

Chem. Ber. 114, 3505 – 3517 (1981)

## Erzeugung und Nachweis des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>1)</sup>: Thermischer Zerfall von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (X z. B. Hal, OR, SR)

Nils Wiberg\*, Gerhard Preiner, Oswald Schieda und Gerd Fischer

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

Eingegangen am 23. Februar 1981

Der thermische Zerfall von  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**, LiX) führt in Diethylether bei  $-102$  bis  $10^\circ\text{C}$  unter intramolekularer LiX-Eliminierung (X = Hal, TosO,  $\text{Ph}_2\text{PO}_n$ , PhS) zum 1,3-Disilacyclobutan  $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**2**). Reaktives Zwischenprodukt ist das Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**), dessen intermediäre Bildung auf kinetischem Wege durch Bestimmung von Reaktionsordnung und -geschwindigkeit der Eliminierungsreaktion sowie auf chemischem Wege durch Abfangen von **1** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wahrscheinlich gemacht werden konnte. In letzterem Falle entsteht ein [2 + 4]-Cycloaddukt sowie ein En-Reaktionsprodukt. Die Geschwindigkeit der intramolekularen LiX-Eliminierung aus **1**, LiX nimmt in der Richtung  $1, \text{LiOTos} > 1, \text{LiCl} > 1, \text{LiBr} > 1, \text{LiI} > 1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li} > 1, \text{LiSPh} \approx 1, \text{LiF} > 1, \text{Ph}_2\text{PO}_2\text{Li}$  ab.

### Generation and Evidence of the Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>1)</sup>: Thermolysis of $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (X e. g. Hal, OR, SR)

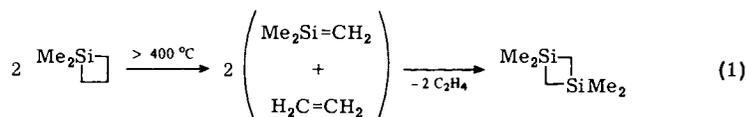
Thermal decomposition of  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**, LiX) in diethyl ether at  $-102$  to  $10^\circ\text{C}$  leads under intramolecular LiX-elimination (X = Hal, TosO,  $\text{Ph}_2\text{PO}_n$ , PhS) to 1,3-disilacyclobutane  $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (**2**). The reactive intermediate product is the silaethene  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**) the intermediate formation of which has been established by the determination of reaction rates and order and also through chemical means by trapping **1** with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene. In the last case a [2 + 4]-cycloadduct as well as an ene-reaction product is formed. The speed of intramolecular LiX-elimination from **1**, LiX decreases in the order:  $1, \text{LiOTos} > 1, \text{LiCl} > 1, \text{LiBr} > 1, \text{LiI} > 1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li} > 1, \text{LiSPh} \approx 1, \text{LiF} > 1, \text{Ph}_2\text{PO}_2\text{Li}$ .

Zum Unterschied von den Ethenen  $\text{>C=C<}$  polymerisieren Silaethene  $\text{>Si=C<}$  selbst bei Raumtemperatur und darunter rasch; sie sind unter Normalbedingungen *instabil*<sup>3)</sup>. Erzeugung und Nachweis der nur bei sehr hohen Temperaturen *stabilen*<sup>4)</sup> und im Normalfall wohl erst bei sehr tiefen Temperaturen *metastabilen* Silaethene zählt deshalb seit langem zu den „klassischen Problemen“ der Siliciumchemie.

Die Bildung eines sich rasch dimerisierenden Silaethens konnte erstmals 1966 als Zwischenprodukt der Gasphasenpyrolyse von 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan wahrscheinlich gemacht werden (1)<sup>5,6)</sup>.

Auf (1)-analogem Wege lassen sich kurzlebige Silaethene  $\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}'_2$  durch [2 + 2]-Cycloreversionen offenbar ganz allgemein bei hohen Temperaturen generieren<sup>6)</sup>.

Chem. Ber. 114 (1981)



Weitere, inzwischen aufgefundene Möglichkeiten der Erzeugung von Silaethenen umfassen [2 + 4]-Cycloreversionen, electrocyclische Reaktionen, Umlagerungen und Eliminierungen (z. B. Retroen-Reaktionen) bei hohen Temperaturen (bzw.  $h\nu$ -Einwirkung)<sup>6</sup>. Die Silaethene entstehen hierbei als reaktive Zwischenprodukte<sup>7</sup>, deren Bildung im wesentlichen aus Reaktionsprodukten des intermediär erzeugten Silaethens mit geeigneten „chemischen Fängern“ (Alkohole, 1,3-Diene) gefolgt wurde<sup>6</sup>.

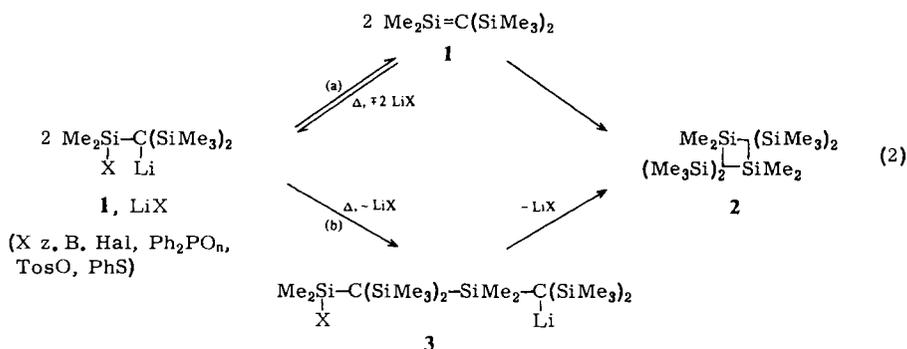
Die für molekülchemische Umsetzungen recht hohen Darstellungstemperaturen der Silaethene auf den oben genannten Wegen [z. B. (1)] schränken die Wahl der Reaktionspartner für die Silaethene stark ein und machen die Isolierung thermolabiler Primär-Reaktionsprodukte unmöglich<sup>6</sup>. Zudem entstehen die – bei höheren Temperaturen gegen intramolekulare Umlagerung nicht immer stabilen<sup>8</sup> – Silaethene durch Pyrolyse (bzw. Photolyse) häufig nur in kleineren Ausbeuten neben unerwünschten Produkten.

Deshalb – aber auch im Hinblick auf eine Silaethen-Isolierung – suchten wir nach einem Weg zur Erzeugung von Silaethenen unter möglichst milden Bedingungen (niedrige Temperaturen, keine Photonen). Im Doppelbindungsaufbau durch „Salz-Eliminierung“, einer auch in der organischen Chemie zum Aufbau von Systemen mit gespannten Mehrfachbindungen genutzten Methode, wurde – wie nachfolgend näher ausgeführt – das gewünschte Darstellungsverfahren aufgefunden<sup>9</sup>.

### Erzeugung des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Verbindungen des Typs  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**, LiX) vermögen mehr oder weniger rasch in LiX und das Disilacyclobutan **2** zu zerfallen<sup>2</sup>. Letzteres entsteht dabei in 15proz. ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_3$ ), 35proz. ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ), 95proz. ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_2$ ) bzw. quantitativer Ausbeute ( $\text{X} = \text{Hal}$ , TosO, PhS).

Für die Bildung von **2** bieten sich insbesondere zwei Reaktionswege an: **1**, LiX könnte im Zuge einer intra- bzw. intermolekularen LiX-Abspaltung auf dem Wege (2a) über das Silaethen **1** bzw. auf dem Wege (2b) über die Siliciumverbindung **3** in **2** übergehen.



Tatsächlich entsteht **2** unter bestimmten Bedingungen wohl gemäß (2b); in vielen Fällen läßt sich indes **1** als kurzlebige Reaktionszwischenstufe der **2**-Bildung nachweisen.

Die Darstellung von **1**, LiX muß zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperaturen von **1**, LiX erfolgen. Mit Vorteil synthetisiert man deshalb **1**, LiX aus  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und Lithiumorganyle; denn RLi vermag  $\text{>C}-\text{Br}$ -Gruppen sehr rasch und mithin bereits bei sehr tiefen Temperaturen ( $-100^\circ\text{C}$ ) in  $\text{>C}-\text{Li}$ -Gruppen überzuführen<sup>2,9,10</sup>. Da Lithiumorganyle (insbesondere  $\text{PhLi}^{2)}$  häufig sogar rascher mit  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  unter Br/Li-Austausch als anderweitig reagieren, lassen sich die **1**-Generatoren **1**, LiX dabei vielfach aus den in organischen Medien gelösten bromhaltigen Vorstufen in Anwesenheit von Reaktanden (z. B. **1**-Fängern) durch Zutropfen von RLi-Lösungen synthetisieren.

Andere vorgeschlagene Methoden zur Darstellung von Verbindungen mit der Atomgruppierung  $\text{>SiX}-\text{CM}<$  ( $\text{M} = \text{Alkalimetall}$ ) wie der Wasserstoff/Lithium-Austausch in  $\text{>SiX}-\text{CH}<$  mit Basen LiB ( $\text{B} = \text{R}, \text{NR}_2$ ) in organischen Medien<sup>11,12</sup>, der Silyl/Natrium-Austausch in  $\text{>SiX}-\text{C}(\text{SiR}_3)<$  mit NaOMe in Methanol<sup>13</sup>, der Halogen/Alkalimetall-Austausch in  $\text{>SiX}-\text{CHal}<$  mit Alkalimetallen<sup>12,14</sup> oder die Addition von Lithiumorganylen an Verbindungen des Typs  $\text{>SiX}-\text{C}=\text{C}<$ <sup>15</sup> führen häufig nicht ausschließlich und insbesondere langsamer zum erwünschten „Silaethen-Generator“. Bildung und Zerfall der Generatoren erfolgen damit gleichzeitig. Als Folge hiervon können die gebildeten Silaethene (wie auch die zugesetzten **1**-Fänger) mit den Edukten (z. B. LiB, M, MeOH) reagieren.

### Nachweis des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Zur Klärung der Frage nach der intermediären Bildung von **1** im Zuge der thermischen Zersetzung von **1**, LiX wurden kinetische und chemische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse seien nachfolgend zunächst anhand der Zersetzungen von **1**, Li-Hal sowie **1**, LiOTos, dann anhand der – mechanistisch etwas komplizierteren – Zersetzungen von **1**, LiSPh sowie **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_n\text{Li}$  erläutert (in den letzteren Fällen vermag LiX selbst als Reaktionspartner bezüglich **1** zu wirken).

#### Zersetzung von **1**, LiX ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTos}$ )

Unter der wohl zutreffenden Voraussetzung, daß **1** ein reaktives, sich augenblicklich dimerisierendes Zwischenprodukt der **1**, LiX-Zersetzung darstellt, sollte der Zerfall von **1**, LiX bzw. die Bildung von **2** auf dem Wege (2a) nach erster, auf dem Wege (2b) nach zweiter *Reaktionsordnung* erfolgen. Tatsächlich zersetzt sich **1**, LiX ( $\text{X} = \text{Hal}, \text{OTos}$ ) in Diethylether bei  $-105$  bis  $10^\circ\text{C}$  nach 1. Ordnung, **1**, LiBr in Tetrahydrofuran nach 2. Ordnung unter Bildung von **2**. In den ersteren Reaktionsfällen ist somit eine intermediäre Bildung von **1** wahrscheinlich. In Diethylether nimmt dabei die *Reaktionsgeschwindigkeit* von **1**, LiX in der Reihe  $\text{1, LiF} \rightarrow \text{1, LiI} \rightarrow \text{1, LiBr} \rightarrow \text{1, LiCl} \rightarrow \text{1, LiOTos}$  zu (Tab. 1).

Für die Zersetzung von **1**, LiF in Diethylether bei  $10^\circ\text{C}$  werden unabhängig davon, ob **1**, LiF in Abwesenheit eines Reaktanden für **1** in das Disilacyclobutan **2** oder in Anwesenheit eines **1**-Fängers (Dimethylbutadien, s. unten) in andere Produkte übergeht, übereinstimmende *Geschwindigkeitskonstanten* aufgefunden [Tab. 1; entsprechendes gilt wohl für den **1**, LiX-Zerfall ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{TosO}$ ) in  $\text{Et}_2\text{O}$ , doch läßt sich **1** in

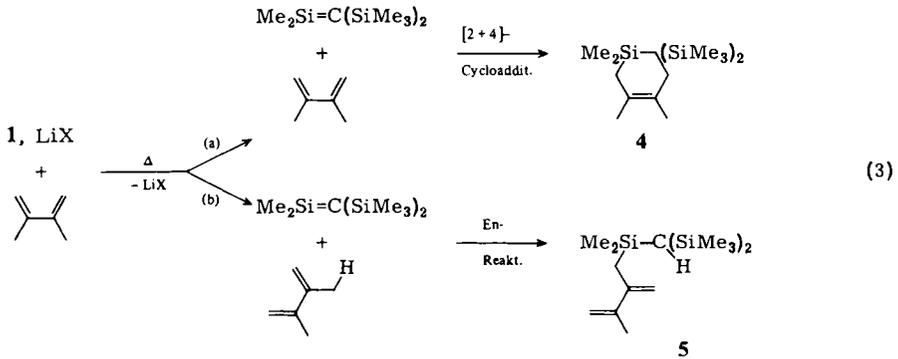
diesen Fällen wegen seiner niedrigen Bildungstemperatur nicht mehr wirkungsvoll mit Dimethylbutadien abfangen (s. unten)]. Die Ergebnisse sprechen wiederum für einen Reaktionsablauf (2a) über **1** als Zwischenstufe. Zudem fordern sie eine Bildung des Disilacyclobutans **2** auf dem Wege einer Dimerisierung von **1** und nicht etwa einer – ebenfalls denkbaren – Reaktion von **1** mit **1, LiX**<sup>16)</sup>.

Tab. 1. Kinetik des **1, LiX**-Zerfalls

Verbindung	<b>1, LiX</b> -Darstellung			<b>1, LiX</b> -Zerfall			
	Verf. <sup>a)</sup>	T [°C]	Lsm. <sup>b)</sup>	DMB <sup>b)</sup>	T' [°C]	10 <sup>4</sup> × k [s <sup>-1</sup> ]	τ <sub>1/2</sub> [min]
<b>1, LiF</b>	I	-78	E (B)	-	8	1.50	77
	I	-78	E (B)	+	8	1.42	81
	I	-78	E (B)	-	38	5.17	22
<b>1, LiCl</b> <sup>c)</sup>	I	-115	E (B)	-	-100	0.509 <sup>h)</sup>	227
	I	-115	E (B)	-	-95	1.03	112
	I	-115	E (B)	-	-90	2.06	56
<b>1, LiBr</b>	I	-100	E (B)	-	-78	1.54	75
	II	-100	E (H)	-	-78	1.88	61
	II	-78	T (H)	-	-78	<sup>d)</sup>	<sup>d)</sup>
<b>1, LiI</b>	I	-90	E (B)	-	-78	0.213	542
	I	-90	E (B)	-	-50	1.82	63
<b>1, LiOTos</b>	I	-120	E (B)	-	-105	1.10	105
<b>1, Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>Li</b> <sup>c)</sup>	I	-78	E (B)	+	15	0.60	192 <sup>e)</sup>
<b>1, Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Li</b>	I	-78	E (B)	+	-10	1.18	98 <sup>f)</sup>
<b>1, LiSPh</b> <sup>c)</sup>	I	-78	E (B)	+	34	6.35	18 <sup>g)</sup>

a) Me<sub>2</sub>XSi – CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + PhLi (I) bzw. + BuLi (II). – b) E = Diethylether, B = Benzol, H = n-Hexan, T = Tetrahydrofuran, DMB = 2,3-Dimethyl-1,3-butadien. Das Reaktionsmedium besteht jeweils aus E bzw. T sowie kleinen Anteilen B bzw. H (Lösungsmittel des eingesetzten Lithiumorganyls) und zusätzlich in einigen Fällen DMB. Die Konzentration von Me<sub>2</sub>XSi – ClLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beträgt 0.025 bzw. 0.0125 (X = TosO, Cl) mol/l, die von DMB 0.25 mol/l. – c) In Zusammenarbeit mit H. Bayer, P. Karabatsis sowie I. Brandstetter. – d) Zerfall nach 2. Ordnung: k = 2.6 × 10<sup>-4</sup> [l mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>]; τ<sub>1/2</sub> = 2564 [min], c<sub>0</sub> = 0.025 mol/l. – e) In Abwesenheit von DMB liegt τ<sub>1/2</sub> bei Raumtemperatur im Bereich mehrerer Wochen, c<sub>0</sub> = 0.025 mol/l. – f) In Abwesenheit von DMB beträgt τ<sub>1/2</sub> bei 0°C ca. 5 h (c<sub>0</sub> = 0.025 mol/l). – g) In Abwesenheit von DMB beträgt τ<sub>1/2</sub> bei 34°C ca. 5 h (c<sub>0</sub> = 0.025 mol/l). – h) Aktivierungsenergie E<sub>a</sub> = 8.6 kcal/mol.

Für die intermediäre Bildung von **1** bei der Thermolyse von **1, LiX** (X = F, Cl, Br, I) sprechen auch *Abfangversuche* mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (für weitere, **1** beweisende Abfangreaktionen vgl. Lit.<sup>17)</sup>): Tropft man beispielsweise zu einer Lösung von Me<sub>2</sub>BrSi – CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub> = CMe – CMe = CH<sub>2</sub> in Diethylether Phenyllithium in Et<sub>2</sub>O/Benzol, so entstehen als Folge des Zerfalls der – durch Br/Li-Austausch zunächst erhaltenen – Verbindung **1, LiBr** neben **2** auch die siliciumorganischen Verbindungen **4** und **5**. Die Bildung von **4** und **5** läßt sich nun zwanglos über eine [2 + 4]-Cycloaddition bzw. eine En-Reaktion des Silaethens **1** mit dem Dien interpretieren (3, X = Br).



Wie nun gefunden wurde, wächst die Ausbeute an **4** und **5** mit steigender Reaktionstemperatur auf Kosten der Ausbeute an **2** stark an, wogegen das Ausbeuteverhältnis von **4** und **5** (ca. 4:1) weniger temperaturabhängig ist (Abb. 1). Beide Ergebnisse sprechen für die Bildung von **4** und **5** nach dem Muster organischer Diels-Alder- bzw. En-Reaktionen (die als typische konzertiert ablaufende Reaktionen der Ethene<sup>18,19</sup> gleichermaßen sehr temperaturbegünstigt sind) und stützen mithin den vorgeschlagenen Reaktionsablauf (3, X = Br). Daß dabei auch das Disilacyclobutan **2** auf dem Wege (2a) über **1** entsteht, folgt aus dem Befund, daß sich die Bildung von **2** bei tieferen Temperaturen durch Verwendung eines ausreichenden Dimethylbutadien-Überschusses zu Gunsten der Bildung von **4** und **5** unterdrücken läßt.

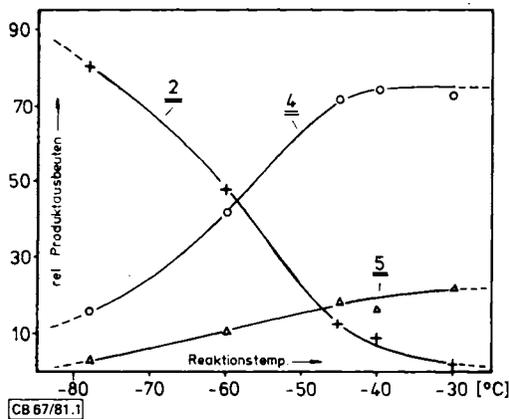


Abb. 1. Thermische Zersetzung von **1**, LiBr (dargestellt aus  $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und PhLi) in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB): Gang der Ausbeuten von **2**, **4**, **5** in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur (Molverh.  $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ : DMB = 1:1)

Die Summe der in Abb. 1 wiedergegebenen Ausbeuten an **2**, **4** und **5** beträgt jeweils 100%. Tatsächlich enthalten die Reaktionsmischungen jedoch noch die Verbindung  $\text{Me}_2\text{RSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ , die sich als Nebenprodukt der hauptsächlich zu  $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  führenden Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  mit RLi bildet<sup>2)</sup>. Die Ausbeute des für die obigen Betrachtungen

unwesentlichen Nebenprodukts wächst mit steigender Umsetzungstemperatur und beträgt bei  $-78$ ,  $-60$ ,  $-45$ ,  $-30^\circ\text{C}$  ca. 0, 10, 20, 30 %, falls  $\text{RLi} = \text{PhLi}$ .

Zersetzt man **1**,LiBr statt in Diethylether im Lösungsmittel Tetrahydrofuran in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, so bilden sich selbst bei hohem Dienüberschuß die Produkte **4** und **5** nicht; es entsteht ausschließlich das Disilacyclobutan **2**. Demnach zersetzt sich **1**,LiBr in Tetrahydrofuran nicht auf dem Wege (2a), ein Ergebnis, das bereits aus der gefundenen zweiten Reaktionsordnung des Eduktzerfalls gefolgert wurde (s. oben).

Auch im Falle der thermischen Zersetzung von **1**,LiF sowie **1**,LiCl und **1**,LiI in Diethylether – nicht dagegen in Tetrahydrofuran – läßt sich die kurzlebige Zwischenstufe **1** mit Dimethylbutadien abfangen ( $3, X = \text{F, Cl, I}$ ) und damit indirekt „sichtbar“ machen<sup>20</sup>. Dabei entstehen die Konkurrenzabfangprodukte **4** und **5** unabhängig von der Silaethenquelle in gleichem Ausbeuteverhältnis, ein Ergebnis, das für ein und dieselbe Zwischenstufe des **1**,LiX-Zerfalls in Diethylether spricht ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ).

Gemessen an den in Abb. 1 wiedergegebenen Verhältnissen des **1**,LiBr-Zerfalls, führt die thermische Zersetzung von **1**,LiCl in Anwesenheit von Dimethylbutadien (Lösungsmittel:  $\text{Et}_2\text{O}$ ) zu jeweils kleineren Ausbeuten der **1**-Abfangprodukte **4** sowie **5** und demgemäß zu einer größeren Ausbeute des **1**-Dimeren **2**. Dieses Ergebnis ist als Folge der höheren Thermolabilität von **1**,LiCl zu verstehen (Tab. 1), die eine größere Stationärkonzentration der reaktiven Zwischenstufe **1** und damit eine beschleunigte **1**-Dimerisierung bedingt<sup>21</sup>. Daß hierbei auch **2** auf dem Wege (2a) über **1** entsteht, folgt wieder daraus, daß sich die **2**-Bildung durch Verwendung eines ausreichenden Dimethylbutadien-Überschusses zu Gunsten der Bildung von **4** und **5** mehr oder weniger stark unterdrücken läßt. Zersetzt man etwa **1**,LiCl in Anwesenheit eines 10fachen Überschusses an Dimethylbutadien, so entsprechen die Ausbeuten der Produkte **2**, **4** und **5** im Temperaturbereich  $-80$  bis  $-20^\circ\text{C}$  etwa den in Abb. 1 für den **1**,LiBr-Zerfall in Anwesenheit äquimolarer Dimethylbutadien-Mengen wiedergegebenen Verhältnissen.

Noch thermolabiler als **1**,LiCl ist **1**,LiOTos (Tab. 1). Demgemäß ist die Fängerfunktion von Dimethylbutadien noch weiter eingeschränkt, und man beobachtet im Falle der Zersetzung von **1**,LiOTos in Diethylether selbst bei  $0^\circ\text{C}$  in Anwesenheit eines 10fachen Dimethylbutadien-Überschusses praktisch ausschließlich **2**-Bildung.

Das letztere Ergebnis lehrt überdies, daß 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nicht direkt mit den lithiumorganischen Verbindungen **1**,LiX zu reagieren vermag: als Vorstufe von **4** und **5** bietet sich nur das Silaethen **1** an. Zum gleichen Schluß führen Konkurrenzabfangreaktionen von **1** beispielsweise mit Butadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien<sup>17</sup>): man erhält, wie bei einer Reaktion mit dem elektrophilen Silaethen **1** – nicht aber mit dem nucleophilen **1**,LiX – zu erwarten ist, eine höhere Ausbeute des  $[2 + 4]$ -Cycloaddukts von **1** mit dem „nucleophileren“ Dimethylbutadien.

#### Zersetzung von **1**,LiX ( $X = \text{SPh, Ph}_2\text{PO}_n$ )

Die thermische Zersetzung von **1**,LiSph sowie **1**, $\text{Ph}_2\text{PO}_n\text{Li}$  ( $n = 2-4$ ) in Diethylether erfolgt auf dem Wege (2a) über **1** als Reaktionszwischenstufe; denn der Zerfall führt in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu **4** und **5** im geforderten Aus-



reagierenden Gruppen R<sup>+</sup> in R<sub>2</sub>XSi-CLiR<sub>2</sub>: abnehmende Sperrigkeit von R fördert die intermolekulare LiX-Eliminierung. So verläuft etwa die Thermolyse von Me<sub>2</sub>XSi-CH<sub>2</sub>Li (X = Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) – also einer sich von 1, LiX durch Ersatz der sperrigen Silylgruppen durch kleine Wasserstoffatome ableitenden Verbindung – nicht über das Silaethen Me<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub>: Der Verbindungszerfall führt auch in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu keinem [2 + 4]-Cycloaddukt (bzw. En-Reaktionsprodukt), sondern ausschließlich zu 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan.

Für das *Gleichgewicht* 1, LiX ⇌ 1 + LiX (3 a) ist offenbar die Basizität von X<sup>-</sup> wichtig: es liegt bei sehr basischem X<sup>-</sup> (z. B. MeO<sup>-</sup>)<sup>2)</sup> auf der linken Seite, bei weniger basischem X<sup>-</sup> (z. B. Ph<sub>2</sub>PO<sub>n</sub><sup>-</sup>, PhS<sup>-</sup> und wohl auch F<sup>-</sup>)<sup>23)</sup> zwischen der linken und rechten Seite und bei nicht basischem X<sup>-</sup> (z. B. Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, TosO<sup>-</sup>) auf der rechten Seite.

Gemäß Tab. 1 zerfallen die einzelnen 1-Generatoren 1, LiX näherungsweise bei folgenden Temperaturen in jeweils einer Stunde auf dem Wege (2a) in 1 und LiX zur Hälfte (Lösungsmittel: Et<sub>2</sub>O):

(2a), X =	F	Cl	Br	I	TosO	Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	PhS
τ <sub>1/2</sub> ≈ 1 h bei	10	-90	-80	-50	-102	30	-10	10°C

Die *Geschwindigkeit* der intramolekularen LiX-Eliminierung aus 1, LiX (also der „Hin-Reaktion“ (2a)<sup>24)</sup>) nimmt damit in der Richtung 1, LiOTos > 1, LiCl > 1, LiBr > 1, LiI > 1, Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Li > 1, LiSPh ≈ 1, LiF > 1, Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>Li ab.

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

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 A. – Massenspektren: Varian CH 7. Die Molmassen aller neu synthetisierten Verbindungen wurden massenspektrometrisch überprüft. – IR-Spektren: Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325. – Tieftemperaturkinetik: Kryostat der Fa. Linde, Höllriegelskreuth, für dessen leihweise Überlassung wir Herrn F. *Bäumler* sehr herzlich danken. – Gaschromatographische Trennungen: Varian Aerograph 202 mit gekoppeltem Massenspektrometer Varian CH 7 für analytische Trennungen; Perkin-Elmer Autoprep F 21 für präparative Trennungen.

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Me<sub>2</sub>XSi-CBr-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I, TosO, Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, PhS)<sup>2)</sup>, EtO<sub>2</sub>C-N=N-CO<sub>2</sub>Et<sup>25)</sup> und Me<sub>2</sub>XSi-CH<sub>2</sub>Br (X = Ph<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>2)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

(PhO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>: 1.79 g (5.0 mmol) (PhO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>Ag<sup>2)</sup> werden mit 0.54 g (5.0 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl in 10 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemp. 2 h umgesetzt. Nach Abfiltrieren von AgCl, Abdampfen von THF, Aufnahme des Rückstandes in Pentan, Abfiltrieren von AgCl, Abdampfen von Pentan verbleibt (PhO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> als farbloses Öl. Ausb. 1.6 g (100%). – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = 0.243 (s, Me<sub>3</sub>Si); (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.148 (s, Me<sub>3</sub>Si).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>PSi (322.4) Ber. C 55.88 H 5.94 Gef. C 56.28 H 6.09

*Kinetik des 1, LiX-Zerfalls*: Zu einer Lösung von 0.19 mmol Me<sub>2</sub>XSi-CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 13 ml Diethylether bzw. Tetrahydrofuran werden bei der Temp. T 0.19 mmol PhLi in Benzol/Diethylether bzw. BuLi in n-Hexan (durch Zugabe von Et<sub>2</sub>O bzw. THF jeweils auf 2 ml verdünnt) getropft, dann gegebenenfalls 1.9 mmol (mit Et<sub>2</sub>O auf 2 ml verdünnt) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

(für Einzelheiten vgl. Tab. 1, für Produktausbeuten vgl. Lit.<sup>2)</sup> sowie unten). Die zeitliche Abnahme der **1**,LiX-Menge (bzw. zeitliche Zunahme der **2**- und gegebenenfalls **4**- sowie **5**-Mengen) bei der Temp.  $T'$  wurde dann entweder direkt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ( $\text{H} = \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_2, \text{PhS}$ ) oder indirekt durch Stoppen der Reaktion mit 0.5 ml Methanol nach bestimmten Thermolysezeiten ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{TosO}, \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ) verfolgt (Geschwindigkeitskonstanten: Tab. 1). In letzterem Fall wird – neben gebildetem **3**<sup>2)</sup> sowie **4** und **5** (Charakterisierung s. unten) in der Reaktionslösung noch vorliegendes – thermolabiles **1**,LiX in thermostabiles, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch leicht nachweisbares  $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>2)</sup> übergeführt.

*Produkte des 1, LiX-Zerfalls in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB):* Zu einer Lösung von 0.30 mmol  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie 0.30 bzw. 3.0 mmol 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 10 ml Lösungsmittel werden bei der Temp.  $T$  0.30 mmol (nach Zugabe von Lösungsmittel 2 ml) PhLi in Benzol/Diethylether bzw. BuLi in n-Hexan getropft (für Einzelheiten vgl. Tab. 2). Hierauf thermolysiert man das Reaktionsgemisch bei der Temp.  $T'$  (Tab. 2) so lange, bis **1**,LiX vollständig zerfallen ist (vgl. Tab. 1) und bestimmt Art (vgl. Lit.<sup>2)</sup> und unten) sowie Ausbeuten der Produkte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (Ergebnisse vgl. Tab. 2, Abb. 1).

Tab. 2. Produktausbeuten des **1**,LiX-Zerfalls in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB)

Verbindung	1, LiX-Darstellung			1, LiX-Zerfall		Produkte [%] <sup>d)</sup>			
	Verf. <sup>a)</sup>	$T$ [°C]	Lsm. <sup>b)</sup>	DMB <sup>c)</sup>	$T'$ [°C]	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>4:5</b>
<b>1</b> ,LiF	I	-78	E (B)	10	8	–	79	21	3.8
<b>1</b> ,LiCl	I	-78	E (B)	10	-78	80	16	4	4.0
	I	-50	E (B)	10	-50	35	53	12	4.4
	I	-30	E (B)	10	-30	10	72	18	4.0
	I	0	E (B)	10	0	0	80	20	4.0
<b>1</b> ,LiBr	II	-90	E (H)	10	-78	42	45	12	3.8
	I	-78	E (B)	1	-78 <sup>e)</sup>	80	16	4	4.0
	I	-30	T (B, E)	1	-30	100	–	–	–
	I	-30	P (B, E)	1	-30	5	75	20	3.8
<b>1</b> ,LiI	I	-78	E (B)	1	-50	11	71	18	3.9
	I	-78	T (B, E)	1	-50	100	–	–	–
<b>1</b> ,LiOTos	I	-115	E (B)	10	-78	100	–	–	–
	I	0	E (B)	10	0	100	–	–	–
<b>1</b> ,Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> Li	II	-78	E (H)	10	15	–	79	21	3.8
<b>1</b> ,Ph <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Li	II	-78	E (H)	20	0	–	80	20	4.0
<b>1</b> ,LiSPh	II	-78	E (H)	10	34	–	80	20	4.0

a)  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{PhLi}$  (I) bzw.  $+ \text{BuLi}$  (II). – b) E = Diethylether, B = Benzol, H = n-Hexan, T = Tetrahydrofuran, P = n-Pentan. In Klammern: kleinere Lösungsmittelanteile (= Lösungsmittel der eingesetzten Lithiumorganyle). Konzentration von  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  ca. 0.025 mol/l. – c) Mole DMB pro mol **1**,LiX. – d) Relative Produktausbeuten (% **2** + % **4** + % **5** = 100%). Neben **2**, **4** und **5** enthält das Reaktionsgemisch u. U. noch die Verbindung  $\text{Me}_2\text{RSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  (R = Ph bzw. Bu), die sich als Nebenprodukt der **1**,LiX-Darstellung bilden kann<sup>2)</sup>. Darüber hinaus entstehen in Tetrahydrofuran – insbesondere bei höheren Thermolysetemperaturen – noch unbekannte Produkte (im Fall der **1**,LiI-Zersetzung in großer Menge). – e) Für weitere entsprechende Umsetzungen bei anderen Temperaturen vgl. Abb. 1.

*Anmerkungen:* 1) Gleiche Ergebnisse werden erhalten, wenn Dimethylbutadien erst nach 1, LiX-Darstellung bei der Temp.  $T$  zum Reaktionsgemisch gegeben wird. 2) Neben 2, 4 und 5 kann das Reaktionsgemisch auch  $\text{Me}_2\text{RSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  enthalten ( $\text{R} = \text{Ph}$  bzw.  $\text{Bu}$ ) als Folge einer Reaktion von  $\text{RLi}$  mit  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  unter X/R-Austausch (vgl. Lit.<sup>2)</sup>). 3) Setzt man  $\text{RLi}$  im Unterschub (Überschub) ein, so findet man als Produkte auch  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{Me}_2\text{RSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $\text{Me}_2\text{BuSi}-\text{CBu}(\text{SiMe}_3)_2$ )<sup>2)</sup>. 4) Im Falle der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{PhLi}$  in Anwesenheit stöchiometrischer Dimethylbutadien-Mengen (Abb. 1) wird mindestens 1/3 des Diens nicht gemäß (3) verbraucht, da einerseits 1, LiBr nicht quantitativ entsteht (insbesondere bei höheren Temperaturen, vgl. Anm. 2)), andererseits gebildetes 1 dimerisiert (insbesondere bei tieferen Temperaturen). Dimethylbutadien liegt also auch zum Reaktionsende noch in endlicher Menge vor.

*Isolierung von 1,1,3,4-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (4) und [Dimethyl(3-methyl-2-methylen-3-butenyl)silyl]bis(trimethylsilyl)methan (5):* Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 3.03 g (5.55 mmol)  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ) in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden zunächst 5.55 mmol  $\text{BuLi}$  in 3.36 ml n-Hexan, anschließend 55.8 mmol (6.3 ml) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach Erwärmen der Lösung auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – 4 und 5 im Molverhältnis ca. 4:1. Nach Abtrennen von unlöslichem  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und Abkondensieren des Reaktionsmediums ( $\text{Et}_2\text{O}$ , Hexan) liefert die fraktionierende Destillation des verbleibenden Rückstands bei  $100-115^\circ\text{C}$ /Hochvak. ein farbloses Öl, das dieselbe Zusammensetzung bezüglich der Isomeren 4 und 5 wie die Reaktionslösung aufweist. Ausb. 1.36 g (4.56 mmol; 83%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{Si}_3$  (298.7) Ber. C 60.31 H 11.47 Gef. C 60.46 H 11.45

*Charakterisierung von 4:* Zur Abtrennung des Diens 5 von 4 wurden 0.60 g (2.01 mmol) 4/5 mit 0.30 mmol (1.0 ml)  $\text{EtO}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2\text{Et}$  4 h bei  $60^\circ\text{C}$  umgesetzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hat sich dann 5 vollständig mit dem Azodicarbonsäureester zu einem [2 + 4]-Cycloaddukt vereinigt. Die fraktionierende Destillation liefert bei  $110^\circ\text{C}$ /Hochvak. farbloses, öliges 4. Sdp.  $90^\circ\text{C}$ /Hochvak. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.088$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.165 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), verdeckt ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.65 (breit, 2  $\text{CCH}_3$ ), 2.32 (m,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.105$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.152 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.08 (m,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.65 (breit, 2  $\text{CCH}_3$ ), 2.28 (m,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ). – IR (Film):  $1596\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 298$  (12%,  $\text{M}^+$ ), 283 (7%,  $\text{M}^+ - \text{Me}$ ), 216 (6%,  $1^+$ ), 210 (29%), 201 (12%), 195 (12%), 155 (19%), 129 (3%), 73 (100%,  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{Si}_3$  (298.7) Ber. C 60.31 H 11.47 Gef. C 59.19 H 11.22

*Charakterisierung von 5:* Die Isolierung von 5 in Spuren aus dem Gemisch 4/5 erfolgte durch präparative Gaschromatographie (Säule: 2.7 m lang, 8 mm Innendurchmesser; stationäre Phase: 5% Apiezon M auf Chromosorb G; Temp.  $185^\circ\text{C}$  isotherm; Trägergas:  $\text{N}_2$ , 1 bar Überdruck; Retentionszeit: 16 min (Retentionszeit von 4: 20 min)). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.600$  (s, CH), 0.087 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.107 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.92 (m,  $\text{SiCH}_2\text{C}$  und  $\text{CCH}_3$ ), ca. 5 (m,  $=\text{CH}_2$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.683$  (s, CH), 0.163 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.188 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.85 (m,  $\text{CCH}_3$ ), 1.97 (m,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 4.8–5.2 (m,  $=\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 298$  (0.3%,  $\text{M}^+$ ), 283 (11%,  $\text{M}^+ - \text{Me}$ ), 241 (1%), 217 (100%,  $1^+ + \text{H}$ ), 201 (8%), 129 (35%), 73 (47%,  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ).

*Anmerkungen:* 1) Für die Konstitutionszuordnungen von 4 und 5 sprechen neben den erwähnten Ergebnissen (z. B. Wirkung von 5 – jedoch nicht 4 – als Dien gegenüber Azodicarbonsäureester;  $m/e = 216$  im Falle von 4, aber 217 im Falle von 5; charakteristisches<sup>2)</sup> Hochfeldsignal nur im Falle von 4) auch spektroskopische Ähnlichkeiten mit entsprechenden, durch Reaktion von 1 mit 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien bzw. Isobuten erhaltenen [2 + 4]-Cycloaddukten bzw. En-Reaktionsprodukten (vgl. Lit.<sup>17)</sup>). 2) Das farblose Produktgemisch 4/5 färbt sich unter Luft-

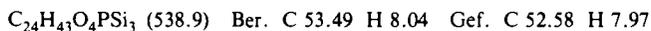
einwirkung gelb. Länger aufbewahrte, gelbe Produktgemische enthalten dann neben den Isomeren **4** und **5** ein weiteres Isomeres, das laut  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum die Verbindung  $\text{Me}_2\text{RSi}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_2 = \text{CMe} - \text{CMe} = \text{CH} -$ ) sein könnte und demzufolge aus **5** durch (radikalische,  $\text{O}_2$ -induzierte?) 1,3-Wasserstoffverschiebung hervorgegangen wäre. Die Isolierung der Substanz in Spuren erfolgte durch analytische Gaschromatographie (wiederholtes Einspritzen des Substanzgemisches und Sammeln der betreffenden Fraktion; Säule: 3.60 m lang; stationäre Phase: 4% Siliconfett DC auf Chromosorb G; Temp.  $185^\circ\text{C}$  isotherm; Trägergas:  $\text{N}_2$  bei 1 bar Überdruck; Retentionszeit: 26.3 min (Retentionszeiten für **4** 33.6 min, für **5** 28.1 min)). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.583$  (s, CH), 0.133 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.305 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.95 und 2.02 (breit, 2  $\text{CCH}_3$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.567$  (s, CH), 0.182 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.337 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.93 (breit, 2  $\text{CCH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 298$  (19%,  $\text{M}^+$ ), 283 (32%,  $\text{M}^+ - \text{Me}$ ), 241 (44%), 227 (13%), 217 (8%,  $\text{I}^+ + \text{H}$ ), 216 (3%,  $\text{I}^+$ ), 203 (20%), 202 (27%), 195 (9%), 157 (10%), 139 (19%), 129 (41%), 73 (100%,  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ).

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ :* Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.64 g (1.17 mmol)  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ) in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden zunächst 1.17 mmol BuLi in 0.71 ml Hexan, anschließend 1.5 ml (11.92 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  getropft. Nach Erwärmen der Lösung auf Raumtemp., Abdensieren des überschüssigen Chlortrimethylsilans (zusammen mit  $\text{Et}_2\text{O}$ , n-Hexan) und Wiederaufnahme des Rückstands in  $\text{Et}_2\text{O}$  (bzw. Benzol) enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – folgende Produkte (nachgewiesen durch Vergleich mit authentischen Proben, Charakterisierung vgl. Lit. bzw. oben): 25% **2**, 10% **6**, 54% **7**, 5%  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3^{17)}$ , 6%  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2^2)$ .

*Anmerkungen:* 1)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  vermag unter den Reaktionsbedingungen ( $T < 0^\circ\text{C}$ ) nicht direkt mit **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  zu reagieren. 2)  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$  ist das Produkt der Insertion des Silaethens **1** in die Si-Cl-Bindung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}^{17)}$ . 3)  $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  ist offenbar durch Reaktion des in  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  stets enthaltenen Chlorwasserstoffs mit **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  gebildet worden<sup>2)</sup>. 4) Die Thermolyse von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (Molverhältnis 1:2 bzw. 1:3) führt zu **6** und **7** im Ausbeuteverhältnis 1:22 bzw. 1:7 ( $\text{Me}_2\text{ClSi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$  bildet sich hierbei nicht).

*Thermolyse von  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CH}_2\text{Li}$  ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ) in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:* Zu einer auf  $-100^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.40 g (6.50 mmol)  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CH}_2\text{Br}$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden zunächst 6.50 mmol BuLi in 3.92 ml n-Hexan, dann 44.25 mmol (5 ml) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien getropft. Beim langsamen Erwärmen scheidet sich ab  $-76^\circ\text{C}$   $\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{Li}$  ab. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hat sich quantitativ 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan gebildet (Identifizierung durch Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>26)</sup>; vgl. auch Lit.<sup>2)</sup>.

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{SiMe}_3$ :* Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.46 g (0.84 mmol)  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ) in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden zunächst 0.48 mmol BuLi in 0.51 ml n-Hexan, anschließend 0.27 g (0.84 mmol)  $(\text{PhO})_2\text{PO}_2\text{SiMe}_3$  in 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach Erwärmen der Lösung auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – 18% Phosphorsäure-diphenylester-dimethyl-tris(trimethylsilyl)methylsilylester (**6**) sowie 82% [Dimethyl(trimethylsilyloxy)silyl]bis(trimethylsilyl)methanphosphorsäure-diphenylester (**7**). Nach Abtrennen von unlöslichem  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und Abdensieren des Reaktionsmediums ( $\text{Et}_2\text{O}$ , n-Hexan) verbleibt **6/7** als öliges, bisher nicht auftrennbares Isomerengemisch.



Die wiedergegebene Konstitution der Isomeren folgt aus Lage und Flächenverhältnis der  $^1\text{H}$ - sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale.

*Charakterisierung von 6:*  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.302$  (s, 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.605 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 6.92 (m, 2 Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.312$  (s, 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.698 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), verdeckt (m, 2 Ph). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ , gegen extern 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -20.8$  (zum Vergleich  $(\text{PhO})_2(\text{O})\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ :  $\delta = -23.3$ ).

*Charakterisierung von 7:*  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.165$  (s,  $\text{Me}_3\text{SiO}$ ), 0.460 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.565 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 6.92 (m, 2 Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.142$  (s,  $\text{Me}_3\text{SiO}$ ), 0.553 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.670 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), verdeckt (m, 2 Ph). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ , gegen extern 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 26.0$  (zum Vergleich  $(\text{PhO})_2(\text{O})\text{PCH}_3$ :  $\delta = 22.0$ ).

- 
- <sup>1)</sup> 4. Mitteil. über ungesättigte Siliciumverbindungen. 3. Mitteil.: Lit.<sup>2)</sup> Zugleich 53. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 52. Mittel.: N. Wiberg, H. Bayer und S. K. Vasisht, Chem. Ber. **114**, 2658 (1981).
- <sup>2)</sup> N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber. **114**, 2087 (1981).
- <sup>3)</sup> Auch Ethene sollten aus thermodynamischen Gründen polymerisieren; die Reaktion ist jedoch kinetisch beachtlich gehemmt.
- <sup>4)</sup> Vgl. z. B. H. Bürger und R. Enjen, Top. Current Chem. **50**, 9 (1974).
- <sup>5)</sup> N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, V. M. Vdovin, P. L. Grinberg, V. I. Zavlyalov und V. D. Oppenheim, Dokl. Akad. Nauk SSSR **171**, 630 (1966) [Chem. Abstr. **66**, 46452q (1967)]; L. E. Gusel'nikov und M. C. Flowers, Chem. Commun. **1967**, 864.
- <sup>6)</sup> L. E. Gusel'nikov und N. S. Nametkin, Chem. Rev. **79**, 529 (1979); Lit. zit. bis Ende 1979; vgl. z. B. auch N. Anner und J. Grobe, J. Organomet. Chem. **190**, 129 (1980); G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer, Angew. Chem. **93**, 615 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 597 (1981), und zit. Lit.; P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier und G. Mihm, Angew. Chem. **93**, 616 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 598 (1981).
- <sup>7)</sup> Über ein „relativ stabiles“ Silaethen berichten A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon und M. El Sheika, J. Am. Chem. Soc. **101**, 83 (1979); A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst und R. K. Kallury, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 191.
- <sup>8)</sup> Vgl. z. B. E. Block und L. K. Revelle, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1630 (1978); T. J. Barton und W. D. Wulff, ebenda **101**, 2735 (1979); C. Eaborn, D. A. R. Happer, P. B. Hitchcock, S. P. Hopper, K. D. Safa, S. S. Washburne und D. R. Walton, J. Organomet. Chem. **186**, 309 (1980).
- <sup>9)</sup> Vorläufige Mitteil.: N. Wiberg und G. Preiner, Angew. Chem. **89**, 343 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 328 (1977).
- <sup>10)</sup> Für den Cl/Li-Austausch siehe z. B. G. Fritz und S. Wartanesian, J. Organomet. Chem. **178**, 11 (1979).
- <sup>11)</sup> R. West und G. A. Gornowicz, J. Organomet. Chem. **28**, 25 (1971); Th. J. Barton und D. S. Banasiak, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5199 (1977); G. Märkl und P. Hofmeister, Angew. Chem. **91**, 863 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 789 (1979).
- <sup>12)</sup> U. Schubert und A. Rengstl, J. Organomet. Chem. **192**, C 25 (1980).
- <sup>13)</sup> C. Eaborn, D. A. R. Happer, K. D. Safa und D. R. M. Walton, J. Organomet. Chem. **157**, C 50 (1978), und zit. Lit.
- <sup>14)</sup> G. Preiner, Dissertation, Univ. München 1979.
- <sup>15)</sup> P. R. Jones und T. F. O. Lim, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2013 (1977); T. J. Barton und D. S. Banasiak, ebenda **99**, 5199 (1977).
- <sup>16)</sup> In letzterem Fall sollte die Zersetzung von **1**, LiX in Abwesenheit eines Fängers doppelt so rasch verlaufen wie in Anwesenheit.
- <sup>17)</sup> N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber. **114**, 3518 (1981), nachstehend.
- <sup>18)</sup> J. Sauer, Angew. Chem. **79**, 76 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 16 (1967); J. W. McIver jr., Acc. Chem. Res. **7**, 72 (1974).
- <sup>19)</sup> H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 597 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 556 (1969).

- <sup>20)</sup> Die Zwischenstufe **1** ist <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bei  $-60^\circ\text{C}$  nicht „direkt sichtbar“; die hohe Reaktivität von **1** erlaubt also auch bei dieser Temperatur keinen nennenswerten Konzentrationsaufbau des Silaethens.
- <sup>21)</sup> Bezüglich **1** ist die **1**-Dimerisierung erster, die **1**-Abfangreaktion zweiter Ordnung. Die Geschwindigkeit der **1**-Dimerisierung wächst deshalb mit der **1**-Konzentration stärker als jene der **1**-Abfangreaktion.
- <sup>22)</sup> **6** ( $\text{M} = \text{Li}$ ) wird unter den Reaktionsbedingungen nicht von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  angegriffen<sup>2)</sup>.
- <sup>23)</sup> Das Gleichgewicht (3a) bildet sich für  $\text{X} = \text{F}$  anders als in den Fällen  $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_n$ , SPh, nicht sichtbar aus, da LiF zum Unterschied von  $\text{Ph}_2\text{PO}_n\text{Li}$  sowie LiSPh aus dem Reaktionsmedium ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) ausfällt, wodurch das Gleichgewicht nach rechts verschoben wird.
- <sup>24)</sup> Für die kinetischen Untersuchungen wurde die „Rück-Reaktion“ (2a) durch Abfangen eines Produktpartners (**1** mittels Dimethylbutadien, LiF durch Niederschlagsbildung) ausgeschaltet.
- <sup>25)</sup> *N. Rabjohn*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, 376 (1955).
- <sup>26)</sup> *G. Fritz, W. Kemmerling, G. Sonntag, H. J. Becher, E. A. V. Ebsworth und J. Grobe*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **38**, 10 (1963).

167/811