

## 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  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{F}, p\text{-TolSO}_2, p\text{-TolSO}_3, \text{MesSO}_3, \text{Ph}_2\text{PO}_2, \text{Ph}_2\text{PO}_3, \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ) oder  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{HO}, \text{RO}, \text{RS}, \text{Bu}, \text{Ph}$ ). 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  $\text{LiX}$ -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  $\text{HZ}$  (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  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CY}$  ( $\text{X} = \text{e. g. Hal}, \text{RO}, \text{RS}; \text{Y e. g. Br}, \text{Li}$ )**

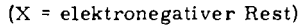
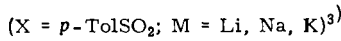
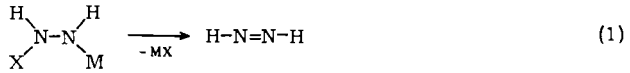
Bromtrisilylmethanes  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$  (**1–15**) are formed as a result of the reaction of  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{PhSi})\text{CBr}$  (**16**) with iodine monochloride, bromine and iodine ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) respectively, and also through the reaction of  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{BrSi})\text{CBr}$  (**1**) with  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{F}, p\text{-TolSO}_2, p\text{-TolSO}_3, \text{MesSO}_3, \text{Ph}_2\text{PO}_2, \text{Ph}_2\text{PO}_3, \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ) or  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{HO}, \text{RO}, \text{RS}, \text{Bu}, \text{Ph}$ ). 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  $\text{LiX}$  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  $\text{HZ}$  (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) erzeugen<sup>4</sup>. 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

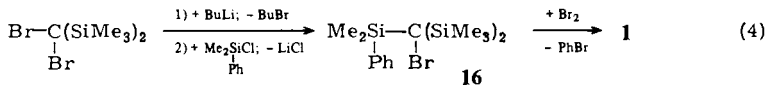
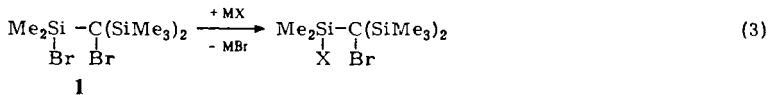


Die vorliegende Veröffentlichung behandelt zunächst die Darstellung silylierter Brommethane  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$  (bisher bekannt mit  $\text{X} = \text{Me}^5, \text{Cl}^6$ ). Diese lassen sich mit lithiumorganischen Verbindungen leicht in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$  umwandeln, welche ihrerseits im Sinne der Gleichung (2) unter  $\text{LiX}$ -Eliminierung zerfallen können<sup>4)</sup>. 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 Nachweis<sup>7)</sup> sowie Reaktivität<sup>8)</sup> 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“<sup>9a,10)</sup> ( $\text{M} = \text{Ag}$ ;  $\text{X}$  vgl. Tab. 1)<sup>11)</sup>. Darüber hinaus läßt sich das siliciumgebundene Brom in bekannter Weise<sup>9b)</sup> auch durch Reaktion von **1** mit Säuren  $\text{HX}$  bzw. deren Alkalimetallderivaten gegen  $\text{X}$  austauschen ( $\text{M} = \text{H, Li, Na}$ ;  $\text{X}$  vgl. Tab. 1)<sup>12)</sup>.

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



Außer mit Brom läßt sich die  $\text{Si}-\text{Ph}$ -Bindung des Reaktanden  $\text{Me}_2\text{PhSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  (**16**) in bekannter Weise<sup>13)</sup> auch durch Iodchlorid bzw. Iod spalten. Es entsteht dann – auch auf anderem Wege zugängliches<sup>6)</sup> –  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**) bzw.  $\text{Me}_2\text{ISi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  (**3**) neben Iodbenzol<sup>14)</sup>.

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,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , gewinnen<sup>6)</sup>. 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  $\text{Li}/\text{Br}$ -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<sup>6,7)</sup>.

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 a<sup>1</sup>)

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

Tab. 1 (Fortsetzung)

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

a) Die Me<sub>3</sub>Si- sowie Me<sub>2</sub>Si-<sup>1</sup>H-NMR-Signale von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XSi)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 <sup>1</sup>H-NMR-Signal der CH-Gruppe in (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XSi)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 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XSi)Cl enthält das Lösungsmittel je nach Darstellung der lithiomorganischen Verbindung mit BuLi in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> bzw. PhLi in Et<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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. <sup>7)</sup>). - e) Lit. <sup>6)</sup>; 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) Me<sub>2</sub>(EtO)Si-CY(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): 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*-TolSO<sub>2</sub> über Sauerstoff und nicht über Schwefel an Silicium gebunden; entsprechendes gilt für Ph<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>). - m) Lösungsmittel Tetrahydrofuran/Diethylether im Volumenverhältnis 2:1. - n) Zum Vergleich (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CBr (X = Me)<sup>5)</sup>; Schmp. 194-195°C; <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = 0.242; (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): 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 thermisch<sup>15)</sup> und gegen Sauerstoff stabil sind, aber mehr oder weniger leicht unter Bildung von **5** hydrolysieren<sup>16)</sup>.

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<sup>17,18)</sup>).

### 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**),  $\text{Ph}_2\text{PO}_2$  (**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*-TolSO<sub>2</sub>) 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)<sup>19)</sup>.

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

So bildet sich beispielsweise aus **1** und BuLi bei  $-100^\circ\text{C}$  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  $-100^\circ\text{C}$  in kurzer Zeit vollständig in **1a** über. Andererseits reagiert **1** (elektronegatives X) mit BuLi bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan zu **1a**, wogegen sich **15** (weniger elektronegatives X) unter gleichen Bedingungen nicht zu **15a** umsetzt. Selbst bei  $-40^\circ\text{C}$  bildet sich **15a** in Pentan aus **15** und BuLi nur langsam (10% nach 1 h Reaktionszeit).

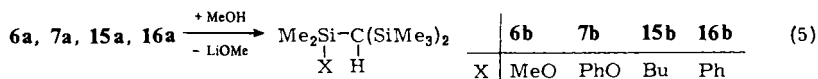
Beim Erwärmen der durch Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$  mit RLi erhaltenen etherischen Reaktionslösungen zersetzen sich die gebildeten Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$  – abgesehen von **6a**, **7a** sowie **15a** und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

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  $0^\circ\text{C}$  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<sup>7,8)</sup>. 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).

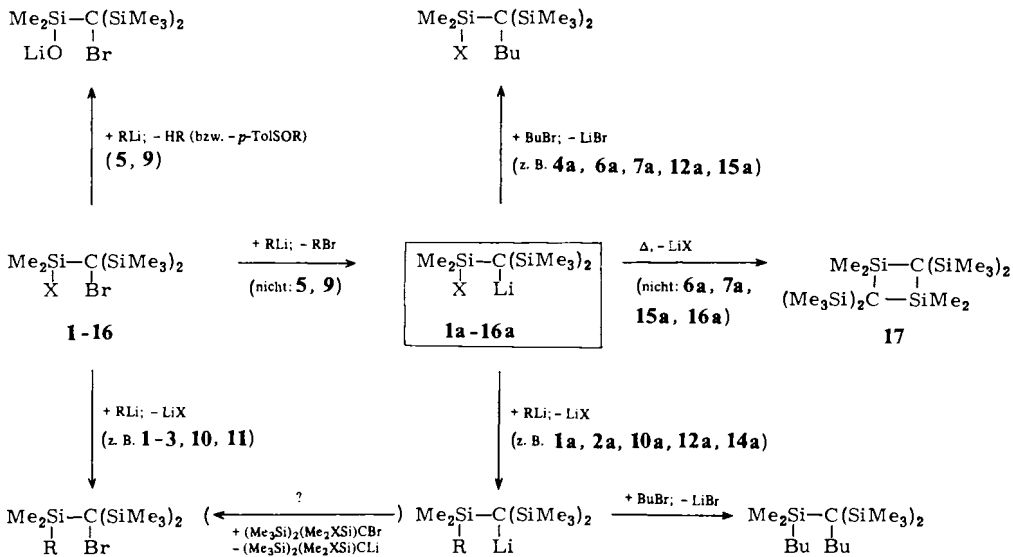


Die durch Umsetzung von Säuren HZ mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$  hervorgehenden Produkte LiZ und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$  können – falls  $Z \neq X$  – ihrerseits unter Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ZSi})\text{CH}$  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)<sup>20)</sup>.

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  $\text{Ph}_2\text{PO}_n$ , F, I < Br < Cl <  $\text{ArSO}_3$  anwächst (z. B. reagieren 3, 1, 2 in  $\text{Et}_2\text{O}$  (0.03 mol/l) bei  $-78^\circ\text{C}$  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  $-78^\circ\text{C}$  22% 15 liefert, entsteht bei der niedrigeren Reaktionstemperatur von  $-100^\circ\text{C}$  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 (R = Bu, 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. Reaktionsschema<sup>21)</sup>). Die X-Substitution erfolgt dabei zum Teil sehr rasch, also bereits bei recht tiefen Temperaturen (z. B.  $-110^\circ\text{C}$  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  $\text{Et}_2\text{O}$ , nicht dagegen Tetrahydrofuran): die Bildung des Disilacyclobutans **17** erfolgt hier – wie einer nachfolgenden Veröffentlichung zu entnehmen ist<sup>7)</sup> – 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  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{R}'\text{Si})\text{CLi}$ <sup>22)</sup>.

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 Synthese<sup>5)</sup> von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$  wurde wie folgt optimiert (in Zusammenarbeit mit G. Wagner): Man tropft zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 32.25 g (100 mmol)  $\text{CBr}_4$  in 100 ml Tetrahydrofuran und 200 ml Diethylether unabhängig voneinander 200 mmol BuLi in 120 ml Hexan und 200 mmol (25.5 ml)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in der Weise, daß die zugegebene  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -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  $80^\circ\text{C}$  30.7 g (92 mmol; 92%)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ . Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>5)</sup>. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.293$ .

Zur Darstellung von AgX (X =  $p\text{-TolSO}_2$ ,  $p\text{-TolSO}_3$ ,  $\text{MesSO}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{PhP(OPh)}_2\text{O}$ ,  $\text{P(OPh)}_2\text{O}_2$ ) wurde jeweils eine 3 M NaX-Lösung (bereitet aus HX und Natronlauge) mit wäßriger  $\text{AgNO}_3$ -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
$\text{MesSO}_3$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AgO}_3\text{S}$	(307.1)	Ber. C 35.20 H 3.61	Gef. C 34.58 H 3.77
$\text{Ph}_2\text{PO}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AgO}_2\text{P}$	(325.1)	Ber. C 44.33 H 3.10	Gef. C 42.68 H 3.37
$\text{Ph}_2\text{PO}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AgO}_3\text{P}$	(341.1)	Ber. C 42.26 H 2.96	Gef. C 41.87 H 2.99
$\text{Ph}_2\text{PO}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AgO}_4\text{P}$	(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  $\delta$  gegen i-TMS angegeben (positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung). Die Molmassen und die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen wurden anhand des  $\text{M}^+$ -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  $60^\circ\text{C}$  (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  $70^\circ\text{C}$ , nimmt in 50 ml Diethylether auf und versetzt mit Quecksilber (zur Beseitigung von überschüssigem ICl).  $\text{Et}_2\text{O}$  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  $130^\circ\text{C}$ , nimmt in 25 ml Diethylether auf und versetzt mit Quecksilber (zur Beseitigung von überschüssigem  $\text{I}_2$ ).  $\text{Et}_2\text{O}$  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 =  $p\text{-TolSO}_2$ ,  $\text{MesSO}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4$ )



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(chlorodimethylsilyl)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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	Br	Brom(mesitylsulfonyloxy)dimethylsilyl)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 <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	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 <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	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	(Chlorodimethylsilyl)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	$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{OSi}_3$	(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*-TolSO<sub>3</sub>) 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 Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> 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 Et<sub>2</sub>O 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 <sup>1</sup>H-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 Et<sub>2</sub>O; Lit.<sup>6)</sup> 213.5-215.5°C). - <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = 0.260 (s, 2 Me<sub>3</sub>Si), 0.552 (s, Me<sub>2</sub>Si); (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.287 (s, 2 Me<sub>3</sub>Si), 0.498 Hz (s, Me<sub>2</sub>Si).

C<sub>18</sub>H<sub>48</sub>Si<sub>6</sub> (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) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CBr<sub>2</sub> 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) Me<sub>2</sub>PhSiCl, läßt auftauen und filtriert von LiCl ab (fällt ab -95°C aus). Die fraktionierende Hochvakuumdestillation der Reaktionslösung liefert bei 60°C Lösungsmittel, Butylbromid, wenig (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(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 T<sub>1</sub> n mmol (gelegentlich x n mmol; vgl. Tab. 3) Butyllithium in n-Hexan bzw. Phenyllithium in Benzol/Diethylether. Hierauf erwärmt man auf die Temperatur T<sub>2</sub>. 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 <sup>1</sup>H-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 <sup>a)</sup>	$(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ -Darst., c [mol/l]	RLi <sup>b)</sup>	$T_1$ [°C] <sup>e)</sup>	$T_2$ [°C] <sup>d)</sup>	Zeit [min]	Produkt [%]							
							Edukt	<b>6b</b> <sup>e)</sup>	<b>17</b> <sup>d)</sup>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>15b</b>	<b>16b</b>	
<b>1</b>	THF	0.03	BuLi	-100	-100	30	-	100	-	-	-	-	-	-
	Et <sub>2</sub> 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 <sup>h)</sup>	10	-	-	11	-	-
	Et <sub>2</sub> O	0.03	PhLi	-100	-100	15	-	100	-	-	-	-	-	-
	THF	0.03	BuLi	-78	-78	120	-	88	12	-	-	-	-	-
<b>2</b>	Et <sub>2</sub> 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	-	-	-	-	-	100	-	-
	Pe	0.03	2 BuLi <sup>i)</sup>	-78	-78	60 <sup>i)</sup>	-	ϕ <sup>h)</sup>	94	-	-	6	-	-
	Et <sub>2</sub> O	0.03	PhLi	-78	-78	30	-	69	31	-	-	-	-	-
		0.03	PhLi	-60	-60	120	-	-	89	-	11	-	-	-
<b>3</b>	Pe	0.03	2 PhLi	-78	-78	15	-	-	69	-	-	-	-	-
		0.03	PhLi	-78	-78	15	-	-	-	-	-	-	-	100
	Et <sub>2</sub> O	0.03	PhLi	-30	-30	15	-	-	-	-	-	-	-	-
		0.03	PhLi	-30	-30	15	-	-	-	-	-	-	-	-
		0.03	BuLi	-78	-78	30	-	37	31	32	-	-	-	-
		0.03	1.3 BuLi	-100	-78	15	-	55	11	6	-	-	-	-
<b>10</b>	Et <sub>2</sub> O	0.03	PhLi	-125	-90	15	-	94	6	-	-	-	-	-
		0.03	1.5 PhLi	-125	-78	60	-	35	12	-	-	-	-	53
		0.03	PhLi	-30	-30	15	-	-	77	-	-	23	-	-
		0.03	BuLi	-78	-78	30	-	96	4	-	-	-	-	-
		0.03	PhLi	-78	-78	360	-	62	38	-	-	-	-	-
		0.03	PhLi	-125	-100	90	-	82	18	-	-	-	-	-
<b>11</b>	Et <sub>2</sub> O	0.03	1.2 PhLi	-125	-90	15	-	13	70	-	-	-	-	17
		0.03	PhLi	-30	-30	15	-	-	69	-	31	-	-	-
	T/E	0.50	BuLi	-90	-90	h)	-	-	45	55	-	-	-	-
	T/E	0.50	BuLi	-90	-90	h)	-	-	67	33	-	-	-	-

a) THF = Tetrahydrofuran, Pe = Pentan, T/E = THF/Et<sub>2</sub>O = 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  $-115^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösungen von **1**–**3**, **10**, **11** in Diethylether langsam eine stöchiometrische Menge PhLi in Et<sub>2</sub>O/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  $-78^{\circ}\text{C}$  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 <sup>1</sup>H-NMR-Signalen u. a. bei  $\delta = 0.155$  (s, 2 Me<sub>3</sub>Si) und 0.118 (s, Me<sub>2</sub>Si) (Substitutionsprodukt ?)). Das unter den Reaktionsbedingungen (Pentan,  $-78^{\circ}\text{C}$ , Isobuten) erstaunlich stabile **1a** zerfällt beim Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemp. nicht in **17**; statt dessen entsteht ein Produkt mit einem <sup>1</sup>H-NMR-Signal u. a. bei  $\delta = 0.213$ . 3) Die Darstellung von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XSi)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. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>ClSi)CH (**2b**) läßt sich aber durch Reaktion von **14a** mit HCl in Et<sub>2</sub>O bei  $-30^{\circ}\text{C}$  quantitativ gewinnen. Nach der Destillation bei  $70^{\circ}\text{C}/1$  Torr farblose Krisalle. Schmp.  $35^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = -0.327$  (s, CH), 0.185 (s, 2 Me<sub>3</sub>Si), 0.500 (s, Me<sub>2</sub>Si); (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = -0.455$  (s, CH), 0.140 (s, 2 Me<sub>3</sub>Si), 0.410 (s, Me<sub>2</sub>Si). Analysen: Tab. 2.

*Umsetzung von 4 mit BuLi bzw. PhLi; Isolierung<sup>31)</sup> und Reaktion von 4a:* Man tropft zu **4** in Diethylether (0.03 mol/l,  $-100^{\circ}\text{C}$ ) eine äquimolare Menge BuLi in Hexan, läßt 10 h reagieren und kondensiert dann während des Erwärmens auf  $-78^{\circ}\text{C}$  Et<sub>2</sub>O i. Hochvak. ab. Bei weiterem, sehr langsamem (3tägigem) Erwärmen des farblosen, festen Rückstands bis auf  $60^{\circ}\text{C}$  wird in sehr gutem Hochvak. ( $< 10^{-5}$  Torr) Butylbromid zusammen mit restlichem Et<sub>2</sub>O abgezogen. Die verbleibende Substanz besteht dann nur aus LiF sowie – laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des in Et<sub>2</sub>O gelösten Produkts – aus **17**.

Offenbar stellt das farblose, feste Produkt zumindest bis  $0^{\circ}\text{C}$  **4a** dar, da in den von der Festsubstanz bei  $< 10^{-5}$  Torr abgezogenen gasförmigen Produkten erst ab Raumtemp. **17** (neben BuBr, Et<sub>2</sub>O, **4**) massenspektroskopisch nachweisbar ist<sup>31)</sup>. Auch reagiert die – längere Zeit auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmte – Festsubstanz noch mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in der für **4a** typischen Weise<sup>7)</sup> vollständig ab (keine Bildung von **17**).

Tropft man zu **4** in Et<sub>2</sub>O (0.03 mol/l;  $-100^{\circ}\text{C}$ ) eine äquimolare Menge BuLi in Hexan und erwärmt – ohne BuBr abzuziehen – auf Raumtemp., so enthält die Reaktionslösung laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 35% **17** sowie 65% einer Substanz, bei der es sich nach Massen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1, Anm. a) um 1-(Fluordimethylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)pentan, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>FSi)CBu, handelt (<sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.163$  (d,  $J = 0.5$  Hz; 2 Me<sub>3</sub>Si), 0.293 (d,  $J = 8.1$  Hz; Me<sub>2</sub>Si)).

Ein entsprechender Ansatz mit PhLi in Et<sub>2</sub>O/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  $-78^{\circ}\text{C}$  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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1, Anm. a) um (Fluordimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>FSi)CH (**4b**), handelt (<sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.142$  (d,  $J = 0.6$  Hz; 2 Me<sub>3</sub>Si), 0.283 (d,  $J = 9.0$  Hz; Me<sub>2</sub>Si),  $-0.378$  (d,  $J = 1.0$  Hz; CH); (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 0.133$  (d,  $J = 0.6$  Hz; 2 Me<sub>3</sub>Si), 0.222 (d,  $J = 7.3$  Hz; Me<sub>2</sub>Si),  $-0.473$  (d,  $J = 1.7$  Hz; CH)).

*Anm.:* 1) Die Butylierung von **4a** in Et<sub>2</sub>O/THF (Verh. 2:1) mit BuBr erfolgt – laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum – ab ca.  $-45^{\circ}\text{C}$ . 2) Setzt man RLi (R = Bu, Ph) mit in Et<sub>2</sub>O gelöstem **4** im Molverh.

> 1  $\mu\text{m}$ , 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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.122$  (s,  $\text{Me}_3\text{SiO}$ ), 0.230 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.307 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.107$  (s,  $\text{Me}_3\text{SiO}$ ), 0.262 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.330 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ). 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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.125$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.192 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0.7–1.8 (m, Bu); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.217$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.192 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0.7–1.8 (m, Bu), 3.20 (s, MeO). – MS (70 eV): 304 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{X} = \text{PhO}$ : Farbloses Öl, Sdp. 115 °C/Hochvak. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.217$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.317 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0.7–1.8 (m, Bu), 7.00 (m, Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.252$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.302 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.538$  (s, CH), 0.115 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.167 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.550$  (s, CH), 0.172 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.155 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 3.20 (s, MeO). Analysen: Tab. 2.

$\text{X} = \text{PhO}$  (**7b**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 90 °C/Hochvak. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.350$  (s, CH), 0.187 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.303 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 7.00 (m, Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.400$  (s, CH), 0.195 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.263 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ). 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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.250$  (s, 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.288 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.255$  (s, 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.303 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 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; Isolierung<sup>31)</sup> 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  $\text{Et}_2\text{O}$  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 Et<sub>2</sub>O abgezogen. Die verbleibende Substanz besteht dann nur aus PhSLi sowie – laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des in Et<sub>2</sub>O gelösten Produkts – aus 17.

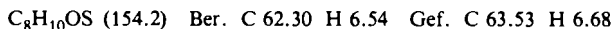
Offenbar stellt das farblose, feste Produkt zumindest bis –20°C **8a** dar, da die – nur bis –20°C erwärmte – Festsubstanz noch mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien u. a. in der für **8a** typischen Weise<sup>7)</sup> abreagiert (nur untergeordnete Bildung von 17).

Tropft man zu **8** in Et<sub>2</sub>O (0.03 mol/l, –78°C) eine äquimolare Menge BuLi in Hexan und erwärmt – ohne BuBr abzuziehen – auf Raumtemp., so enthält die Reaktionsmischung laut <sup>1</sup>H-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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.263$  und  $0.285$ , Flächenverh. 3:1) nicht um (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XSi)Cbu (X = PhS) handelt.

Ein entsprechender Ansatz mit PhLi in Et<sub>2</sub>O/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 (<sup>1</sup>H-NMR-Signale bei  $\delta = 0.263$  und  $0.285$ ) bzw. eine Substanz, bei der es sich nach Massen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1, Anm. a) um [Dimethyl(phenylthio)silyl]bis(trimethylsilyl)methan, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XSi)CH (X = PhS) (**8b**), handelt (<sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.208$  (s, 2 Me<sub>3</sub>Si),  $0.292$  (s, Me<sub>2</sub>Si),  $-0.433$  (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 Et<sub>2</sub>O 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%) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XSi)CBr (X = Me<sub>3</sub>SiO) (**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.<sup>32)</sup> 50–54°C).



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

Eine entsprechend durchgeführte Umsetzung von **9** mit BuLi und Me<sub>3</sub>SiCl liefert 60% (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XSi)CBr (X = Me<sub>3</sub>SiO).

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. Et<sub>2</sub>O 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 Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>Li-Abscheidung in **17** (95% Ausb.; Charakterisierung: s. oben)<sup>7)</sup>. Rascher als der Zerfall erfolgt in Et<sub>2</sub>O Reaktion mit Butyllithium unter Bildung von **15a** (Charakterisierung: Tab. 1 und weiter unten). Statt BuLi setzt sich auch Lithiumphenolat (dargestellt aus PhOH in Et<sub>2</sub>O und BuLi) mit **12a** in Et<sub>2</sub>O bei Raumtemp. im Laufe von 6 h um. Es bildet sich **7a** (Charakterisierung: Tab. 1, 2 sowie durch Reaktion mit H<sub>2</sub>O bzw. BuBr, s. oben).

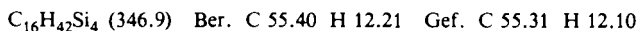
*Umsetzung von 13 bzw. 14 mit BuLi; Reaktionen von 13a und 14a:* Man tropft zu **13** bzw. **14** in Diethylether (0.1 mol/l,  $-78^\circ\text{C}$ ) eine äquimolare Menge Butyllithium in Hexan. Hierbei bilden sich unter Gelbfärbung der Reaktionslösung **13a** bzw. **14a**. Beim Erwärmen der Lösung zersetzen sich die Lithiumverbindungen ab  $10^\circ\text{C}$  bzw.  $-15^\circ\text{C}$  unter LiX-Abscheidung in **17** (15 bzw. 35%; Charakterisierung s. oben) und nicht identifizierte Produkte<sup>7)</sup>. 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  $\text{Et}_2\text{O}$  und 1.55 mmol BuLi bei  $-78^\circ\text{C}$  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  $110^\circ\text{C}$ /Hochvak. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.132$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ),  $0.147$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ),  $0.7-1.8$  (m, Bu); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.197$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ , 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ),  $0.7-1.8$  (m, Bu). Analysen: Tab. 2.

Statt BuLi reagiert auch *Lithiumphenolat* mit **14a** (dargestellt aus 0.61 g (1.27 mmol) **14** in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  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, Aceton<sup>8)</sup>) 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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.333$  (s, CH),  $0.142$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ),  $0.397$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ),  $7.25$  (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 ( $-78^\circ\text{C}$ , 0.1 mol/l) eine äquimolare Menge Butyllithium in Hexan und zieht dann i. Hochvak.  $\text{Et}_2\text{O}$  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  $\text{Et}_2\text{O}$  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.  $98^\circ\text{C}$ , Sdp.  $100^\circ\text{C}$ /Hochvak. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.247$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ),  $0.265$  (s, 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ),  $0.7-1.8$  (m, Bu); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.290$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ , 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ),  $0.7-1.8$  (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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.747$  (s, CH),  $0.130$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ),  $0.117$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.797$  (CH),  $0.150$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ),  $0.140$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ).

Entsprechend **15** setzt sich **16** mit PhLi in  $\text{Et}_2\text{O}$  unter Bildung von **16a** um (vgl. Tab. 1). Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  enthält die Reaktionslösung eine Substanz, bei der es sich – laut Massen- und

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1, Anm. a) – um (Dimethylphenylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>PhSi)CH (**16b**) handelt. – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = –0.353 (s, CH), 0.046 (s, 2 Me<sub>3</sub>Si), 0.382 (s, Me<sub>2</sub>Si); (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = –0.395 (s, CH), 0.092 (s, 2 Me<sub>3</sub>Si), 0.392 (s, Me<sub>2</sub>Si).

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, Me<sub>2</sub>XSiCH<sub>2</sub>Br (X = Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>); Darstellung und Umsetzung mit BuLi:* Entsprechend **12** (s. oben) erhält man Me<sub>2</sub>XSiCH<sub>2</sub>Br (X = Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) aus Me<sub>2</sub>ClSiCH<sub>2</sub>Br und AgX in 80proz. Ausb., Schmp. 30°C. – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = 0.357 (s, CH<sub>3</sub>), 2.63 (s, CH<sub>2</sub>), 7.58 (m, Ph); (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.288 (s, CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, CH<sub>2</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>BrO<sub>2</sub>PSi (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 Et<sub>2</sub>O 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 Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>Li ab. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hat sich quantitativ 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan, (Me<sub>2</sub>Si–CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, gebildet (Identifizierung durch Vergleich mit einer authentischen Probe)<sup>33</sup>.

- 1) 3. Mitteil. über ungesättigte Siliciumverbindungen; 2. Mitteil.: Lit.<sup>2)</sup>; 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. – <sup>9a</sup>) S. 227. – <sup>9b</sup>) S. 160, 184. – <sup>9c</sup>) S. 47.
- 10) E. Lindner und K. Schardt, J. Organomet. Chem. **81**, 145 (1974).
- 11) Analog konnte Me<sub>2</sub>ClSi–CH<sub>2</sub>Br in Me<sub>2</sub>XSi–CH<sub>2</sub>Br (X z. B. Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) umgewandelt werden.
- 12) LiNMe<sub>2</sub> 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<sup>9c</sup>). Der Reaktionsweg (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CBr<sub>2</sub> → (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>HSi)CBr → (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>HalSi)CBr empfiehlt sich insbesondere dann, wenn R sperrig (z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 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/Et<sub>2</sub>O 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 (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>XSi)ClI erzeugbaren Silaethen Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>8)</sup> zu reagieren vermag.



- <sup>21)</sup> 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 (<sup>1</sup>H-NMR vgl. Tab. 1).
- <sup>22)</sup> 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-Eliminierung<sup>7)</sup>.
- <sup>23)</sup> 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)].
- <sup>24)</sup> J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc. **73**, 826 (1951).
- <sup>25)</sup> R. Schiller und R. Otto, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1584 (1876).
- <sup>26)</sup> P. Claesson und K. Wallin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1850 (1879).
- <sup>27)</sup> L. I. Smith und O. W. Cass, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1603 (1932).
- <sup>28)</sup> K. Sasse, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XII/1, S. 239, Thieme, Stuttgart 1963.
- <sup>29)</sup> A. Michaelis und F. Kammerer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1306 (1875).
- <sup>30)</sup> M. Rapp, Liebigs Ann. Chem. **224**, 158 (1884).
- <sup>31)</sup> Zusammen mit G. Fischer untersucht.
- <sup>32)</sup> Beilstein, Bd. 6/1, 207.
- <sup>33)</sup> 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]