinylsulfide **19**

β -Methylthio- β -(*trimethylstannyl*)styrol (**19b**): Zu 5.0 mmol **18a** läßt man bei -78°C 0.6 g (5.7 mmol) Benzaldehyd tropfen. Bei der Zugabe entfärbt sich die Anionenlösung. Nach 10 min wird das Kühlbad entfernt und nach 1 h aufgearbeitet (s. AAV). Das Pentan wird im Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt fraktioniert. Ausb. 0.93 g (60%). (Physikalische Daten s. Tab. 4; spektroskopische Daten und CH-Analyse s. Tab. 5.)

1,1-Diphenyl-2-phenylthio-2-(*trimethylstannyl*)ethylen (**19g**): Eine Lösung von 3.7 g (20.2 mmol) Benzophenon in 8 ml THF läßt man bei -78°C zu 19.5 mmol **18b** tropfen; dabei nimmt die Reaktionslösung eine dunkelbraune Farbe an. Nach dem Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemp. innerhalb von 12 h wird aufgearbeitet (s. AAV). Das Pentan wird im Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt destilliert. **19g** ist ein hochviskoses, gelbes Öl. Nach 3 Wochen begannen sich tafelförmige, farblose Kristalle zu bilden, die aus Pentan umkristallisiert wurden. Ausb. 5.27 g (60%). Physikalische Daten s. Tab. 4; spektroskopische Daten und CH-Analyse s. Tab. 5.

[245/76]