

## Silicium-Ylid-Reaktionen der Lithio-aminofluorsilane

Uwe Klingebiel

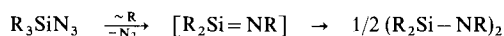
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 3. Februar 1978

### Silicium-Ylide Reactions of Lithio-aminofluorosilanes

Lithio-aminofluorosilanes are formed in the reaction of monoorganoaminofluorosilanes with butyllithium if either bulky or mesomeric stabilizing substituents are present. In the reaction of lithio-aminofluorosilanes with polar compounds LiF is eliminated and addition to the intermediate sila-imine is observed.

Die Existenz kurzlebiger Spezies des Siliciums mit Element-Silicium(p–p)π-Bindung des Typs  $\text{>Si}=\text{El}$  (El = C, N, O, S, Si) ist durch Abfang-, Dimerisierungs- und Umlagerungsreaktionen eindeutig belegt<sup>1–8</sup>). Silaimin-Spezies konnten bisher nur pyrolytisch oder photolytisch durch Spaltung von Silylaziden erzeugt werden<sup>2</sup>).



In der Reaktion von Aminofluorsilanen mit metallorganischen Verbindungen, z. B. mit Butyllithium, gelang ebenfalls der Nachweis für das intermediäre Auftreten von Silicium der Koordinationszahl 3<sup>7</sup>). Durch geeignete Wahl der Substituenten am Aminofluorsilan sind in dieser Reaktion Lithio-aminofluorsilane (z. B. **1–3**)<sup>9,10</sup>) darstellbar, die zum einen Substitutionsreaktionen mit Halogen- und Pseudohalogenverbindungen des Siliciums und Zinns eingehen<sup>10</sup>), zum anderen jedoch gegenüber ungesättigten, ylidischen Verbindungen unter Lithiumfluorid-Eliminierung das Reaktionsverhalten eines Silaimins aufweisen.

Während bisher nur für thermisch erzeugte Silaimine eine Pseudo-Wittig-Reaktion mit Aldehyden und Ketonen erfolgreich war<sup>2</sup>), ermöglichen Lithio-aminofluorsilane diese Umsetzung unter milden Bedingungen in unpolaren organischen Lösungsmitteln unter Bildung von Azo-

<sup>1</sup>) L. E. Guseľ'nikov, N. S. Nametkin und V. M. Vlovín, Acc. Chem. Res. **8**, 18 (1975), zit. Lit.

<sup>2</sup>) D. R. Parker und L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. **98**, 618 (1976); J. Organomet. Chem. **110**, C1 (1976).

<sup>3</sup>) D. N. Roark und G. L. D. Peddle, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5837 (1972).

<sup>4</sup>) I. M. T. Davidson und J. F. Thompson, J. Chem. Soc. D **1971**, 251.

<sup>5</sup>) C. M. Golino, R. D. Bush und L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. **96**, 614 (1974).

<sup>6</sup>) L. H. Sommer und J. McLick, J. Organomet. Chem. **101**, 171 (1975).

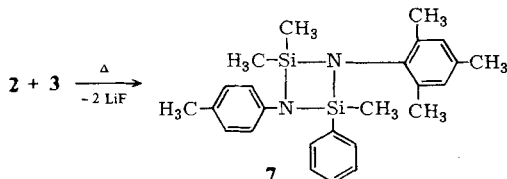
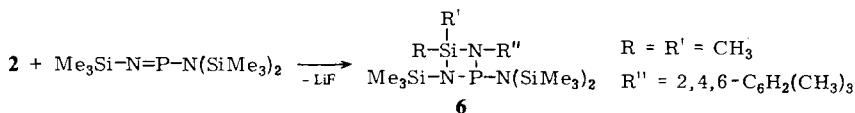
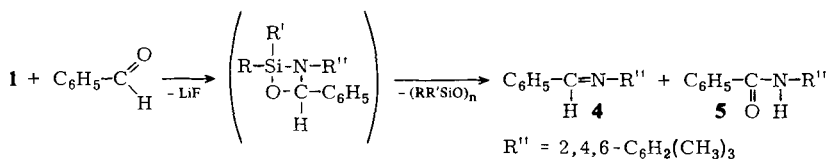
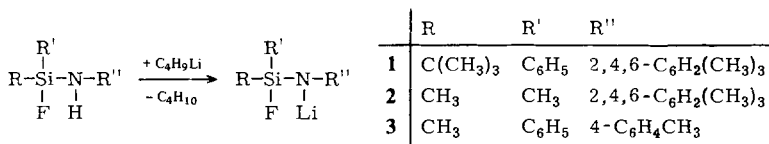
<sup>7</sup>) U. Klingebiel und A. Meller, Angew. Chem. **88**, 307 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 312 (1976).

<sup>8</sup>) N. Wiberg und G. Preiner, Angew. Chem. **89**, 343 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 328 (1977).

<sup>9</sup>) U. Klingebiel und A. Meller, Angew. Chem. **88**, 304 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 313 (1976); Z. Naturforsch., Teil B **32**, 537 (1977).

<sup>10</sup>) U. Klingebiel, D. Bentmann und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

methinen des Typs 4. In dieser Reaktion entsteht als Nebenprodukt das entsprechende Säureamid 5. Bei Verwendung aliphatischer Aldehyde ist die Bildung von Säureamiden bevorzugt.



Als Beispiel für eine (2 + 2)-Cycloaddition zweier Ylide ist die Synthese von (SiN<sub>2</sub>P)-Heterocyclen vom Typ 6 in der glatt verlaufenden Reaktion eines Phospha(III)-azens<sup>11)</sup> mit Silaiminen zu betrachten.

Je nach räumlicher Beanspruchung der Liganden cyclisieren die Lithio-aminofluorsilane beim Erhitzen in organischen Lösungsmitteln unter Dimerisierung oder auch durch Umlagerungsreaktionen<sup>9,12)</sup>. In der thermischen LiF-Abspaltung aus zwei ähnlich gebauten Lithio-aminofluorsilanen gelang neben der Bildung der Dimeren eine Kreuzdimerisierung (7).

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

<sup>11)</sup> E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **85**, 586 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 585 (1973).

<sup>12)</sup> U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: 30proz. Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS int.

Zur Darstellung der Lithio-aminofluorsilane werden 0.1 mol der entsprechenden Aminofluorsilane bei Raumtemp. unter Rühren mit 0.1 mol C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (15proz. Lösung in Hexan) versetzt. Nach beendeter Butanenentwicklung wird zu der Aufschlämmung des Lithiumsalzes in Hexan unter Eisbadkühlung eine 0.1 M Lösung oder Aufschlämmung des Reaktanden in Hexan getropft und anschließend 2 h zum Sieden erhitzt. Die entstandenen Verbindungen **4**, **6**, **7** werden i. Vak. destilliert.

*N*-Benzyliden-2,4,6-trimethylanilin (**4**): Sdp. 94°C/0.01 Torr, Ausb. 70%. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 223 (100) [M]<sup>+</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.92 [2,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.23 [4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 6.83 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>], 7.6 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 8.08 [N=CH].

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N (223.3) Ber. C 86.05 H 7.67 N 6.27 Gef. C 85.84 H 7.58 N 6.37

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,4-dimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-trimethylsilyl-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (**6**): Sdp. 143°C/0.01 Torr, Ausb. 80%. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* 469 (25) [M]<sup>+</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.23 [N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.37 [SiMe<sub>3</sub>], 0.48 [SiMe<sub>2</sub>], 2.18 [4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 2.40 [2,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>].

C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>N<sub>3</sub>PSi<sub>4</sub> (469.9) Ber. C 51.12 H 9.44 N 8.94 Gef. C 51.18 H 9.33 N 9.06

2,2,4-Trimethyl-1-(4-methylphenyl)-4-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**7**): Sdp. 190°C/0.01 Torr, Ausb. 25%. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* 416 (100) [M]<sup>+</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.60 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.83 [SiCH<sub>3</sub>], 2.02 [4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>], 2.17 [4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 2.20 [2,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.7 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>], 6.75 [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>], 7.5 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>].

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (416.7) Ber. C 72.06 H 7.74 N 6.72 Gef. C 71.82 H 7.53 N 6.69

[39/78]