

Auf dem Wege zum Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Trisilylierte Methane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CY}$ (X z. B. Hal, RO, RS; Y z. B. Br, Li)

Nils Wiberg*, Gerhard Preiner und Oswald Schieda

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 23. Oktober 1980

Bromtrisilylmethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ (**1–15**) entstehen durch Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{PhSi})\text{CBr}$ (**16**) mit Iodchlorid, Brom bzw. Iod ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sowie durch Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BrSi})\text{CBr}$ (**1**) mit AgX ($\text{X} = \text{F}, p\text{-TolSO}_2, p\text{-TolSO}_3, \text{MesSO}_3, \text{Ph}_2\text{PO}_2, \text{Ph}_2\text{PO}_3, \text{Ph}_2\text{PO}_4$) oder MX ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{HO}, \text{RO}, \text{RS}, \text{Bu}, \text{Ph}$). Butyllithium vermag die Bromtrisilylmethane **1–16** bei tiefen Temperaturen in Lithiumverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (**1a–16a**) überzuführen. Diese sind zum Teil thermostabil ($\text{X} = \text{R}, \text{RO}$); zum Teil zerfallen sie mehr oder weniger rasch unter LiX -Eliminierung (in vielen Fällen über das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) in das Disilacyclobutanderivat $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**17**). Säuren HZ (z. B. $\text{HCl}, \text{HOME}, \text{Me}_3\text{CBr}$) protolysieren die Lithiumverbindungen unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ZSi})\text{CH}$. Butylbromid führt die thermostabileren Lithiumverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ ($\text{X} = \text{R}, \text{RO}, \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_n$) in Butylverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBu}$ über.

On the Way to Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Trisilylated Methanes $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CY}$ ($\text{X} = \text{e. g. Hal}, \text{RO}, \text{RS}; \text{Y e. g. Br}, \text{Li}$)

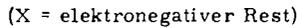
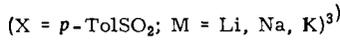
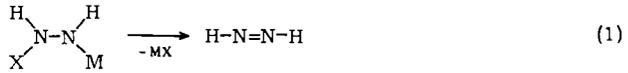
Bromtrisilylmethanes $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ (**1–15**) are formed as a result of the reaction of $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{PhSi})\text{CBr}$ (**16**) with iodine monochloride, bromine and iodine ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) respectively, and also through the reaction of $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BrSi})\text{CBr}$ (**1**) with AgX ($\text{X} = \text{F}, p\text{-TolSO}_2, p\text{-TolSO}_3, \text{MesSO}_3, \text{Ph}_2\text{PO}_2, \text{Ph}_2\text{PO}_3, \text{Ph}_2\text{PO}_4$) or MX ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{HO}, \text{RO}, \text{RS}, \text{Bu}, \text{Ph}$). Butyl-lithium convert bromotrisilylmethanes **1–16** at low temperatures into lithium derivatives $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (**1a–16a**). These are in some cases ($\text{X} = \text{R}, \text{RO}$) thermostable, whereas, in other cases, they decompose more or less readily under LiX elimination and lead (in many cases via silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) to the disilacyclobutane derivative $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**17**). Acids HZ (e. g. $\text{HCl}, \text{HOME}, \text{Me}_3\text{CBr}$) protonate the lithium compounds into $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$ as well as $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ZSi})\text{CH}$. Butyl bromide converts the more stable lithium compounds $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ ($\text{X} = \text{R}, \text{RO}, \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_n$) into butyl derivatives $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBu}$.

Der vor einigen Jahren von uns aufgefundene einfache Zugang zu thermolabilem Diazen auf dem Wege (1) regte dazu an, in entsprechender Weise unter „Salz“-Eliminierung weitere reaktive Doppelbindungssysteme wie z. B. das der Silaethene aufzubauen. Tatsächlich lassen sich ungesättigte Siliciumverbindungen des Typs $\text{>Si}=\text{C}<$ gemäß (2) erzeugen⁴. Dies sei in dieser und nachfolgenden Mitteilungen demonstriert.

Chem. Ber. 114 (1981)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009–2940/81/0606–2087 \$ 02.50/0

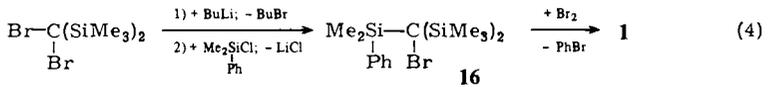
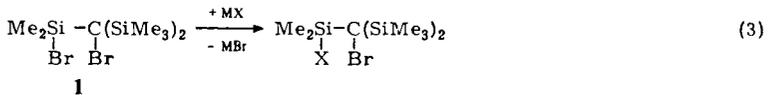


Die vorliegende Veröffentlichung behandelt zunächst die Darstellung silylierter Brommethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ (bisher bekannt mit $\text{X} = \text{Me}^5, \text{Cl}^6$). Diese lassen sich mit lithiumorganischen Verbindungen leicht in $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ umwandeln, welche ihrerseits im Sinne der Gleichung (2) unter LiX -Eliminierung zerfallen können⁴⁾. Die siliciumfunktionellen Bromtrisilylmethane stellen damit wichtige Zwischenprodukte auf dem Wege zum Silaethen $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ dar, über dessen Erzeugung und Nachweis⁷⁾ sowie Reaktivität⁸⁾ in weiteren Veröffentlichungen berichtet wird.

Darstellung und Charakterisierung einiger silylierter Brommethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$

Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ entstehen gemäß (3) im allgemeinen leicht aus der Dibromverbindung **1** nach der „Silbersalzmethode“^{9a,10)} ($\text{M} = \text{Ag}$; X vgl. Tab. 1)¹¹⁾. Darüber hinaus läßt sich das siliciumgebundene Brom in bekannter Weise^{9b)} auch durch Reaktion von **1** mit Säuren HX bzw. deren Alkalimetallderivaten gegen X austauschen ($\text{M} = \text{H, Li, Na}$; X vgl. Tab. 1)¹²⁾.

Die Verbindung **1** ist ihrerseits auf dem Wege (4) zugänglich.



Außer mit Brom läßt sich die Si-Ph-Bindung des Reaktanden $\text{Me}_2\text{PhSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (**16**) in bekannter Weise¹³⁾ auch durch Iodchlorid bzw. Iod spalten. Es entsteht dann – auch auf anderem Wege zugängliches⁶⁾ – $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) bzw. $\text{Me}_2\text{ISi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) neben Iodbenzol¹⁴⁾.

Die Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ClSi})\text{CBr}$ (**2**) läßt sich nicht direkt aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ durch Reaktion zunächst mit lithiumorganischen Verbindungen ($\rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiBr}$), dann mit Dichlordimethylsilan, Me_2SiCl_2 , gewinnen⁶⁾. Offenbar reagiert gebildetes $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ClSi})\text{CBr}$ in einer Gleichgewichtsreaktion mit noch nicht umgesetztem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLiBr}$ unter Li/Br-Austausch, wobei der Gleichgewichtspartner $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ClSi})\text{CLi}$ Lithiumhalogenid eliminiert und dadurch dem Reaktionsgeschehen entzogen wird^{6,7)}.

Tab. 1. Darstellung sowie Kenndaten einiger Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CY}$ (Y = Br, Li; für Y = H, Bu vgl. Versuchsteil a¹)

Nr.	X	Darst. (Ausb. [%])	$(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$		$^1\text{H-NMR}$ $(\delta \pm 0.005^b)$	Nr.	$(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$		Zers. ^{d)} [°C]	$^1\text{H-NMR}$ $(\delta \pm 0.005^b)$
			Schmp. [°C] (Sdp./HV)	Me_3Si			Me_2Si	Me_3Si		
1	Br	16 + Br ₂ (96)	152 (105)	E: 0.332 B: 0.287	0.765 0.670	1a	1 + PhLi (-100)	-80	-	-
2	Cl	16 + ICl (74)	205 ^{e)} (70)	E: 0.310 B: 0.277	0.630 0.543	2a	2 + PhLi (-125)	-90	-	-
3	I	16 + I ₂ (60)	ca. 216 (90)	E: 0.380 B: 0.348	0.865 0.772	3a	3 + BuLi (-78)	-50	-	-
4	F	1 + AgX (48)	147 (80)	E: 0.261 ^{f)} B: 0.218 ^{f)}	0.427 ^{f)} 0.337 ^{f)}	4a	4 + PhLi (-78)	10	E: 0.078	0.247 ^{h)}
5	HO	1 + H ₂ O (95)	71 (25)	E: 0.238 B: 0.238	0.298 0.282	5a	b)	-	-	-
6	MeO	1 + MeOH ⁱ⁾ (69)	156 (50)	E: 0.230 B: 0.270	0.317 0.288	6a	6 + BuLi (-78)	stabil	E: -0.008	0.178 ^{g)}
7	PhO	1 + NaOPh ^{k)} (87)	9 (90)	E: 0.312 B: 0.307	0.428 0.467	7a	7 + BuLi (-78)	stabil	E: 0.097	0.242 0.437 ^{g)}
8	PhS	1 + NaSPh (51)	32	E: 0.350 B: 0.378	0.365 0.403	8a	8 + PhLi (-78)	>40 ⁷⁾	E: 0.138	0.375
9	<i>p</i> -TolSO ₂	1 + AgX (88)	43	E: 0.162/0.190 ^{l)} B: 0.170/0.203 ^{l)}	0.473/0.560 ^{l)} 0.553/0.583 ^{l)}	9a	h)	-	-	-
10	<i>p</i> -TolSO ₃	1 + AgX (75)	89	E: 0.175 B: 0.163	0.590 0.663	10a	10 + BuLi (-125)	-102 ⁷⁾	-	-

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	X	Darst. (Ausb. [%])	(Me ₃ Si) ₂ (Me ₂ XSi)CBr		Nr.	Darst. ^{c)} (bei °C)	(Me ₃ Si) ₂ (Me ₂ XSi)ClI	
			Schmp. [°C] (Sdp./HV)	Me ₃ Si			¹ H-NMR (δ ± 0.005) ^{b)} Me ₂ Si	Zers. ^{d)} [°C]
11	Me ₂ SO ₃	I + AgX (80)	111	E: 0.195 B: 0.177	11a	11 + BuLi (-125) ^{m)}	-	-
12	Ph ₂ PO ₂	I + AgX (85)	63	E: 0.202 B: 0.202	12a	12 + BuLi (-78)	E: 0.028	0.188
13	Ph ₂ PO ₃	I + AgX (95)	<0	E: 0.208/0.218 ^{l)} B: 0.223/0.232 ^{l)}	13a	13 + BuLi (-78)	?	-
14	Ph ₂ PO ₄	I + AgX (80)	29	E: 0.248 B: 0.248	14a	14 + BuLi (-78)	>0 ⁷⁾	-
15	Bu ⁿ⁾	I + LiBu (48)	<0 (85)	E: 0.235 B: 0.232	15a	15 + BuLi (-78)	stabil	E: -0.052
16	Ph	(Me ₃ Si) ₂ CBr ₂ LiBu, Me ₂ PhSiCl (95)	54 (120)	E: 0.097 B: 0.125	16a	16 + PhLi (-78)	stabil	E: 0.122

a) Die Me₃Si- sowie Me₂Si-¹H-NMR-Signale von (Me₃Si)₂(Me₂XSi)CY (Y = H, Bu) sind - verglichen mit den entsprechenden Signalen von 1-16 - um ca. 0.10-0.15 (Y = H) bzw. 0.08-0.12 ppm (Y = Bu) zu hohem Feld verschoben. Charakteristisch für das ¹H-NMR-Signal der CH-Gruppe in (Me₃Si)₂(Me₂XSi)CH ist eine Hochfeldlage bezüglich TMS. - b) Lösungsmittel Diethylether (E) bzw. Benzol (B). Singulets, wenn nicht anders vermerkt. Aromatenmultipletts (m) im Bereich δ = 7.00-7.67. Im Falle von (Me₃Si)₂(Me₂XSi)ClI enthält das Lösungsmittel je nach Darstellung der lithiomorganischen Verbindung mit BuLi in C₆H₁₄ bzw. PhLi in Et₂O/C₆H₆ noch Spuren Hexan bzw. Benzol. - c) Lösungsmittel Diethylether. Statt LiPh kann auch LiBu verwendet werden; in den betreffenden Fällen muß dann sehr lange (≈ 6 h bei -100°C) umgesetzt werden. - d) In Diethylether. Die wiedergegebenen Temperaturen beziehen sich auf eine Zersetzungshalbwertszeit von ca. 1 h (vgl. Lit. ⁷⁾). - e) Lit. ⁶⁾; 199-200°C. - f) Dublett; J = 1.0 und 7.6 (E) bzw. 0.7 und 7.9 Hz (B) im Falle von 4, J = 7.4 und <0.3 Hz (E) im Falle von 4a. - g) Durch Lösungsmittel verdeckt. - h) Nicht zugänglich; vgl. Text. - i) Me₂(EtO)Si-CY(SiMe₂)₂; ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.205 und 0.282 (Y = Br); 0.000 und 0.177 (Y = Li); 0.123 und 0.170 (Y = H). Flächenverhältnis jeweils 3:1. - k) Analog lassen sich Verbindungen mit X = 2,4,6-Trichlor-, 2,6-Dichlor-, 3-Chlor- und 3-Fluorphenoxy-darstellen (N. Wiberg und G. Fischer, unveröffentlicht). - l) Flächenverhältnis 1:1; weist auf Asymmetriezentrum (hiernach ist *p*-TolSO₂ über Sauerstoff und nicht über Schwefel an Silicium gebunden; entsprechendes gilt für Ph₂PO₃). - m) Lösungsmittel Tetrahydrofuran/Diethylether im Volumenverhältnis 2:1. - n) Zum Vergleich (Me₃Si)₃CBr (X = Me)⁵⁾; Schmp. 194-195°C; ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.242; (C₆H₆): δ = 0.213.

In Tab. 1 sind einige von uns synthetisierte Brommethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ zusammen mit dem Verfahren ihrer Darstellung sowie einigen Verbindungsdaten aufgeführt. Es handelt sich um farblos-kristalline bzw. farblos-flüssige (**7**, **13**, **15**), in organischen Medien gut lösliche Verbindungen, die unter Normalbedingungen thermisch¹⁵⁾ und gegen Sauerstoff stabil sind, aber mehr oder weniger leicht unter Bildung von **5** hydrolysieren¹⁶⁾.

Wegen der beabsichtigten Umwandlung der silylierten Brommethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ über Lithiumverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ in das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde unter den chemischen Eigenschaften der Verbindungen insbesondere das Verhalten gegen lithiumorganische Verbindungen eingehender studiert (bekanntlich vermögen Lithium- und Bromorganyle selbst bei tiefen Temperaturen unter Li/Br-Austausch zu reagieren^{17,18)}).

Reaktivität der Brommethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ gegen lithiumorganische Verbindungen

Mit Ausnahme von **5** und **9** reagieren die synthetisierten Brommethane **1**–**16** bei tiefen Temperaturen in Diethylether wunschgemäß mit Butyl- bzw. Phenyllithium unter *Br/Li-Austausch* (vgl. Tab. 1 und Reaktionsschema; weniger geeignet ist *t*BuLi, s. unten); es bilden sich farblose, leicht protolysierbare, unterschiedlich thermostabile Lithiumverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ **1a**–**16a** (isoliert mit X = F (**4a**), MeO (**6a**), PhO (**7a**), PhS (**8a**), Ph_2PO_2 (**12a**)). Im Falle der Verbindungen **5** und **9** greift demgegenüber Butyllithium statt am kohlenstoffgebundenen Brom rascher am Wasserstoff bzw. Schwefel der Gruppe X (X = HO, *p*-TolSO₂) an; es entsteht $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2(\text{LiO})\text{Si})\text{CBr}$ neben BuH bzw. *p*-TolSOBu (vgl. Reaktionsschema)¹⁹⁾.

Die Geschwindigkeit des Br/Li-Austausches hängt vom Reaktionsmedium und vom Organylrest der eingesetzten lithiumorganischen Verbindung ab (vgl. hierzu auch Lit.¹⁷⁾). Darüber hinaus wird die Lithierungsgeschwindigkeit auch vom Substituenten X des trisilylierten Brommethans bestimmt.

So bildet sich beispielsweise aus **1** und BuLi bei -100°C nach 1 h Reaktionszeit die Lithiumverbindung **1a** in Tetrahydrofuran quantitativ, in Diethylether nur teilweise und in Pentan praktisch nicht. Zum Unterschied von BuLi führt PhLi die Verbindung **1** auch in Diethylether bei -100°C in kurzer Zeit vollständig in **1a** über. Andererseits reagiert **1** (elektronegatives X) mit BuLi bei -78°C in Pentan zu **1a**, wogegen sich **15** (weniger elektronegatives X) unter gleichen Bedingungen nicht zu **15a** umsetzt. Selbst bei -40°C bildet sich **15a** in Pentan aus **15** und BuLi nur langsam (10% nach 1 h Reaktionszeit).

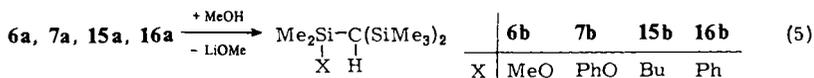
Beim Erwärmen der durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ mit RLi erhaltenen etherischen Reaktionslösungen zersetzen sich die gebildeten Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ – abgesehen von **6a**, **7a** sowie **15a** und **16a** – mehr oder weniger rasch unter LiX-Eliminierung in das Disilacyclobutan **17**^{4,6)} (vgl. Tab. 1, Reaktionsschema sowie Lit.^{7,8)}).

Da das bei der Umsetzung der Bromtrisilylmethane mit Butyllithium neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ entstehende Butylbromid die gebildeten Lithiumverbindungen erst nahe 0°C zu alkylieren vermag, entstehen nur im Falle des Erwärmens der Reaktionslösungen mit den nicht oder langsamer unter LiX-Eliminierung zerfallenden Verbindungen

(4a, 6a, 7a, 12a, 15a) unerwünschte „Wurz-Fittig“-Produkte (vgl. Tab. 1 und Reaktionsschema). Die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBu}$ kann jedoch dadurch vermieden werden, daß BuBr im Zuge des „Aufwärmens“ der Reaktionslösung im Hochvakuum mit dem Lösungsmittel abgezogen oder daß für die Darstellung der Lithiumverbindungen Phenyllithium verwendet wird (PhBr reagiert nicht mit den Lithiumverbindungen).

Die sperrigen Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ sind relativ reaktionsträge Lithiumorganyle und deshalb als Silaethenquellen besonders vorteilhaft^{7,8)}. So setzt sich selbst das normalerweise gegen RLi reaktive Chlortrimethylsilan – wohl aus sterischen Gründen – noch langsamer (in 48 h) als BuBr mit 5a in siedendem Tetrahydrofuran um.

Rasch erfolgt demgegenüber die Protolyse der Lithiumverbindungen, z. B. nach (5).

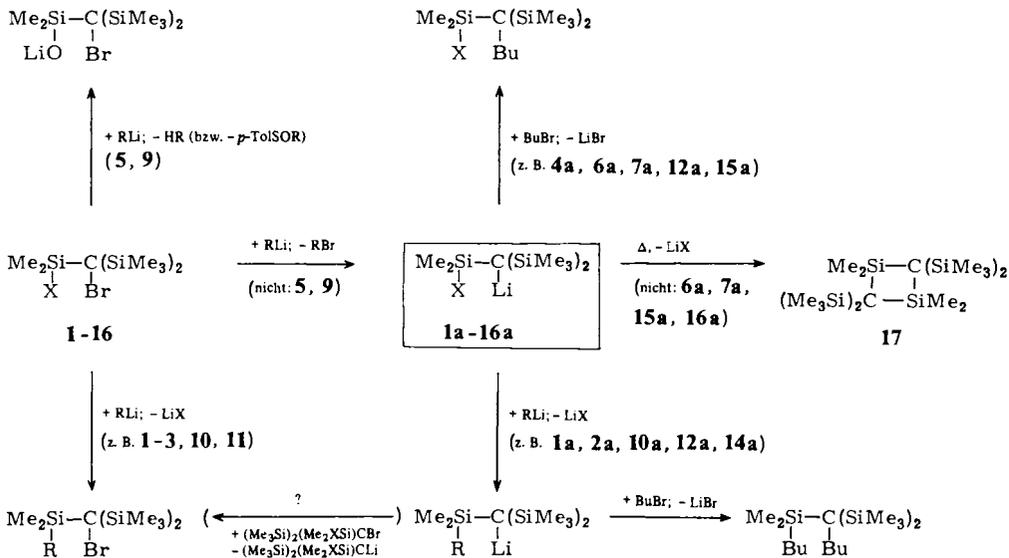


Die durch Umsetzung von Säuren HZ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ hervorgehenden Produkte LiZ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$ können – falls $Z \neq X$ – ihrerseits unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ZSi})\text{CH}$ weiterreagieren. So führt beispielsweise die Methanolyse von 1a – 3a, 8a, 10a – 14a zur Verbindung 6b, die Umsetzung von etherischer HCl mit 14a zur Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ClSi})\text{CH}$ (2b).

Auch *tert*-Butylbromid wirkt gegenüber den beständigeren Lithiumverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (X z. B. F, PhS, aber z. B. nicht Br) als Protonierungsmittel; es bilden sich die Wasserstoffverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$ (z. B. 4b, 8b) neben LiBr und Isobuten. Aus diesem Grunde ist *tert*-Butyllithium zur Lithiierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ weniger geeignet als *n*-Butyl- bzw. Phenyllithium; denn das im Zuge des Br/Li-Austausches erzeugte *t*BuBr vermag dann die beständigeren lithiumorganischen Verbindungen – zumindest teilweise – zu protolysieren (teilweise setzt sich *t*BuBr auch mit *t*BuLi um)²⁰⁾.

Außer unter Br/Li-Substitution vermögen lithiumorganische Verbindungen RLi mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ zusätzlich unter *X/R-Austausch* zu reagieren (vgl. Reaktionsschema). Das Geschwindigkeitsverhältnis beider Umsetzungen hängt u. a. vom Substituenten X ab: er bestimmt durch seine Sperrigkeit sowie Austrittstendenz (z. B. $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) die X/R-Substitutionsgeschwindigkeit, durch seine elektronische Fernwirkung die Br/Li-Austauschgeschwindigkeit (vgl. oben). Experimentell wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ mit RLi die Ausbeute an $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{RSi})\text{CBr}$ (R = Bu, Ph) auf Kosten der Ausbeute an $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ für unterschiedliche Substituenten in der Reihe Ph_2PO_n , F, I < Br < Cl < ArSO_3 anwächst (z. B. reagieren 3, 1, 2 in Et_2O (0.03 mol/l) bei -78°C mit BuLi unter Bildung von 0, 22, 32% 15). Die im Hinblick auf die $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ -Synthese unerwünschte Nebenreaktion läßt sich durch Arbeiten bei niedriger Umsetzungstemperatur und kleiner Reaktandenkonzentration sowie durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel und von Phenyl- statt Butyllithium zurückdrängen (für optimale Synthesbedingungen der „Silaethenquellen“ 1a – 14a vgl. Tab. 1).

Während demgemäß z. B. die Umsetzung von BuLi mit einer 0.03 M Lösung von 1 in Diethylether bei -78°C 22% 15 liefert, entsteht bei der niedrigeren Reaktionstemperatur von -100°C 0% 15, bei der höheren Reaktandenkonzentration von 0.58 mol/l 60% 15, im Lösungsmittel Tetrahydrofuran bzw. Pentan 0 bzw. 70% 15, bei Verwendung von PhLi statt BuLi 0% 16.



Reaktionsschema einiger Umsetzungen von Bromtrisilylmethanen mit lithiumorganischen Verbindungen RLi ($\text{R} = \text{Bu}, \text{Ph}$)

Auch die aus den silylierten Brommethanen zugänglichen Lithiumverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ vermögen mit RLi unter X/R -Austausch zu reagieren (vgl. Reaktionsschema²¹). Die X -Substitution erfolgt dabei zum Teil sehr rasch, also bereits bei recht tiefen Temperaturen (z. B. -110°C im Falle von **10a** und PhLi). Im Lösungsmittel Diethylether (aber offenbar nicht Pentan) ist jedoch die Geschwindigkeit des Br/Li -Austausches bei genügend tiefen Temperaturen (vgl. Tab. 1) größer als die Geschwindigkeit der X/R -Substitution, so daß die Verbindungen **1–14** mit Ausnahme von **5** und **9** mit stöchiometrischen Mengen RLi ausschließlich zu **1a–14a** abreagieren.

In diesem Zusammenhang sei auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die erwähnten, aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ hervorgehenden Produkte $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{RSi})\text{CBr}$ (R z. B. Bu, Ph) – zumindest teilweise – auch auf dem Wege über $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{RSi})\text{CLi}$ entstanden sein könnten (vgl. Reaktionsschema).

Erfreulicherweise wurde in den meisten Fällen keine Reaktion des Lithiumorganyls $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi} = \text{R}'\text{Li}$ mit sich selbst beobachtet (gilt für Lösungsmittel Et_2O , nicht dagegen Tetrahydrofuran): die Bildung des Disilacyclobutans **17** erfolgt hier – wie einer nachfolgenden Veröffentlichung zu entnehmen ist⁷⁾ – im allgemeinen unter intramolekularer LiX -Eliminierung auf dem Wege über das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und nur in Ausnahmefällen unter intermolekularer LiX -Eliminierung über $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{R}'\text{Si})\text{CLi}$ ²²⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurde präpariert: $\text{Me}_2\text{PhSiCl}^{23}$, $\text{Me}_2\text{ClSiCH}_2\text{Br}^{24}$, $p\text{-TolSO}_2\text{H}^{25}$, $p\text{-TolSO}_3\text{H}^{26}$, $\text{MesSO}_3\text{H}^{27}$, $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H}^{28}$, $\text{PhP(O)(OPh)(OH)}^{29}$, $\text{P(O)(OPh)}_2\text{OH}^{30}$.

Die bereits bekannte Synthese⁵⁾ von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ wurde wie folgt optimiert (in Zusammenarbeit mit G. Wagner): Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 32.25 g (100 mmol) CBr_4 in 100 ml Tetrahydrofuran und 200 ml Diethylether unabhängig voneinander 200 mmol BuLi in 120 ml Hexan und 200 mmol (25.5 ml) Me_3SiCl in der Weise, daß die zugegebene Me_3SiCl -immer etwas größer als die zugegebene BuLi-Menge ist. Vom – meist hellbraunen – Reaktionsgemenge wird alles i. Hochvak. bei Raumtemp. Flüchtige abgezogen. Die fraktionierende Destillation des verbleibenden Rückstands i. Ölpumpenvak. liefert bei 80°C 30.7 g (92 mmol; 92%) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe⁵⁾. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.293$.

Zur Darstellung von AgX (X = $p\text{-TolSO}_2$, $p\text{-TolSO}_3$, MesSO_3 , Ph_2PO_2 , $\text{PhP(OPh)}_2\text{O}$, $\text{P(OPh)}_2\text{O}_2$) wurde jeweils eine 3 M NaX-Lösung (bereitet aus HX und Natronlauge) mit wäßriger AgNO_3 -Lösung versetzt. Ausgefallenes AgX (vor Licht schützen) wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und einige Tage i. Hochvak. getrocknet.

X = $p\text{-TolSO}_2$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{AgO}_2\text{S}$	(263.1)	Ber. C 31.96 H 2.68	Gef. C 32.64 H 2.90
$p\text{-TolSO}_3$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{AgO}_3\text{S}$	(279.1)	Ber. C 30.13 H 2.53	Gef. C 29.69 H 2.56
MesSO_3	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AgO}_3\text{S}$	(307.1)	Ber. C 35.20 H 3.61	Gef. C 34.58 H 3.77
Ph_2PO_2	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AgO}_2\text{P}$	(325.1)	Ber. C 44.33 H 3.10	Gef. C 42.68 H 3.37
Ph_2PO_3	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AgO}_3\text{P}$	(341.1)	Ber. C 42.26 H 2.96	Gef. C 41.87 H 2.99
Ph_2PO_4	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AgO}_4\text{P}$	(357.1)	Ber. C 40.36 H 2.82	Gef. C 39.23 H 2.96

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Varian A 60 A) sind in δ gegen i-TMS angegeben (positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung). Die Molmassen und die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen wurden anhand des M^+ -Peaks sowie dessen Isotopenmuster massenspektrometrisch (Varian MAT CH 7) überprüft.

Darstellung von 1: 36.15 g (96.9 mmol) **16** werden mit 7 ml (136.3 mmol) Brom 2 h bei 60°C (siedendes Brom) umgesetzt. Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemischs liefert bis $75^\circ\text{C}/1$ Torr Brom und Brombenzol, bei $105\text{--}110^\circ\text{C}/\text{Hochvak. 1}$. Nach Umkristallisation aus 20 ml Ether/20 ml Pentan 34.66 g (92.3 mmol; 96%) **1**. Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Darstellung von 2: Man versetzt 5.60 g (15.0 mmol) **16** langsam mit 1.3 ml (26.0 mmol) Iodchlorid, erhitzt das Reaktionsgemisch 20 h auf 70°C , nimmt in 50 ml Diethylether auf und versetzt mit Quecksilber (zur Beseitigung von überschüssigem ICl). Et_2O wird abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die fraktionierende Destillation der von Unlöslichem befreiten Reaktionslösung liefert bei $70\text{--}80^\circ\text{C}/\text{Hochvak. 2}$ als farbloses Sublimat (4.35 g; 11.1 mmol; 74%). Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Darstellung von 3: Man versetzt 1.90 g (5.08 mmol) **16** mit 2.50 g (4.93 mmol) Iod, erhitzt das Reaktionsgemisch 8 h auf 130°C , nimmt in 25 ml Diethylether auf und versetzt mit Quecksilber (zur Beseitigung von überschüssigem I_2). Et_2O wird abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die fraktionierende Destillation der von Unlöslichem befreiten Reaktionslösung liefert bei $90\text{--}100^\circ\text{C}/\text{Hochvak. 3}$ als farbloses, sich beim Stehenlassen rötlich verfärbendes Sublimat (1.29 g; 3.05 mmol; 60%). Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Darstellung von 4, 9–14: Man setzt 7.53 g (20 mmol) **1** mit 21 mmol AgX unter Lichtausschluß 4 h bei Raumtemp. in Tetrahydrofuran (X = $p\text{-TolSO}_2$, MesSO_3 , Ph_2PO_2 , Ph_2PO_3 , Ph_2PO_4)

Tab. 2. Analysenwerte für $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})_2\text{Y}$

Nr.	X	Y	Name	Summenformel	Molmasse	Ber. C	H	Analysen-Gef. C	H
1	Br	Br	Brom(bromdimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Si}_3$	(376.4)	28.72	6.43	28.56	6.15
2	Cl	Br	Brom(chloridimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BrClSi}_3$	(331.9)	32.57	7.29	32.25	7.20
3	I	Br	Brom(ioddimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BrI}_2\text{Si}_3$	(423.4)	25.53	5.71	26.39	5.47
4	F	Br	Brom(fluordimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BrF}_2\text{Si}_3$	(315.5)	34.26	7.67	33.36	7.45
5	HO	Br	Brom(hydroxydimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{BrOSi}_3$	(313.5)	34.48	8.04	33.34	7.95
6	MeO	Br	Brom(methoxydimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{BrOSi}_3$	(327.5)	36.67	8.31	37.14	8.33
7	PhO	Br	Brom(dimethylphenoxy)silyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{BrOSi}_3$	(389.6)	46.24	7.50	46.85	7.54
8	PhS	Br	Brom(dimethyl(phenylthio)silyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{BrSSi}_3$	(405.6)	44.41	7.21	44.25	7.23
9	<i>p</i> -TolSO ₂	Br	Brom(dimethyl(<i>p</i> -tolylsulfonyloxy)silyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{BrO}_2\text{SSi}_3$	(453.7)	42.36	7.33	42.96	7.00
10	<i>p</i> -TolSO ₃	Br	Brom(dimethyl(<i>p</i> -tolylsulfonyloxy)silyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{BrO}_3\text{SSi}_3$	(469.7)	40.91	7.08	41.19	6.61
11	MesSO ₃	Br	Brom(mesitylsulfonyloxydimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{BrO}_3\text{SSi}_3$	(497.7)	43.43	7.49	42.48	7.00
12	Ph ₂ PO ₂	Br	Brom((diphenylphosphoryloxy)dimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BrO}_2\text{PSi}_3$	(513.7)	49.10	6.67	49.22	6.93
13	Ph ₂ PO ₃	Br	Brom(dimethyl(phenoxyphenylphosphoryloxy)silyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BrO}_3\text{PSi}_3$	(529.7)	47.62	6.47	47.34	7.02
14	Ph ₂ PO ₄	Br	Brom((diphenoxyphosphoryloxy)dimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BrO}_4\text{PSi}_3$	(545.7)	46.22	6.28	46.84	6.27
15	Bu	Br	Brom(butyldimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{BrSi}_3$	(353.6)	44.16	9.41	43.98	9.63
16	Ph	Br	Brom(dimethylphenylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BrSi}_3$	(373.6)	48.23	7.83	48.95	7.94
18	Me ₃ SiO	Br	Brom(dimethyl(trimethylsiloxy)silyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{BrOSi}_4$	(385.7)	37.37	8.63	38.78	8.69
6a	MeO	Li	(Methoxydimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methyl-lithium	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{LiOSi}_3$	(254.5)	47.19	10.69	47.68	10.88
7a	PhO	Li	(Dimethylphenoxy)silyl)bis(trimethylsilyl)methyl-lithium	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{LiOSi}_3$	(316.6)	56.90	9.23	51.27	8.41
12a	Ph ₂ PO ₂	Li	[(Diphenylphosphoryloxy)dimethylsilyl]bis(trimethylsilyl)methyl-lithium	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{LiO}_2\text{PSi}_3$	(440.7)	57.23	7.78	56.09	7.61
2b	Cl	H	(Chloridimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{ClSi}_3$	(253.0)	42.72	9.96	42.85	9.57
6b	MeO	H	(Methoxydimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{OSi}_3$	(248.6)	48.31	11.35	47.96	11.19
7b	PhO	H	(Dimethylphenoxy)silyl)bis(trimethylsilyl)methan	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{OSi}_3$	(310.7)	57.99	9.73	56.48	9.36
	PhO	Bu	1-(Dimethylphenoxy)silyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)pentan	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{OSi}_3$	(366.8)	62.22	10.44	62.26	11.19
	Bu	Bu	1-(Butyldimethylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)pentan	$\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{Si}_3$	(330.8)	61.72	12.80	61.80	12.46

bzw. 50 h bei 66°C in Tetrahydrofuran (X = F) bzw. 1.5 h bei 156°C in Dibutylether (X = *p*-TolSO₃) um (jeweils 30 ml Lösungsmittel). Entstandenes AgBr wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Hochvak. abkondensiert. Produktreinigung durch Umkristallisation aus Pentan bei -78°C (**9**, **11**, **12**, **14**) bzw. Diethylether bei -78°C (**10**) bzw. durch Hochvakuumdestillation bei 80°C (**4**). **13** läßt sich nicht zur Kristallisation bringen. Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Darstellung von 5, 6: 8.12 g (21.6 mmol) **1** in 25 ml Pentan werden mit 50 mmol Wasser 1 h bei Raumtemp. bzw. mit 50 mmol Methanol/22 mmol Triethylamin 10 h bei 65°C umgesetzt. Die fraktionierende Hochvakuumdestillation der Reaktionslösung (unlösliches Et₃NH⁺Br⁻ zuvor abgetrennt) liefert bei 25°C **5** bzw. bei 50°C **6**. Umkristallisation aus Pentan bei -78°C. Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Entsprechend **1** (sehr hydrolyseempfindlich, raucht an feuchter Luft) hydrolysieren **2-4**, **8-14** unter Bildung von **5**.

Darstellung von 7: 12.86 g (34.12 mmol) **1** werden mit 34.9 mmol Natriumphenolat (bereitet aus Natrium und Phenol in siedendem Toluol) in 100 ml siedendem Toluol 100 h bei 111°C umgesetzt. Die fraktionierende Destillation des von NaBr befreiten Reaktionsgemischs liefert ab 90°C/Hochvak. 11.6 g (29.8 mmol, 87%) **7**. Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Darstellung von 8: 5.64 g (15.0 mmol) **1** werden mit 15.4 mmol Natriumthiophenolat (bereitet aus Natrium und Thiophenol in siedendem Pentan) in 30 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Man ersetzt das Lösungsmittel durch Pentan und filtriert von Unlöslichem (NaBr, NaSPh) ab. Nach Abziehen des Pentans und Umkristallisieren des Rückstands aus Et₂O 3.1 g (7.6 mmol, 51%) **8**. Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Darstellung von 15: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 2.20 g (5.84 mmol) **1** in 10 ml Diethylether werden 5.84 mmol BuLi in 3.54 ml Hexan getropft. Laut ¹H-NMR-Spektrum enthält das auf Raumtemp. erwärmte Gemisch dann 60% **15** und 40% **17**. Die fraktionierende Hochvakuumdestillation liefert bei 85°C 0.99 g (2.83 mol, 48%) **15** (Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2), bei 120-130°C farbloses *1,1,3,3-Tetramethyl-2,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-disilacyclobutan* (**17**). Schmp. 215°C (aus Et₂O; Lit.⁶⁾ 213.5-215.5°C). - ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.260 (s, 2 Me₃Si), 0.552 (s, Me₂Si); (C₆H₆): δ = 0.287 (s, 2 Me₃Si), 0.498 Hz (s, Me₂Si).

C₁₈H₄₈Si₆ (433.1) Ber. C 49.91 H 11.17 Gef. C 49.98 H 11.12

Darstellung von 16: Zu 32.46 g (102.1 mmol) (Me₃Si)₂CBr₂ in 200 ml Tetrahydrofuran/100 ml Diethylether (-115°C) tropft man zunächst 102.1 mmol BuLi in 60 ml Hexan, dann 16 ml (112.3 mmol) Me₂PhSiCl, läßt auftauen und filtriert von LiCl ab (fällt ab -95°C aus). Die fraktionierende Hochvakuumdestillation der Reaktionslösung liefert bei 60°C Lösungsmittel, Butylbromid, wenig (Me₃Si)₂(Bu)CBr, dann bei 125°C 36.15 g (96.9 mmol, 95%) farbloses, alsbald kristallisierendes **16**. Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Umsetzungen von 1-3, 10, 11 mit BuLi bzw. PhLi: Zu einer Lösung von n mmol **1-3, 10, 11** in 10 ml Diethylether, Tetrahydrofuran bzw. Pentan (n = 0.30 mmol, in Ausnahmefällen 0.58 bzw. 0.50 mmol, vgl. Tab. 3) tropft man sehr langsam bei der Temperatur T₁ n mmol (gelegentlich x n mmol; vgl. Tab. 3) Butyllithium in n-Hexan bzw. Phenyllithium in Benzol/Diethylether. Hierauf erwärmt man auf die Temperatur T₂. Nach einer bestimmten Zeit stoppt man die Umsetzung durch Zugabe von 10 n mmol Methanol in 0.5-1.0 ml des jeweiligen Reaktionslösungsmittels. Hierdurch wird - neben gebildetem **15-17** in der Reaktionslösung noch vorliegendes -thermolabiles **1a-3a, 10a, 11a** in thermostabiles **6b**, noch vorliegendes Edukt **1-3, 10, 11** in **6**, gebildetes **15a, 16a** in **15b, 16b** übergeführt (Charakterisierung, Analysen im Falle von **6, 15-17** s. oben, von **6b, 15b, 16b** vgl. unten). Man erwärmt das mit Methanol versetzte Gemisch auf Raumtemp., engt etwas ein und bestimmt ¹H-NMR-spektroskopisch Art und Menge der Produk-

Tab. 3. Umsetzungen von **1**–**3**, **10**, **11** mit BuLi in n-Hexan bzw. PhLi in Diethylether/Benzol

Verbindung Nr.	Lösungs- mittel ^{a)}	$(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ -Darst., c [mol/l]	RLi ^{b)}	T_1 [°C] ^{e)}	T_2 [°C] ^{d)}	Zeit [min]	Produkt [%]								
							Edukt	6b ^{e)}	17 ^{d)}	15	16	15b	16b		
1	THF	0.03	BuLi	-100	-100	30	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	Et ₂ O	0.03	BuLi	-110	-100	60	58	42	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	BuLi	-110	-100	120	41	59	—	—	—	—	—	—	—
	Pe	0.03	2 BuLi	-100	-100	360	79	ϕ	—	10	—	—	—	—	—
	Et ₂ O	0.03	PhLi	-100	-100	15	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	THF	0.03	BuLi	-78	-78	120	—	88	12	—	—	—	—	—	—
2	Et ₂ O	0.03	BuLi	-78	-78	60	—	41	37	22	—	—	—	—	—
		0.58	BuLi	-78	-78	h)	—	—	40	60	—	—	—	—	—
		0.03	2 BuLi	-78	-78	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pe	0.03	2 BuLi ^{b)}	-78	-78	60 ⁱ⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Et ₂ O	0.03	PhLi	-78	-78	30	—	69	31	—	—	—	—	—	—
		0.03	PhLi	-60	-60	120	—	—	89	—	11	—	—	—	—
3	Pe	0.03	PhLi	-30	-30	15	—	—	69	—	—	—	—	—	—
	Et ₂ O	0.03	2 PhLi	-78	-78	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	PhLi	-30	-30	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	BuLi	-78	-78	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	1.3 BuLi	-100	-78	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	PhLi	-125	-90	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	Et ₂ O	0.03	1.5 PhLi	-125	-78	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	PhLi	-30	-30	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	BuLi	-78	-78	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	PhLi	-78	-78	360	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	PhLi	-125	-100	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0.03	1.2 PhLi	-125	-90	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	T/E	0.50	PhLi	-30	-30	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	T/E	0.50	BuLi	-90	-90	h)	—	—	—	—	—	—	—	—	—

a) THF = Tetrahydrofuran, Pe = Pentan, T/E = THF/Et₂O = 2:1. — b) Molverh. RLi: **1**–**3**, **10**, **11** = 1:1 oder höher (Zahl vor BuLi). — c) Zutropf-temp. für RLi. — d) Thermolysetemp. für $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$. — e) Entspricht der nach der wiedergegebenen Thermolysezeit in der Lösung vorliegenden Menge an **1a**–**3a**, **10a**, **11a**. — f) Jeweils vollständiger Übergang von **1a**–**3a**, **10a**, **11a** in **17** (also 0% **6b**) nach Erwärmen auf Raumtemp. ohne MeOH-Zugabe. — g) **1a** (Vorstufe von **6b**, vgl. Anm. e) wird unter den Reaktionsbedingungen offenbar in **15a** (Vorstufe von **15b**) übergeführt; denn **15a** kann bei -78°C in Hexan nicht aus **15** und BuLi entstehen. — h) Produktaufarbeitung nach Erwärmen auf Raumtemp. ohne MeOH-Zugabe. — i) Gleiche Produktausbeuten erhält man bei Reaktion mit 1 BuLi bzw. nach 300 min Thermolysezeit.

te. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. (Für einen präparativ aufgearbeiteten Ansatz vgl. „Darstellung von 15“.)

Anm.: 1) Tropft man zu den auf -115°C gekühlten Lösungen von **1**–**3**, **10**, **11** in Diethylether langsam eine stöchiometrische Menge PhLi in Et₂O/Benzol (bzw. BuLi in Hexan im Falle **1**–**3**) und erwärmt dann die Reaktionsmischung auf Raumtemp., so bildet sich **17** in quantitativer Ausbeute. 2) tBuLi in doppelt-stöchiometrischer Menge vermag – zum Unterschied von n-BuLi (vgl. Tab. 3) – **1** in Pentan bei -78°C gemäß $1 + 2 \text{ tBuLi} \rightarrow \mathbf{1a} + \text{LiBr} + \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ zu metallieren (es entsteht neben **1a** (Nachweis durch Methanolyse, s. oben) in vergleichbarer Menge ein bisher nicht identifiziertes Produkt mit ¹H-NMR-Signalen u. a. bei $\delta = 0.155$ (s, 2 Me₃Si) und 0.118 (s, Me₂Si) (Substitutionsprodukt ?)). Das unter den Reaktionsbedingungen (Pentan, -78°C , Isobuten) erstaunlich stabile **1a** zerfällt beim Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemp. nicht in **17**; statt dessen entsteht ein Produkt mit einem ¹H-NMR-Signal u. a. bei $\delta = 0.213$. 3) Die Darstellung von (Me₃Si)₂(Me₂XSi)CH (X = Cl, Br, I) kann durch Protolyse von **1a**–**3a** weder mit stärker saurem Methanol (vgl. oben) noch mit weniger saurem tBuBr (Protolyse langsamer als Zerfall von **1a**–**3a**) erfolgen. (Me₃Si)₂(Me₂ClSi)CH (**2b**) läßt sich aber durch Reaktion von **14a** mit HCl in Et₂O bei -30°C quantitativ gewinnen. Nach der Destillation bei $70^{\circ}\text{C}/1$ Torr farblose Krisalle. Schmp. 35°C . – ¹H-NMR (Et₂O): $\delta = -0.327$ (s, CH), 0.185 (s, 2 Me₃Si), 0.500 (s, Me₂Si); (C₆H₆): $\delta = -0.455$ (s, CH), 0.140 (s, 2 Me₃Si), 0.410 (s, Me₂Si). Analysen: Tab. 2.

Umsetzung von 4 mit BuLi bzw. PhLi; Isolierung³¹⁾ und Reaktion von 4a: Man tropft zu **4** in Diethylether (0.03 mol/l, -100°C) eine äquimolare Menge BuLi in Hexan, läßt 10 h reagieren und kondensiert dann während des Erwärmens auf -78°C Et₂O i. Hochvak. ab. Bei weiterem, sehr langsamem (3tägigem) Erwärmen des farblosen, festen Rückstands bis auf 60°C wird in sehr gutem Hochvak. ($< 10^{-5}$ Torr) Butylbromid zusammen mit restlichem Et₂O abgezogen. Die verbleibende Substanz besteht dann nur aus LiF sowie – laut ¹H-NMR-Spektrum des in Et₂O gelösten Produkts – aus **17**.

Offenbar stellt das farblose, feste Produkt zumindest bis 0°C **4a** dar, da in den von der Festsubstanz bei $< 10^{-5}$ Torr abgezogenen gasförmigen Produkten erst ab Raumtemp. **17** (neben BuBr, Et₂O, **4**) massenspektroskopisch nachweisbar ist³¹⁾. Auch reagiert die – längere Zeit auf 0°C erwärmte – Festsubstanz noch mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in der für **4a** typischen Weise⁷⁾ vollständig ab (keine Bildung von **17**).

Tropft man zu **4** in Et₂O (0.03 mol/l; -100°C) eine äquimolare Menge BuLi in Hexan und erwärmt – ohne BuBr abziehen – auf Raumtemp., so enthält die Reaktionslösung laut ¹H-NMR-Spektrum 35% **17** sowie 65% einer Substanz, bei der es sich nach Massen- und ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1, Anm. a) um 1-(Fluordimethylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)pentan, (Me₃Si)₂(Me₂FSi)CBu, handelt (¹H-NMR (Et₂O): $\delta = 0.163$ (d, $J = 0.5$ Hz; 2 Me₃Si), 0.293 (d, $J = 8.1$ Hz; Me₂Si)).

Ein entsprechender Ansatz mit PhLi in Et₂O/Benzol führt nach Erwärmen der Reaktionslösung ausschließlich zu **17** (Charakterisierung: vgl. „Darstellung von 15“). Versetzt man eine aus **4** und PhLi bereitete etherische Lösung von n mmol **4a** bei -78°C mit $5n$ mmol *n*-Butyl- bzw. *tert*-Butylbromid, so enthält die Reaktionslösung ausschließlich die oben erwähnte Verbindung bzw. eine Substanz, bei der es sich nach Massen- und ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1, Anm. a) um (Fluordimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan, (Me₃Si)₂(Me₂FSi)CH (**4b**), handelt (¹H-NMR (Et₂O): $\delta = 0.142$ (d, $J = 0.6$ Hz; 2 Me₃Si), 0.283 (d, $J = 9.0$ Hz; Me₂Si), -0.378 (d, $J = 1.0$ Hz; CH); (C₆H₆): $\delta = 0.133$ (d, $J = 0.6$ Hz; 2 Me₃Si), 0.222 (d, $J = 7.3$ Hz; Me₂Si), -0.473 (d, $J = 1.7$ Hz; CH)).

Anm.: 1) Die Butylierung von **4a** in Et₂O/THF (Verh. 2:1) mit BuBr erfolgt – laut ¹H-NMR-Spektrum – ab ca. -45°C . 2) Setzt man RLi (R = Bu, Ph) mit in Et₂O gelöstem **4** im Molverh.

> 1 μm , so entsteht auch **15a** bzw. **16a** (aus **15a** bildet sich dann beim Erwärmen der Reaktionslösung schließlich $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBu}$ ($\text{X} = \text{Bu}$) (Charakterisierung: s. unten)). 3) Fügt man zu einer gekühlten etherischen Lösung von **4a** Methanol, so bildet sich ein Gemisch von **4b** und **6b**.

Umsetzung von 5 mit BuLi; Brom[dimethyl(trimethylsilyloxy)silyl]bis(trimethylsilyl)methan (18): Man versetzt 0.63 g (2.00 mmol) **5** in 10 ml Pentan mit 2.00 mmol Butyllithium in Hexan, dann mit 0.22 g (2.00 mmol) Chlortrimethylsilan. Die fraktionierende Destillation der Lösung liefert ab 85 °C/Hochvak. 0.73 g (1.90 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ ($\text{X} = \text{Me}_3\text{SiO}$) (**18**). Farblose Flüssigkeit, Sdp. 85 °C/Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.122$ (s, Me_3SiO), 0.230 (s, 2 Me_3Si), 0.307 (s, Me_2Si); (C_6H_6): $\delta = 0.107$ (s, Me_3SiO), 0.262 (s, 2 Me_3Si), 0.330 (s, Me_2Si). Analysen: Tab. 2.

Umsetzung von 6 und 7 mit BuLi, Isolierung und Reaktionen von 6a und 7a: Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 1.17 g (3.58 mmol) **6** bzw. 1.78 g (4.57 mmol) **7** in 20 ml Diethylether wurden 3.58 bzw. 4.57 mmol Butyllithium in Hexan getropft. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die kalte, gelbe Reaktionslösung nur **6a** bzw. **7a** neben Butylbromid. Man zieht i. Hochvak. das Lösungsmittel sowie BuBr während des Erwärmens der Lösung ab. Es verbleibt festes, in aprotischen Lösungsmitteln gut lösliches **6a** bzw. **7a**.

Isolierung von 6a: Die fraktionierende Hochvakuumdestillation des Rückstandes liefert bei 120 °C **6a**. Nach Umkristallisation aus Pentan 0.73 g (2.86 mmol; 80%) (vgl. Tab. 1, 2).

Isolierung von 7a: Nach Lösen des Rückstandes in Pentan, Filtration der Lösung und Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.23 g (3.88 mmol; 85%) unreines **7a** (vgl. Tab. 1, 2).

Im Zuge des Erwärmens der aus **6** bzw. **7** und BuLi erhaltenen Reaktionslösung reagiert entstandenes *Butylbromid* (falls nicht rasch abgetrennt) quantitativ mit **6a** bzw. **7a** unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBu}$:

$\text{X} = \text{MeO}$: Farbloses Öl, Sdp. 70 °C/Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.125$ (s, 2 Me_3Si), 0.192 (s, Me_2Si), 0.7–1.8 (m, Bu); (C_6H_6): $\delta = 0.217$ (s, 2 Me_3Si), 0.192 (s, Me_2Si), 0.7–1.8 (m, Bu), 3.20 (s, MeO). – MS (70 eV): 304 (M^+).

$\text{X} = \text{PhO}$: Farbloses Öl, Sdp. 115 °C/Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.217$ (s, 2 Me_3Si), 0.317 (s, Me_2Si), 0.7–1.8 (m, Bu), 7.00 (m, Ph); (C_6H_6): $\delta = 0.252$ (s, 2 Me_3Si), 0.302 (s, Me_2Si), 0.7–1.8 Hz (m, Bu). Analysen: Tab 2.

Die *Protolyse* von **6a** bzw. **7a** mit Wasser liefert $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$:

$\text{X} = \text{MeO}$ (**6b**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 40 °C/Ölpumpenvak. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = -0.538$ (s, CH), 0.115 (s, 2 Me_3Si), 0.167 (s, Me_2Si); (C_6H_6): $\delta = -0.550$ (s, CH), 0.172 (s, 2 Me_3Si), 0.155 (s, Me_2Si), 3.20 (s, MeO). Analysen: Tab. 2.

$\text{X} = \text{PhO}$ (**7b**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 90 °C/Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = -0.350$ (s, CH), 0.187 (s, 2 Me_3Si), 0.303 (s, Me_2Si), 7.00 (m, Ph); (C_6H_6): $\delta = -0.400$ (s, CH), 0.195 (s, 2 Me_3Si), 0.263 (s, Me_2Si). Analysen: Tab. 2.

6a setzt sich in siedendem Tetrahydrofuran in 48 h mit Chlortrimethylsilan zu *(Methoxydimethylsilyl)tris(trimethylsilyl)methan*, $(\text{Me}_3\text{Si})_3(\text{Me}_2\text{XSi})\text{C}$ ($\text{X} = \text{MeO}$) um. Schmp. > 270 °C, Sdp. 90 °C/Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.250$ (s, 3 Me_3Si), 0.288 (s, Me_2Si); (C_6H_6): $\delta = 0.255$ (s, 3 Me_3Si), 0.303 (s, Me_2Si), 3.17 (s, MeO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{OSi}_4$ (320.8) Ber. C 48.67 H 11.31 Gef. C 48.29 H 11.15

Umsetzung von 8 mit BuLi bzw. PhLi; Isolierung³¹⁾ und Reaktionen: Man tropft zu **8** in Diethylether (0.02 mol/l, –100 °C) eine äquimolare Menge BuLi in Hexan, läßt 10 h reagieren und kondensiert dann während des Erwärmens auf –78 °C Et_2O i. Hochvak. ab. Bei weiterem,

sehr langsamem (2tägigem) Erwärmen des farblosen, festen Rückstands bis auf 50°C wird in sehr gutem Hochvak. ($< 10^{-5}$ Torr) Butylbromid zusammen mit restlichem Et₂O abgezogen. Die verbleibende Substanz besteht dann nur aus PhSLi sowie – laut ¹H-NMR-Spektrum des in Et₂O gelösten Produkts – aus 17.

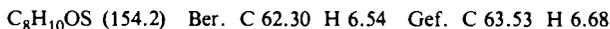
Offenbar stellt das farblose, feste Produkt zumindest bis –20°C **8a** dar, da die – nur bis –20°C erwärmte – Festsubstanz noch mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien u. a. in der für **8a** typischen Weise⁷⁾ abreagiert (nur untergeordnete Bildung von 17).

Tropft man zu **8** in Et₂O (0.03 mol/l, –78°C) eine äquimolare Menge BuLi in Hexan und erwärmt – ohne BuBr abzuziehen – auf Raumtemp., so enthält die Reaktionsmischung laut ¹H-NMR-Spektrum nach 10stdg. Reaktionszeit ca. 22% **8a**, 8% **17** sowie 70% einer aus **8a** und BuBr gebildeten Substanz (s. unten), bei der es sich nach Massen- und ¹H-NMR-Spektrum (Et₂O): $\delta = 0.263$ und 0.285 , Flächenverh. 3:1) nicht um (Me₃Si)₂(Me₂XSi)Cbu (X = PhS) handelt.

Ein entsprechender Ansatz mit PhLi in Et₂O/Benzol führt nach Erwärmen der Reaktionslösung ausschließlich zu **17** (Charakterisierung: vgl. „Darstellung von **15**“). Versetzt man eine aus **8** und PhLi bereitete etherische Lösung von *n* mmol **8a** bei –78°C mit 5*n* mmol *n*-Butyl- bzw. *tert*-Butylbromid, so enthält die Reaktionslösung ausschließlich die bereits erwähnte Verbindung (¹H-NMR-Signale bei $\delta = 0.263$ und 0.285) bzw. eine Substanz, bei der es sich nach Massen- und ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1, Anm. a) um [Dimethyl(phenylthio)silyl]bis(trimethylsilyl)methan, (Me₃Si)₂(Me₂XSi)CH (X = PhS) (**8b**), handelt (¹H-NMR (Et₂O): $\delta = 0.208$ (s, 2 Me₃Si), 0.292 (s, Me₂Si), -0.433 (s, CH)).

Anm.: Fügt man zu einer gekühlten etherischen Lösung von **8a** Methanol, so bildet sich **6b**.

Umsetzung von **9** mit MeLi bzw. BuLi: Zu 1.24 g (2.74 mmol) **9** in 20 ml Diethylether (–110°C) werden 2.82 mmol Methylolithium in Diethylether getropft. Anschließend gibt man zur Reaktionslösung (–40°C) 4 mmol Chlortrimethylsilan, filtriert von gebildetem LiCl ab, befreit von Et₂O und trennt mit Pentan in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil auf. Die fraktionierende Destillation der Lösung liefert bei 85°C/Hochvak. 0.95 g (2.46 mmol, 90%) (Me₃Si)₂(Me₂XSi)CBr (X = Me₃SiO) (**18**) (Charakterisierung: s. oben), die fraktionierende Destillation des Rückstands bei 100°C/Hochvak. 0.30 g (1.94 mmol, 71%) *p*-TolSOME (Schmp. 51°C, Lit.³²⁾ 50–54°C).



Beim Versetzen der aus **9** und MeLi erhaltenen Reaktionslösung mit Wasser entsteht – laut ¹H-NMR-Spektrum – die Verbindung **5**.

Eine entsprechend durchgeführte Umsetzung von **9** mit BuLi und Me₃SiCl liefert 60% (Me₃Si)₂(Me₂XSi)CBr (X = Me₃SiO).

Umsetzung von **12** mit BuLi; Isolierung und Reaktionen von **12a**: Man tropft zu **12** in Diethylether (0.1 mol/l, –78°C) eine äquimolare Menge Butyllithium in Hexan und zieht dann i. Hochvak. Et₂O sowie gebildetes BuBr während des Erwärmens auf Raumtemp. ab (sonst Butylierung von **12a**). Es verbleibt farbloses, hydrolyseempfindliches, in aprotischen Medien gut lösliches **12a** (vgl. Tab. 1, 2).

Etherische Lösungen von **12a** zersetzen sich ab 40°C unter Ph₂PO₂Li-Abscheidung in **17** (95% Ausb.; Charakterisierung: s. oben)⁷⁾. Rascher als der Zerfall erfolgt in Et₂O Reaktion mit Butyllithium unter Bildung von **15a** (Charakterisierung: Tab. 1 und weiter unten). Statt BuLi setzt sich auch Lithiumphenolat (dargestellt aus PhOH in Et₂O und BuLi) mit **12a** in Et₂O bei Raumtemp. im Laufe von 6 h um. Es bildet sich **7a** (Charakterisierung: Tab. 1, 2 sowie durch Reaktion mit H₂O bzw. BuBr, s. oben).

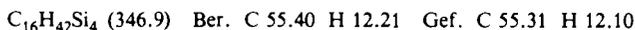
Umsetzung von 13 bzw. 14 mit BuLi; Reaktionen von 13a und 14a: Man tropft zu **13** bzw. **14** in Diethylether (0.1 mol/l, -78°C) eine äquimolare Menge Butyllithium in Hexan. Hierbei bilden sich unter Gelbfärbung der Reaktionslösung **13a** bzw. **14a**. Beim Erwärmen der Lösung zersetzen sich die Lithiumverbindungen ab 10°C bzw. -15°C unter LiX-Abscheidung in **17** (15 bzw. 35%; Charakterisierung s. oben) und nicht identifizierte Produkte⁷⁾. Im Thermolysat von **14a** finden sich – abgesehen von **17** – z. B. Produkte mit folgenden $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen: $\delta = 0.130, 0.143, 0.158, 0.177, 0.188, 0.307, 0.472, 0.485$. Die Signale bei $\delta = 0.188$ und 0.307 (Flächenverhältnis 3:1) gehen wohl auf $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$ ($\text{X} = \text{PhO}$; **7b**) zurück (ca. 10%; Charakterisierung s. oben).

Die aus 0.84 g (1.55 mmol) **14** in 15 ml Et_2O und 1.55 mmol BuLi bei -78°C erhaltene etherische Lösung von **14a** und BuBr reagiert mit *Butyllithium* unter Bildung von **15a** (Charakterisierung: Tab. 1 und weiter unten). Beim Erwärmen des Reaktionsgemischs (**15a**/BuBr/ $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$) beobachtet man dann *Butylierung* unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BuSi})\text{CBu}$. Ausb. 0.45 g (1.36 mmol, 88%); farbloses Öl nach der Destillation bei 110°C /Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.132$ (s, Me_2Si), 0.147 (s, 2 Me_3Si), $0.7-1.8$ (m, Bu); (C_6H_6): $\delta = 0.197$ (s, Me_2Si , 2 Me_3Si), $0.7-1.8$ (m, Bu). Analysen: Tab. 2.

Statt BuLi reagiert auch *Lithiumphenolat* mit **14a** (dargestellt aus 0.61 g (1.27 mmol) **14** in 10 ml Et_2O und 1.27 mmol BuLi) bei tiefen Temperaturen in Ether unter Bildung von **7a** (Charakterisierung: Tab. 1, 2). Beim Erwärmen des Reaktionsgemischs wird dann u. a. **7a** von anwesendem BuBr butyliert. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die Reaktionslösung $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBu}$ ($\text{X} = \text{PhO}$) (Analysen: Tab. 2), sowie **17** (Charakterisierung: s. oben). Durch *Protolyse* mit schwachen Säuren (Cyclopentadien, Aceton⁸⁾) läßt sich **14a** in eine Substanz verwandeln, bei der es sich – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1, Anm. a) – um $[(\text{Diphenoxyphosphoryloxy})\text{dimethylsilyl}]bis(\text{trimethylsilyl})\text{methan}$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$ ($\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4$) (**14b**) handelt. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = -0.333$ (s, CH), 0.142 (s, 2 Me_3Si), 0.397 (s, Me_2Si), 7.25 (m, 2 Ph).

Anm.: Fügt man zu einer gekühlten etherischen Lösung von **14a** (entsprechendes gilt wohl für **13a**) Methanol, so bildet sich **6b**.

Umsetzung von 15 und 16 mit RLi; Reaktionen von 15a und 16a: Man tropft zu **15** in Diethylether (-78°C , 0.1 mol/l) eine äquimolare Menge Butyllithium in Hexan und zieht dann i. Hochvak. Et_2O sowie gebildetes BuBr während des Erwärmens auf Raumtemp. ab. Es verbleibt farblos, in aprotischen Medien lösliches **15a** (vgl. Tab. 1). Zur Charakterisierung wurde **15a** in Et_2O aufgenommen und bei Raumtemp. mit Chlortrimethylsilan behandelt. Es bildet sich $(\text{Butyldimethylsilyl})tris(\text{trimethylsilyl})\text{methan}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3(\text{Me}_2\text{BuSi})\text{C}$. Farblose Kristalle nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Pentan. Schmp. 98°C , Sdp. 100°C /Hochvak. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.247$ (s, Me_2Si), 0.265 (s, 3 Me_3Si), $0.7-1.8$ (m, Bu); (C_6H_6): $\delta = 0.290$ (s, Me_2Si , 3 Me_3Si), $0.7-1.8$ (m, Bu).



Wird beim Erwärmen der etherischen Reaktionslösung von **15** und BuLi das gebildete *Butylbromid* nicht abgezogen, so erfolgt Butylierung unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BuSi})\text{CBu}$ (Charakterisierung s. oben und Tab. 2). Durch *Protolyse* (z. B. mit MeOH) läßt sich **15a** in eine Substanz verwandeln, bei der es sich – laut Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1, Anm. a) – um $(\text{Butyldimethylsilyl})bis(\text{trimethylsilyl})\text{methan}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BuSi})\text{CH}$ (**15b**), handelt. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = -0.747$ (s, CH), 0.130 (s, 2 Me_3Si), 0.117 (s, Me_2Si); (C_6H_6): $\delta = -0.797$ (CH), 0.150 (s, 2 Me_3Si), 0.140 (s, Me_2Si).

Entsprechend **15** setzt sich **16** mit PhLi in Et_2O unter Bildung von **16a** um (vgl. Tab. 1). Nach Zugabe von H_2O enthält die Reaktionslösung eine Substanz, bei der es sich – laut Massen- und

¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1, Anm. a) – um (Dimethylphenylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan, (Me₃Si)₂(Me₂PhSi)CH (**16b**) handelt. – ¹H-NMR (Et₂O): δ = –0.353 (s, CH), 0.046 (s, 2 Me₃Si), 0.382 (s, Me₂Si); (C₆H₆): δ = –0.395 (s, CH), 0.092 (s, 2 Me₃Si), 0.392 (s, Me₂Si).

Anm.: Eine bei –78°C bereitete und auf –40°C erwärmte etherische Lösung von **15** (0.03 mol/l) und BuLi (Molverh. 1:1) enthält nach 60 min Reaktionszeit 90% **15** und 10% **15a**.

Brom[(diphenylphosphoryloxy)dimethylsilyl]methan, Me₂XSiCH₂Br (X = Ph₂PO₂); Darstellung und Umsetzung mit BuLi: Entsprechend **12** (s. oben) erhält man Me₂XSiCH₂Br (X = Ph₂PO₂) aus Me₂ClSiCH₂Br und AgX in 80proz. Ausb., Schmp. 30°C. – ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.357 (s, CH₃), 2.63 (s, CH₂), 7.58 (m, Ph); (C₆H₆): δ = 0.288 (s, CH₃), 2.42 (s, CH₂).

C₁₅H₁₈BrO₂PSi (369.3) Ber. C 48.78 H 4.91 Gef. C 48.94 H 4.95

Zu 1.43 g (3.87 mmol) der dargestellten, in Et₂O bei –100°C gelösten Verbindung tropft man 3.87 mmol BuLi in Hexan, wobei die Lösung eine gelbe Farbe annimmt. Beim langsamen Erwärmen scheidet sich ab –76°C Ph₂PO₂Li ab. Laut ¹H-NMR-Spektrum hat sich quantitativ 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan, (Me₂Si–CH₂)₂, gebildet (Identifizierung durch Vergleich mit einer authentischen Probe)³³.

- 1) 3. Mitteil. über ungesättigte Siliciumverbindungen; 2. Mitteil.: Lit.²⁾; zugleich 51. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 50. Mitteil.: N. Wiberg, H. Bayer, S. K. Vasishth und R. Meyers, Chem. Ber. **113**, 2916 (1980).
- 2) N. Wiberg und G. Preiner, Angew. Chem. **90**, 393 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 362 (1978).
- 3) N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, Chem. Ber. **107**, 1456 (1974).
- 4) Vorläufige Mitteil.: N. Wiberg und G. Preiner, Angew. Chem. **89**, 343 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 328 (1977).
- 5) D. Seyferth, R. L. Lambert jr. und E. M. Hanson, J. Organomet. Chem. **24**, 647 (1970).
- 6) D. Seyferth und J. L. Lefferts, J. Organomet. Chem. **116**, 257 (1976).
- 7) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, Chem. Ber., im Druck.
- 8) N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber., im Druck.
- 9) C. H. van Dyke, in A. G. MacDiarmid, Organometallic Compounds of Group IV Elements, Vol. 2, Marcel Dekker, New York 1972. – ^{9a}) S. 227. – ^{9b}) S. 160, 184. – ^{9c}) S. 47.
- 10) E. Lindner und K. Schardt, J. Organomet. Chem. **81**, 145 (1974).
- 11) Analog konnte Me₂ClSi–CH₂Br in Me₂XSi–CH₂Br (X z. B. Ph₂PO₂) umgewandelt werden.
- 12) LiNMe₂ setzt sich mit **1** unübersichtlich um; offenbar greift Amid auch das kohlenstoffgebundene Brom an.
- 13) Vgl.: C. Eaborn und R. W. Bott, in A. G. MacDiarmid, Organometallic Compounds of Group IV Elements, Vol. 1, S. 417, Marcel Dekker, New York 1968.
- 14) Statt der Phenylgruppe läßt sich auch siliciumgebundener Wasserstoff durch Halogeneinwirkung substituieren^{9c}). Der Reaktionsweg (Me₃Si)₂CBr₂ → (Me₃Si)₂(R₂HSi)CBr → (Me₃Si)₂(R₂HalSi)CBr empfiehlt sich insbesondere dann, wenn R sperrig (z. B. C₆H₅) ist (N. Wiberg und G. Preiner, unveröffentlicht).
- 15) **12** ist thermolabil (N. Wiberg und G. Wagner, unveröffentlicht).
- 16) Die Hydrolyseempfindlichkeit steigt z. B. in der Reihe **4** < **12** < **14** < **1**, **10**, **11**.
- 17) G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, Vol. 1, S. 14, 3. Aufl., Methuen, London 1967.
- 18) G. Wittig, U. Pockels und H. Dröge, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 1903 (1938); H. Gilman, W. Langham und A. L. Jacoby, J. Am. Chem. Soc. **61**, 106 (1939).
- 19) Offenbar läßt sich aber **9** in THF/Et₂O bei Raumtemp. mit Lithiumamalgam in eine Lithiumverbindung umwandeln, die unter den Reaktionsbedingungen allerdings sofort in LiX und **17** zerfällt (N. Wiberg und G. Preiner, unveröffentlicht).
- 20) Auch Isobuten – das Folgeprodukt der tBuBr-Deprotonierung – stört, da es mit dem aus (Me₃Si)₂(Me₂XSi)ClI erzeugbaren Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂⁸⁾ zu reagieren vermag.

- ²¹⁾ Alkoholat vermag entsprechend mit den stabileren Verbindungen $\text{Me}_2\text{XSi} - \text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ unter X/OR-Austausch zu reagieren. Aus **4**, **8** bzw. **12** – **14** und PhLi in $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$ bereitete Lösungen von **4a**, **8a**, bzw. **12a** – **14a** können demgemäß auch etwas $\text{Me}_2(\text{EtO})\text{Si} - \text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ enthalten, wenn die benutzte PhLi-Lösung Spuren des Etherspaltungsprodukts EtOLi aufwies (¹H-NMR vgl. Tab. 1).
- ²²⁾ Im Falle der weniger sperrigen, aus $\text{Me}_2\text{XSiCH}_2\text{Br}^{11)}$ und RLi zugänglichen Lithiumverbindungen $\text{Me}_2\text{XSiCH}_2\text{Li}$ bildet sich das Disilacyclobutan $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_2$ offenbar bevorzugt unter intermolekularer LiX-Eliminierung⁷⁾.
- ²³⁾ M. F. Shostakovskii und K. I. Kondrat'ev, Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk **1956**, 811 [Chem. Abstr. **51**, 3486i (1957)].
- ²⁴⁾ J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc. **73**, 826 (1951).
- ²⁵⁾ R. Schiller und R. Otto, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1584 (1876).
- ²⁶⁾ P. Claesson und K. Wallin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1850 (1879).
- ²⁷⁾ L. I. Smith und O. W. Cass, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1603 (1932).
- ²⁸⁾ K. Sasse, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XII/1, S. 239, Thieme, Stuttgart 1963.
- ²⁹⁾ A. Michaelis und F. Kammerer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1306 (1875).
- ³⁰⁾ M. Rapp, Liebigs Ann. Chem. **224**, 158 (1884).
- ³¹⁾ Zusammen mit G. Fischer untersucht.
- ³²⁾ Beilstein, Bd. 6/1, 207.
- ³³⁾ G. Fritz, W. Kemmerling, G. Sonntag, H. J. Becher, E. A. V. Ebsworth und J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. **38**, 10 (1963).

[349/80]