

## Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>1)</sup>: Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (X z. B. $(\text{PhO})_2\text{PO}_2$ ) in Anwesenheit von Silaethen-Fängern

Nils Wiberg\*, Gerhard Preiner und Oswald Schieda

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

Eingegangen am 3. März 1981

Das durch thermische LiX-Eliminierung aus  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  als Reaktionszwischenstufe erzeugbare Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**) reagiert mit Reaktanden a–b (z. B.  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{OMe}$ ) unter *Insertion* in die a–b-Bindung, mit  $\text{a}=\text{b}-\text{c}-\text{H}$  (z. B.  $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CH}_2-\text{H}$ ) unter *En-Reaktion* und mit  $\text{a}\text{---}\text{b}$  (z. B.  $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CR}=\text{CH}_2$ ,  $\text{O}=\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{N}$ ) unter [2 + 4]-, [2 + 3]-, [2 + 2]- sowie [2 + 2 + 2]-*Cycloaddition* ab. Die erhaltenen Cycloaddukte sind zum Teil thermolabil und zerfallen unter Cycloreversion u. a. unter Bildung von **1** sowie auch  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ . Folgende Reihe relativer Reaktivitäten von 1-Fängern wurde gefunden (Erzeugung von **1** bei  $-10^\circ\text{C}$ ):  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NMe}_2 < \text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl} < \text{PhC}\equiv\text{N} < 1,3\text{-Butadien} < 2,3\text{-Dimethyl-1,3-butadien} \approx \text{Isobuten} < \text{Me}_3\text{Si}-\text{OMe} < \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3 < \text{PhN}=\text{NPh} < \text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3 \ll \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}=\text{N}$ .

Reactivity 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.  $(\text{PhO})_2\text{PO}_2$ ) in the Presence of Silaethene Trapping Reagents

Silaethene  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**), generated as a reaction intermediate by the thermal elimination of LiX from  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ , combines with the reactants a–b (e. g.  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl}$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{OMe}$ ) with *insertion* in the a–b bond, with  $\text{a}=\text{b}-\text{c}-\text{H}$  (e. g.  $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CH}_2-\text{H}$ ) under *ene-reaction* and with  $\text{a}\text{---}\text{b}$  (e. g.  $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CR}=\text{CH}_2$ ,  $\text{O}=\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ ,  $\text{PhC}\equiv\text{N}$ ) under [2 + 4]-, [2 + 3]-, [2 + 2]- as well as [2 + 2 + 2]-*cycloaddition*. Some of the cycloadducts, so obtained, are thermolabile and decompose under cycloreversion, which may lead to the formation of **1** and also to  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ . The following order of relative reactivity of 1-trapping reagents has been found (formation of **1** at  $-10^\circ\text{C}$ ):  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NMe}_2 < \text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl} < \text{PhC}\equiv\text{N} < 1,3\text{-butadiene} < 2,3\text{-dimethyl-1,3-butadiene} \approx \text{isobutene} < \text{Me}_3\text{Si}-\text{OMe} < \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3 < \text{PhN}=\text{NPh} < \text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3 \ll \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}=\text{N}$ .

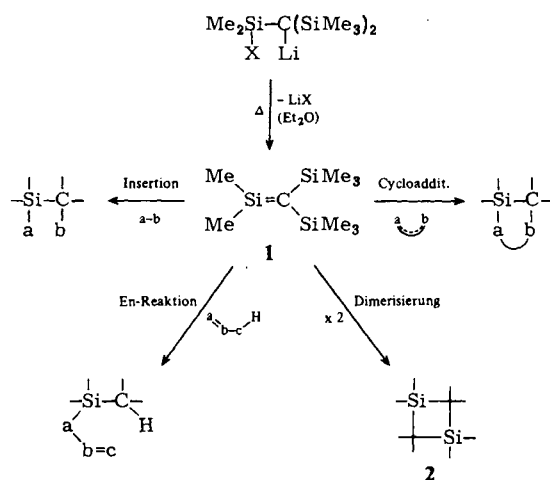
Mit der thermischen LiX-Eliminierung aus Lithiumverbindungen des Typs  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$  (X z. B. Hal, PhS,  $(\text{PhO})_2\text{PO}_2$ , TosO) wurde eine einfache Möglichkeit gefunden, das Silaethen **1** unter sehr milden Bedingungen in organischen Medien darzustellen (vgl. Schema 1)<sup>2)</sup>. **1** entsteht allerdings nur als reaktive Zwischenstufe, die sich selbst bei tiefen Temperaturen rasch dimerisiert<sup>2)</sup>. Erzeugt man das Silaethen jedoch in Anwesenheit von Reaktanden (Fängern), so setzt sich **1** mit diesen häufig rascher zu Folgeprodukten als mit sich selbst zum Dimeren um. Damit bietet sich die Gelegenheit, die Reaktivität von **1** eingehend zu untersuchen.

Chem. Ber. 114(1981)

Von Vorteil ist hierbei die – sterisch bedingte – geringe Nucleophilie der 1-Generatoren  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{Cl}$ <sup>3)</sup>: es erfolgen im allgemeinen keine Reaktionen der – häufig elektrophilen – Fänger mit diesen. Eine Ausnahme bilden allerdings protonenaktive Reaktanden HY, welche die 1-Quellen in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{YSi})\text{CH}$  überführen<sup>3)</sup>.

Unsere bisherigen Studien zur Reaktivität des Silaethens **1** lieferten die in Schema 1 zusammengefaßten Ergebnisse<sup>4)</sup>.

Schema 1. Reaktionstypen des Silaethens **1**. X (Temperatur bei der Zerfallshalbwertszeit ca. 1 h): F (10 °C), Cl (-90 °C), Br (-80 °C), I (-50 °C), TosO (-102 °C),  $\text{Ph}_2\text{PO}_2$  (30 °C),  $\text{Ph}_2\text{PO}_4$  (-10 °C), PhS (10 °C)

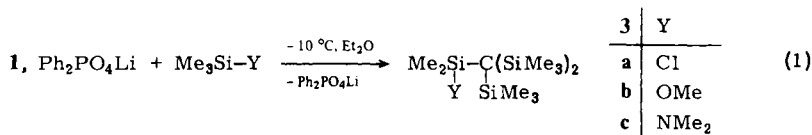


Man beobachtet die 1-Dimerisierung bei der Thermolyse von 1-Generatoren in Anwesenheit stöchiometrischer Fängermengen häufig als mehr oder weniger ins Gewicht fallende Reaktion neben der Umsetzung des Fängers mit **1**. Die unerwünschte Nebenreaktion läßt sich allerdings in vielen Fällen durch einen ausreichenden Überschuß an 1-Fängern unterdrücken. Als günstig erweist sich auch eine langsame Erzeugung von **1**, d. h. eine Zersetzung der 1-Generatoren bei angemessen tiefen Temperaturen.

Nachfolgend seien charakteristische Beispiele für Insertionen, En-Reaktionen und Cycloadditionen von **1** besprochen. Als 1-Quelle diene dabei fast ausschließlich das leicht zugängliche und einfach zu handhabende  $(\text{Ph}_2\text{PO}_4)_2\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{Li}$  (= **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ ). Es könnten indes ebensogut andere 1-Generatoren **1**, LiX verwendet werden (vgl. hierzu Lit.<sup>2)</sup>).

## Insertionen

Das Silaethen **1** vermag sich gemäß (1) in die Si – Y-Bindung von Silylverbindungen  $\text{Me}_3\text{Si} - \text{Y}$  einzuschieben<sup>5)</sup>. Allerdings bleibt das Ausbeuteverhältnis **3a** : **2** auch bei Verwendung eines 10fachen Überschusses an  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  klein (0.2). Noch ungünstiger – nämlich verschwindend klein – ist das beobachtete Verhältnis **3c** : **2** selbst beim Einsatz eines sehr großen Überschusses des Silylamins (entsprechendes gilt für andere Verbindungen mit Si – N-Gruppierung, z. B.  $\text{Me}_3\text{Si} - \text{N}_3$ ).



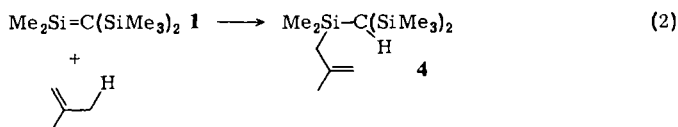
Das Ausbeuteverhältnis wächst jedoch bei Verwendung von **1**-Generatoren, die **1** erst bei höherer Temperatur langsam in Freiheit setzen. Z. B. liefert die Thermolyse der Silaethenquelle **1**, Ph<sub>2</sub>CNSiMe<sub>3</sub> (vgl. Abschn. [2 + 2]-Cycloadditionen) bei 157 °C in Anwesenheit der doppelt-stöchiometrischen Menge Me<sub>3</sub>Si – NMe<sub>2</sub> die Verbindungen **3c** und **2** im Molverhältnis 8.5<sup>6)</sup>.

In die Me<sub>3</sub>Si – OMe-Bindung schiebt sich **1** bei –10 °C leicht ein: das Ausbeuteverhältnis **3b** : **2** beträgt im Falle eines stöchiometrischen Ansatzes (1) 4<sup>7)</sup>. Offenbar hängt demnach die Insertionsgeschwindigkeit u. a. von der Stärke der neu zu knüpfenden Si – Y-Bindung ab (BE<sub>Si–O</sub> ≈ 110, BE<sub>Si–Cl</sub> ≈ 95, BE<sub>Si–N</sub> ≈ 80 kcal/mol<sup>8)</sup>). Aber auch die Basizität von Me<sub>3</sub>SiY scheint wesentlich zu sein, da keine Insertion von **1** in die Si – O-Bindung der – verglichen mit Me<sub>3</sub>SiOMe – weniger basischen Verbindung Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> sowie (–Me<sub>2</sub>Si – O –)<sub>3</sub> beobachtet wurde.

Verwendet man für die Darstellung der Silaethenquelle gemäß Me<sub>2</sub>XSi – CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + RLi → Me<sub>2</sub>XSi – Cl(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + RBr einen RLi-Überschuß, so bildet sich Me<sub>2</sub>RSi – Cl(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3)</sup>, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche größer als die für den Zerfall der Quelle nach **1**, LiX → **1** + LiX aufgefundene Geschwindigkeit ist<sup>2)</sup>. Somit entsteht Me<sub>2</sub>RSi – Cl(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus Me<sub>2</sub>XSi – Cl(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter X/R-Austausch und nicht durch Insertion von **1** in die R – Li-Bindung.

## En-Reaktionen

Mit Isobuten reagiert aus **1**, Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Li bei –10 °C in Diethylether erzeugtes **1** unter En-Reaktion (2) ab.



Entsprechend Isobuten reagieren z. B. auch 2-Methyl-1,3-butadien<sup>6)</sup> sowie 2,3-Dimethyl-1,3-butadien<sup>2)</sup>.

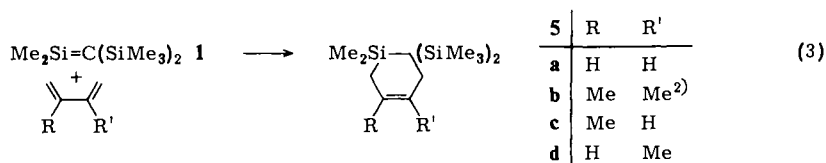
Auch Aceton liefert mit **1**, Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Li ein **4**-analoges Produkt CH<sub>2</sub>=CMe – O – SiMe<sub>2</sub> – CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Da der **1**-Generator aber bereits bei Temperaturen reagiert (< –30 °C), die unter seiner Zerfallstemperatur liegen, entsteht die Verbindung wohl nicht über **1** als Reaktionszwischenstufe. Vielmehr wirkt **1**, Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Li als Deprotonierungsmittel gegenüber Aceton. Gebildetes CH<sub>2</sub>=CMe – OLi führt dann den, als Reaktionsprodukt nachweisbaren „protonierten Generator“ (PhO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> – CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in das erwähnte Produkt über.

## [2 + 4]-Cycloadditionen

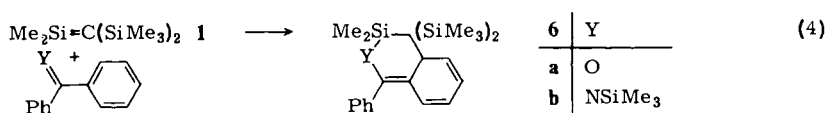
1,3-Butadien sowie dessen 2-Methyl- bzw. 2,3-Dimethyl-Derivat reagieren mit **1** nach organischem Muster einer Diels-Alder-Reaktion zu [2 + 4]-Cycloaddukten<sup>9)</sup>.

Läßt man 1,3-Butadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (Molverhältnis 1 : 1) in einem Konkurrenzversuch gleichzeitig mit **1** reagieren, so bilden sich **5a** und **5b** im Molver-

hältnis 1:3.8 (neben **5b** entsteht zusätzlich ein En-Reaktionsprodukt, s. oben und Lit.<sup>2)</sup>). Die Cycloadduktausbeute wächst also mit zunehmender Nucleophilie des Diens. Das Silaethen **1** wirkt mithin als elektrophiles En.



Zum Unterschied von 2,3- bilden 1,4-alkylierte 1,3-Butadiene  $\text{RHC}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$  (R/R z. B. Me/Me,  $(\text{CH}_2)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_4$ ) mit **1** bei  $-10^\circ\text{C}$  keine [2 + 4]-Cycloaddukte. Entsprechendes gilt für Anthracen. Bei höheren Reaktionstemperaturen ( $> 120^\circ\text{C}$ , Verwendung von  $\mathbf{1}, \text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$  als 1-Generator, vgl. Abschn. [2 + 2]-Cycloadditionen) beobachtet man aber auch mit letzteren Dienen [2 + 4]-Cycloadditionen<sup>6)</sup>. Heteroatom-substituierte 1,3-Diene vermögen ebenfalls mit **1** zu [2 + 4]-Cycloaddukten abzu- reagieren, wie die Beispiele (4) veranschaulichen.



Im Falle eines stöchiometrischen Ansatzes entsteht dabei das gelbe Benzophenon-Addukt **6a** in quantitativer, das ebenfalls gelbe *N*-(Trimethylsilyl)diphenylketimin-Addukt **6b** in 60proz. Ausbeute neben 34% eines [2 + 2]-Cycloaddukts (s. unten) sowie 6% **2**.

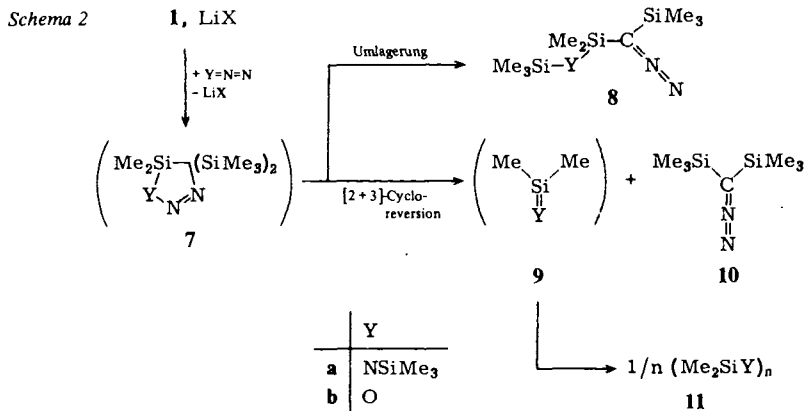
Offenbar reagiert auch Azobenzol in (4)-entsprechender Weise mit **1** zu einem bei Raumtemperatur thermolabilen, bisher nicht isolierten [2 + 4]-Cycloaddukt.

### [2 + 3]-Cycloadditionen

Ein äquimolares Gemisch von  $\mathbf{1}, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  setzt sich in Diethylether bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Bildung der silylierten Diazoalkane **8a** und **10a** in etwa gleichen Ausbeuten sowie des Diazadisilacyclobutans **11a** ( $n = 2$ ) um (Schema 2,  $\text{Y} = \text{NSiMe}_3$ ).

Die Reaktion verläuft offensichtlich über das – als [2 + 3]-Cycloaddukt von **1** und Trimethylsilylazid formulierbare – thermolabile Triazasilacyclopenten **7a**: Bei niedrigen Reaktionstemperaturen (Verwendung von  $\mathbf{1}, \text{TosOLi}$ ) bildet sich nämlich ein Zwischenprodukt in quantitativer Ausbeute, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit **7a** vereinbar ist. Die Substanz zersetzt sich dann um  $-10^\circ\text{C}$  in 45% **8a** sowie 55% **10a** und **11a**. Letzteres Produkt entsteht dabei auf dem Wege über das instabile, sich dimerisierende Silaketimin  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$  (**9a**), dessen intermediäre Existenz durch Abfangreaktionen wahrscheinlich gemacht werden konnte<sup>11)</sup>.

Entsprechend  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  setzt sich  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\mathbf{1}, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-10^\circ\text{C}$  zu **8b** (5%) sowie **10b** und **11b** (95%;  $n = 3, 4, 5 \dots$ ) um (Schema 2,  $\text{Y} = \text{O}$ ). Die Bildung des auch hier als Reaktionszwischenprodukt formulierbaren, wohl recht thermolabilen



[2 + 3]-Cycloaddukts **7b** ließ sich leider selbst bei niedrigen Reaktionstemperaturen ( $-78^\circ\text{C}$ , Verwendung von **1**, TosOLi)  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachweisen.

Die [2 + 3]-Cycloreversion der zur Diskussion stehenden Addukte **7a, b** spricht für eine gewisse Bildungstendenz von **10**<sup>12)</sup>, und es wird verständlich, daß **10**, wie gefunden wurde, nicht mit **1** reagiert. Sicher würde umgekehrt das als Produkt von **1** und **10** erwartete Fünfringmolekül **7** ( $Y = (Me_3Si)_2C$ ) unter Eliminierung von **10** zerfallen und wäre mithin wohl eine gute **1**-Quelle.

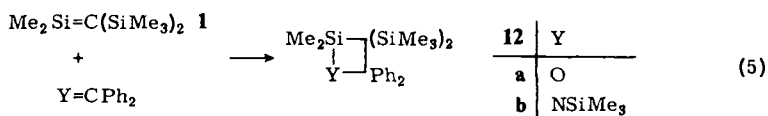
### [2 + 2]-Cycloadditionen

Ungesättigte Verbindungen wie z. B. Ketimine ( $>C=N<$ ), Ketone ( $>C=O$ ) oder Azoverbindungen ( $-N=N-$ ) setzen sich mit **1** bei Raumtemperatur und darunter zu [2 + 2]-Cycloaddukten um (vgl. Schema 1)<sup>13)</sup>. Keine [2 + 2]-Cycloaddukt-Bildung beobachteten wir demgegenüber mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen ( $>C=C<$ ,  $-C\equiv C-$ ).

Letzteres Ergebnis läßt sich damit erklären, daß zum Unterschied von symmetrieerlaubten [2 + 4]- und [2 + 3]-Cycloadditionen supra,suprafacial ablaufende [2 + 2]-Cycloadditionen nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie verboten sind. Tatsächlich wurden Reaktionen von Alkenen und Silaethenen unter [2 + 2]-Cycloaddukt-Bildung bei höheren Temperaturen beobachtet, verlaufen dann aber offenbar auf dem Wege eines Radikalstufenmechanismus<sup>10,14)</sup>. Im Falle der Silaethen-Reaktionen mit Ketiminen, Ketonen, Azoverbindungen usw. erfolgt die Cycloaddition wohl supra,antarafacial oder – wahrscheinlicher – über einen stark unsymmetrischen Übergangszustand bzw. eine polare Zwischenstufe.

Nachfolgend seien die Reaktionen von **1** mit  $Ph_2C=NSiMe_3$ ,  $Ph_2C=O$ ,  $Me_3SiN=NSiMe_3$  sowie  $PhC\equiv N$  näher erläutert.

Wie bereits erwähnt, setzt sich **1** mit *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin nicht nur gemäß (4) zum gelben [2 + 4]-Cycloaddukt **6b** (60%), sondern auch zu einem farblosen [2 + 2]-Cycloaddukt **12b** (34%) um (5).

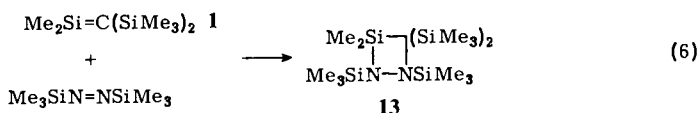


Die in Substanz isolierbaren Adduktisomeren **6b** und **12b** sind thermolabil und lagern sich bei geringer Temperaturerhöhung ( $> 60^\circ\text{C}$ ) in ein Gleichgewichtsgemisch um, das aus etwa 5% **6b** und 95% **12b** besteht.

Die Umlagerung verläuft<sup>6)</sup> im Zuge einer [2 + 4]- bzw. [2 + 2]-Cycloreversion der Isomeren **6b** bzw. **12b** (Rückreaktion (4) bzw. (5)) über  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  und **1**. Demgemäß enthält eine Lösung von **6b/12b** auch geringe, mit steigender Reaktionstemperatur zunehmende Mengen an  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  sowie – durch zugesetzte Reaktanden abfangbares – **1** (in Abwesenheit von Fremdfängern reagiert gebildetes **1** ab  $120^\circ\text{C}$  mit **2** sowie mit  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  unter Insertion in die N–Si-Bindung ab)<sup>6)</sup>. Die Isomeren **6b/12b** stellen somit willkommene, oberhalb  $60^\circ\text{C}$  wirksame I-Quellen dar.

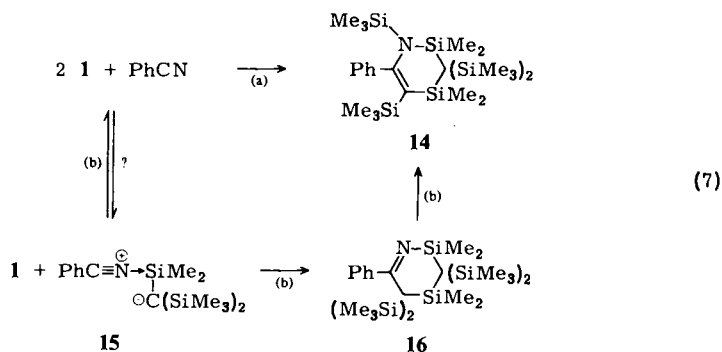
Zum Unterschied von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  reagiert *Benzophenon* mit **1** fast ausschließlich gemäß (4) zu gelbem **6a** und nur sehr untergeordnet gemäß (5) zu farblosem **12a**. Das bei höheren Temperaturen (um  $100^\circ\text{C}$ ) thermolabile, unter Bildung von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie unbekanntem Produkten zerfallende **12a** läßt sich thermisch ( $> 100^\circ\text{C}$ ) aus **6a** erzeugen.

Hellblaues *Bis(trimethylsilyl)diazon* vereinigt sich mit **1** zu einem farblosen [2 + 2]-Cycloaddukt in quantitativer Ausbeute (6).



Reaktion (6) (vgl. auch (3)–(5) bzw. Schema 2) veranschaulicht somit eindrucksvoll den präparativen Nutzen von Silaethenen wie **1** für die Synthese siliciumhaltiger Ringe, denn die Darstellung der bisher unbekanntem Ringverbindung **13** mit Diazasilacyclobutan-Gerüst dürfte auf konventionellem Wege erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

**13** ist thermolabil und zerfällt nach unseren Ergebnissen<sup>11)</sup> oberhalb  $50^\circ\text{C}$  unter [2 + 2]-Cycloreversion in blaues  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  und in das bereits erwähnte, sich seinerseits dimerisierende sowie in die N–Si-Bindung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  einschiebende Silaketimin  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ . Zur Synthese von **13** (und entsprechendes gilt für **12**, **7**, **6**) sind somit Tieftemperaturquellen für **1** notwendige Voraussetzung. Demgemäß blieben im Falle bisher untersuchter Reaktionen anderer, bei hohen Temperaturen ( $> 500^\circ\text{C}$ ) erzeugter Silaethene mit Ketonen oder Ketiminen die [2 + 2]-Cycloaddukte nur hypothetische Reaktionszwischenprodukte<sup>10)</sup>.



Einen komplexeren Verlauf nimmt die Thermolyse von  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-10^\circ\text{C}$  in Anwesenheit von *Benzonitril*: man erhält die – formal aus 2 Molekülen **1** und 1 Molekül  $\text{PhC}\equiv\text{N}$  aufgebaute – Verbindung **14** gemäß (7a) erstaunlicherweise dann in höherer Ausbeute, wenn  $\text{PhCN}$  im Überschuß eingesetzt wird (z. B. bei 10fachem  $\text{PhCN}$ -Überschuß 40% **14** neben 40% **2** und 20% unbekanntem Produkten).




Möglicherweise erfolgt die Bildung von **14** demnach auf dem Wege (7b) über ein  $1 \cdot \text{PhCN}$ -Addukt **15**, das sich aus sterischen Gründen nicht zum Vierring, sondern unter Einbeziehung eines weiteren Moleküls **1** zum – sich seinerseits in **14** umwandelnden – Sechsring **16** cyclisiert (**16** wäre dann das Produkt einer  $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition).

### Relative Reaktivität von 1-Fängern

Um Einsichten in die Reaktivität der 1-Fänger sowie Gewißheit darüber zu erhalten, daß **1** im Falle der beschriebenen Umsetzungen als Reaktionszwischenstufe fungiert, wurde in Konkurrenzversuchen deren Reaktionsfähigkeit bezüglich **1** mit jener von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien verglichen. Gemäß Tab. 1 vermögen alle produktliefernden Reaktanden bis auf  $\text{Ph}_2\text{CO}$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien um **1** zu konkurrieren<sup>16)</sup>. Die aus  $1, \text{LiX}$  und  $\text{Ph}_2\text{CO}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  erhaltenen Produkte **6a** (**12a**) bzw. **7a** entstehen also möglicherweise nicht auf dem Wege über **1** (also z. B. direkt aus  $1, \text{LiX}$ ) oder – wahrscheinlicher – so rasch über **1**, daß für 2,3-Dimethyl-1,3-butadien selbst bei hohem Überschuß keine Reaktionschance bleibt.

Tatsächlich konnte nachgewiesen werden, daß die Bildung von **6a** (**12a**) bzw. **7a** als Folge der Thermolyse von  $1, \text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$  in Anwesenheit von  $\text{Ph}_2\text{CO}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  über **1** als Reaktionszwischenstufe verläuft<sup>9)</sup>.

Tab. 1. Relative Geschwindigkeiten ( $\text{RG}_{\text{rel}}$ ) der Reaktionen von 1-Fängern mit **1** (erzeugt aus  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-10^\circ\text{C}$ )

1-Fänger	Produkt	$\text{RG}_{\text{rel}}$	1-Fänger	Produkt	$\text{RG}_{\text{rel}}$
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{NMe}_2$	<b>3c</b>	< 0.01	$\text{Me}_3\text{Si} - \text{OMe}$	<b>3b</b>	1.8
$\text{Me}_3\text{Si} - \text{Cl}$	<b>3a</b>	(0.01)	$\text{Ph}_2\text{C} = \text{NSiMe}_3$	<b>6b, 12b</b>	5.8
$\text{PhC}\equiv\text{N}$	<b>14</b>	a)	$\text{PhN} = \text{NPh}$	b)	20
	<b>5a</b>	0.27	$\text{Me}_3\text{SiN} = \text{NSiMe}_3$	<b>13</b>	120
	<b>5b</b>	$\equiv 1$	$\text{Ph}_2\text{C} = \text{O}$	<b>6a</b>	$\geq 120$
	<b>4</b>	1	$\text{Me}_3\text{SiN}_3$	<b>7a</b>	$\geq 120$

a)  $\text{PhCN}$  kann mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien um **1** konkurrieren und ist weniger reaktiv als Butadien. – b) Vgl. experimentellen Teil.

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

### Experimenteller Teil

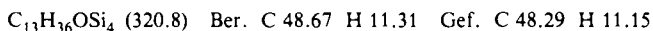
<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 A. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. Die Molmassen aller neu synthetisierten Verbindungen wurden massenspektrometrisch überprüft. – IR-Spektren: Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325. – UV-Spektren: UV-Spektralphotometer Zeiss DMR 10.

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt.  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{TosO}$ )<sup>3)</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ <sup>17)</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ <sup>18)</sup>,  $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NSiMe}_3$ <sup>19)</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ <sup>20)</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiN} = \text{NSiMe}_3$ <sup>21)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Die Umsetzungen mit  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $= 1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  bzw.  $1, \text{TosLi}$ ) wurden jeweils wie folgt durchgeführt (vgl. Lit.<sup>2)</sup>): Man tropft zu x mmol  $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ , gelöst in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  ( $\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_4$ ) bzw. in  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Tetrahydrofuran}$  (2:1 Vol.) bei  $-115^\circ\text{C}$  ( $\text{X} = \text{TosO}$ ), zunächst langsam x mmol  $\text{BuLi}$  in n-Hexan und gibt dann den betreffenden Reaktanden zur Lösung. Beim Erwärmen der Lösung von  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und Reaktand fällt bei  $-10^\circ\text{C}$   $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  aus.

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ :* Vgl. Lit.<sup>2)</sup>.

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ :* Nach Erwärmen einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.71 mmol  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 0.076 g (0.73 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  in 11.5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – überschüssiges  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ , 25% (*Methoxydimethylsilyl*)tris(trimethylsilyl)methan (**3b**), 6% **2**<sup>3)</sup> und 69% unbekannte Produkte<sup>2)</sup> mit breiten Signalen im Bereich  $\delta = 0.1-0.2$  (Ausbeutebestimmung durch Zusatz einer bekannten Menge  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Die fraktionierende Destillation der vom gebildeten Niederschlag ( $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ ) befreiten Reaktionslösung liefert bei  $90^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$  farbloses, kristallines **3b**. Aus  $\text{Et}_2\text{O}$  0.045 g (0.14 mmol, 20%), Schmp.  $>270^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.250$  (s, 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.288 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), verdeckt (OMe); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.303$  (s, 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.255 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 3.17 (s, OMe).

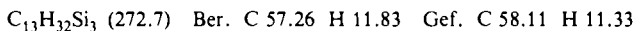


*Anmerkung:* Bei sehr großem  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ -Überschuß kann die Ausbeute an **3b** bis auf 50% gesteigert werden.

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ :* Nach Erwärmen einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.5 mmol  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 5.0 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – nur die typischen Thermolyseprodukte von  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ <sup>2)</sup>. Insertionsprodukte von **1** in die Si–O- bzw. Si–N-Bindung sind auch massenspektroskopisch nicht nachweisbar.

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von Isobuten:* Zu einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.76 mmol  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden i. Hochvak. 0.20 g (3.52 mmol) Isobuten kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: – [*Dimethyl(2-methyl-2-propenyl)silyl*]bis(trimethylsilyl)methan (**4**) und **2**<sup>3)</sup> im Ausbeuteverhältnis 6:1 neben unbekanntem Produkten (ca. 25%) mit Signalen im Bereich  $\delta = 0.12-0.23$ <sup>2)</sup>. **4** wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen (vgl. Anmerkung).

*Anmerkung:* Die authentische Probe von **4** wurde wie folgt dargestellt: Man erwärmt ein evakuiertes und abgeschlossenes Bombenrohr, das eine Lösung von 5 mmol **12b** (Darstellung s. unten) und 25 mmol Isobuten in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  enthält, 9 h auf  $100^\circ\text{C}$ . Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemischs liefert bei  $80^\circ\text{C}/1$  Torr farbloses, flüssiges **4** (75%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.155$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.173 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ),  $-0.75$  (s, CH), 1.70 (m,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.75 (m, CCH<sub>3</sub>), 4.52 (m, =CH), 4.63 (m, =CH); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.157$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.195 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ),  $-0.762$  (s, CH), 1.72 (m,  $\text{SiCH}_2\text{C}$  und CCH<sub>3</sub>), 4.68 (m, =CH), 4.78 (m, =CH).



*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von 1,3-Butadien:* Zu einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.50 mmol  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden i. Hochvak. 0.081 g (1.50 mmol)



1,3-Butadien kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – 1,1-Dimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (**5a**) und **2**<sup>3)</sup> im Ausbeuteverhältnis 0.5:1 neben unbekanntem Produkten<sup>2)</sup>. Die fraktionierende Destillation des von  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  (Niederschlag) befreiten Gemischs liefert bei 80°C/Hochvak. farbloses **5a** (23%). Schmp. 175–177°C (aus Pentan bei –78°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.122$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.193 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), verdeckt ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 2.45 (m,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 6.17 (m, 2 = CH); ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.105$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.190 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.18 (m,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 2.33 (m,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 5.72 (m, 2 = CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{Si}_3$  (270.6) Ber. C 57.69 H 11.17 Gef. C 57.15 H 10.82

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von 2-Methyl-1,3-butadien:* Nach Erwärmen einer auf –78°C gekühlten Lösung von 1.50 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 1.50 mmol 2-Methyl-1,3-butadien auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – hauptsächlich eines der Isomeren **5c** bzw. **5d** (1,1,3- bzw. 1,1,4-Trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen) neben geringen Mengen des anderen Isomeren, des En-Reaktionsprodukts von **1** und Isopren, **2**<sup>3)</sup> sowie unbekanntem Produkten mit Signalen im Bereich  $\delta = 0.12 - 0.23$ <sup>2)</sup>. Nach fraktionierender Destillation des von  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  (Niederschlag) befreiten Gemischs und Umkristallisation des Destillats aus Pentan bei –78°C erhält man das in höherer Ausbeute gebildete Isomere (45%; wahrscheinlich **5d**). Schmp. 45–48°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.098$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.202 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), verdeckt ( $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.70 (breit,  $\text{CCH}_3$ ), 2.28 (m,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 5.5 (m, = CH); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.120$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.175 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.02 (m,  $\text{SiCH}_2\text{C}$ ), 1.68 (breit,  $\text{CCH}_3$ ), 2.27 (m,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 6.0 (m, = CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Si}_3$  (284.7) Ber. C 59.07 H 11.33 Gef. C 59.85 H 11.33

*Anmerkung:* Der Nachweis des anderen Isomeren ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.152$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.175 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ )) sowie des En-Reaktionsprodukts erfolgte nach gaschromatographischer Aufarbeitung einer Probe, die durch Erhitzen von Isopren mit **12b** erhalten wurde (vgl. obenstehenden Versuch)<sup>6)</sup>.

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von cis- bzw. trans-2,4-Pentadien, cis-2- bzw. trans-2,trans-4-Hexadien, 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cyclooctadien, Cyclooctatetraen sowie Anthracen:* Nach Erwärmen der auf –78°C gekühlten Lösung von 1.5 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 1.5 mmol eines der erwähnten Diene in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – die typischen Thermolyseprodukte von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ <sup>2)</sup>.

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von Aceton:* Beim Erwärmen einer auf –78°C gekühlten Lösung von 1.48 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 150 mmol Aceton in 12 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  fällt bei etwa –30°C farbloses  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  aus. Bei Raumtemp. enthält das Reaktionsgemisch – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – 80% [(Isopropenyloxy)dimethylsilyl]bis(trimethylsilyl)methan sowie 20% ( $\text{PhO}$ )<sub>2</sub> $\text{PO}_2\text{SiMe}_2 - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>3)</sup>. Die fraktionierende Destillation der vom Niederschlag befreiten Reaktionslösung liefert bei 50°C/Hochvak. farbloses, flüssiges  $\text{CH}_2 = \text{CMe} - \text{O} - \text{SiMe}_2 - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.25 g, 0.91 mmol, 61%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.467$  (s, CH), 0.145 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.283 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.73 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 3.98 (m, =  $\text{CH}_2$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.475$  (s, CH), 0.168 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.305 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 1.73 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 4.12 (m, =  $\text{CH}_2$ ), (m, =  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{OSi}_3$  (274.7) Ber. C 52.48 H 11.01 Gef. C 51.96 H 10.90

*Anmerkung:* Die Thermolyse von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{Ph}_2\text{CO}$  sowie  $\text{Me}_2\text{CO}$  führt ausschließlich zu den Aceton-Reaktionsprodukten.

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von Benzophenon:* Beim Erwärmen einer auf –78°C gekühlten Lösung von 4.85 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 4.85 mmol  $\text{Ph}_2\text{C} = \text{O}$  in 60 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  fällt bei etwa –10°C farbloses  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  aus (gleichzeitig verblaßt die durch Zugabe von  $\text{Ph}_2\text{CO}$  zur **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ -Lösung bei –78°C hervorgerufene orangefarbene Farbe der Lösung). Bei Raum-

temp. enthält das Reaktionsgemisch – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – *4,4a-Dihydro-3,3-dimethyl-1-phenyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-3H-2-oxa-3-silanaphthalin (6a)* in praktisch quantitativer Ausbeute (Spuren von **12a** sind nicht auszuschließen). Nach Abtrennung des Niederschlags, Abziehen des Lösungsmittels, Umkristallisieren des Rückstands aus 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan (1:1) 1.34 g (3.36 mmol, 70%) gelbes, kristallines **6a**. Schmp.  $81^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.213$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.278 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.358 (breit, MeSi), 0.468 (breit, MeSi), verdeckt (CH), 5.83 (m, 4 = CH), 7.25 (m, Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.187$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.238 (breit, MeSi), 0.312 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.413 (breit, MeSi), 2.83 (s, CH), 6.00 (m, 4 = CH), verdeckt (m, Ph).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{OSi}_3$  (398.8) Ber. C 66.20 H 8.54 Gef. C 65.34 H 8.48

*Anmerkung:* Mit der Konstitution **6a** ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die gelbe Farbe (1-Phenyl-1,3,5-hexatrien-Chromophor), die  $^1\text{H-NMR}$ - und UV-spektroskopische Ähnlichkeit mit **6b** (s. unten), die [2 + 4]-Cycloreversion in **1** und  $\text{Ph}_2\text{CO}$  ab  $60^\circ\text{C}$ <sup>6)</sup> sowie die Tatsache vereinbar, daß Diarylketone mittels  $\text{PhLi}$  „ortho-phenyliert“ werden können<sup>22)</sup>.

*Thermolyse von 6a:* 0.42 g (1.05 mmol) **6a**, gelöst in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , werden zusammen mit 0.25 ml (1.99 ml)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in einem evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 120 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierbei entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung, und **6a** geht – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – in 90% *2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1-oxa-2-silacyclobutan (12a)* sowie 10% Thermolyseprodukte des gebildeten **12a** (s. unten) über (die Halbwertszeit der nach 1. Ordnung ablaufenden Umlagerung von **6a** beträgt etwa 17 h bei  $80^\circ\text{C}$ ). Nach Abziehen von  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und Umkristallisieren des Rückstands aus 4 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  0.21 g (0.53 mmol, 50%) farbloses, kristallines **12a**. Schmp.  $125^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.072$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.567 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 7.58 (m, 2 Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.012$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.480 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), verdeckt (m, 2 Ph).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{OSi}_3$  (398.8) Ber. C 66.20 H 8.54 Gef. C 65.15 H 8.50

*Anmerkung:* In Abwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , das die **12a**-Thermolyse hemmt, erfolgt die Umlagerung von **6a** in **12a** gleichzeitig mit der Thermolyse von **12a** (s. unten). Die intermediäre Bildung von **12a** während der **6a**-Thermolyse läßt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen (**12a** entsteht bei der Thermolyse von **6a** in  $\text{C}_6\text{H}_6$  bei  $110^\circ\text{C}$  nur in kleiner Stationärkonzentration, in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $102^\circ\text{C}$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $95^\circ\text{C}$  zeitweise bis zu 37 bzw. 60%, bezogen auf entstandenes  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ , s. folgenden Versuch).

*Thermolyse von 12a:* 0.70 g (1.76 mmol) **12a**, gelöst in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , werden in einem evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 20 h auf  $118^\circ\text{C}$  erhitzt. Es bilden sich – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – *1,1-Diphenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)ethylen* sowie unbekannte Produkte (**12a** ist unter den Reaktionsbedingungen nach 33 min zu 63%, nach 20 h vollständig thermolysiert). Die fraktionierende Destillation der Reaktionslösung liefert bei  $100^\circ\text{C}$ /Hochvak. farbloses, kristallines  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ . Aus Pentan 0.50 g (1.54 mmol, 87%), Schmp.  $99^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.085$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 7.22 (m, 2 Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.048$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), verdeckt (2 Ph). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 237$  ( $\epsilon = 14800$ ), 253 nm (12000).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Si}_2$  (324.6) Ber. C 74.00 H 8.69 Gef. C 74.28 H 8.57

Als Destillationsrückstand verbleibt eine hochviskose Substanz, die laut Massenspektrum aus Polymeren besteht, die neben  $\text{Ph}_2\text{C}$ - und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$ -Gruppen  $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ -Einheiten enthalten. Einfache Polymere der Summenformel  $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$  existieren nicht. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.103$ ; ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.273$ .

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ :* Nach Erwärmen einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 3.08 mmol  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 3.12 mmol  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  in 28 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – 60% *2,3,4,4a-Tetrahydro-3,3-dimethyl-1-phenyl-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-2-aza-3-silanaphthalin (6b)*, 34%

2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan (**12b**) sowie 6% **2<sup>3</sup>**. Nach Abfiltrieren von  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ , Abkondensieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  sowie Umkristallisieren des Rückstands aus 3 ml Pentan/2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  erhält man 0.66 g (1.4 mmol, 43%) eines blaßgelben Kristallgemischs aus 60% **6b** und 40% **12b**. Durch nochmalige Umkristallisation aus 5 ml Pentan läßt sich besser kristallisierendes **12b** von **6b** weitgehend abtrennen. Kristallisation aus der Mutterlauge liefert dann gelbes, kristallines **6b** (0.09 g) in 91 proz. Isomerenreinheit.

**6b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.102$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.110 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.347 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 0.427 (breit,  $\text{MeSi}$ ), 0.600 (breit,  $\text{MeSi}$ ), verdeckt (CH), 6.00 (m, 4 = CH), 7.25 (m, Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.078$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.247 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.348 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 0.473 (breit,  $\text{MeSi}$ ), 0.565 (breit,  $\text{MeSi}$ ), 4.00 (s, CH), 6.00 (m, 4 = CH), verdeckt (m, Ph).

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NSi}_4$  (470.0) Ber. C 63.89 H 9.22 N 2.98 Gef. C 62.32 H 9.24 N 2.88

*Anmerkungen*: 1) Für Konstitutionszuordnung vgl. die Anmerkung zum Versuch Thermolyse von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ . 2) Für Charakterisierung von **12b** vgl. nächsten Versuch. 3)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C} = \text{NR}$  (R = Ph,  $\text{SiMe}_3$ ) setzen sich nicht mit **1** aus **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  um.

*Thermolyse von 6b*: 0.31 g (0.66 mmol) **6b**, gelöst in 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , werden in einem evakuierten, abgeschlossenen Bombenrohr 5 h auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierbei entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung, die dann – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – neben 5% **6b** 95% **12b** enthält (Gleichgewichtszusammensetzung). Nach Abziehen von  $\text{Et}_2\text{O}$  und Umkristallisieren aus 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  0.24 g (0.50 mmol, 77%) farbloses, kristallines **12b**. Schmp.  $142^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.122$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ),  $-0.010$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0.638 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 7.50 (m, 2 Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.008$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.063 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0.625 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), verdeckt (m, 2 Ph).

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NSi}_4$  (470.0) Ber. C 63.89 H 9.22 N 2.98 Gef. C 62.14 H 9.26 N 3.06

*Thermolyse von 12b*: Erhitzt man 0.75 g (1.60 mmol) **12b**, gelöst in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , in einem evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 15 h auf  $169^\circ\text{C}$ , so bildet sich – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – 51% **2<sup>3</sup>** neben  $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NSiMe}_3$ <sup>19</sup> sowie 49% *N*-[Dimethyl[tris(trimethylsilyl)methylsilyl]benzophenonimin. Letztere Verbindung entsteht quantitativ, wenn die Thermolyse von **12b** in Anwesenheit der fünffachen Menge  $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NSiMe}_3$  durchgeführt wird. Nach Abdestillation von überschüssigem  $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NSiMe}_3$  verbleibt in letzterem Fall  $\text{Ph}_2\text{C} = \text{NSiMe}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)$  als gelbes Öl, welches alsbald kristallisiert (90% Ausb.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.008$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0.315 (s, 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 7.37 (m, 2 Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.098$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0.402 (s, 3  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), verdeckt (m, 2 Ph). – IR (Nujol):  $1642\text{ cm}^{-1}$  (C=N).

$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NSi}_4$  (470.0) Ber. C 63.89 H 9.22 N 2.98 Gef. C 64.75 H 9.24 N 3.44

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von Azobenzol*: Beim Erwärmen einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 3.15 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 3.15 mmol  $\text{PhN} = \text{NPh}$  in 35 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  fällt bei etwa  $-10^\circ\text{C}$  farbloses  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  aus (gleichzeitig verblaßt die durch Zugabe von  $\text{Ph}_2\text{N}_2$  zur **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ -Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  hervorgerufene dunkel-rotbraune Farbe der Lösung). Bei Raumtemp. enthält das Reaktionsgemisch – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – nur **2,3,4,4a-Tetrahydro-3,3-dimethyl-2-phenyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1,2-diaza-3-silanaphthalin**. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.147$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.308 (breit,  $\text{MeSi}$ ), 0.332 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.672 (breit,  $\text{MeSi}$ ), verdeckt (CH), 6.07 (m, 4 = CH), 7.22 (m, Ph); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.158$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.197 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.258 (breit,  $\text{MeSi}$ ), 0.408 (breit,  $\text{MeSi}$ ), 3.83 (s, CH), 5.93 (m, 4 = CH), verdeckt (Ph).

Das nach Abziehen des Diethylethers verbleibende, leicht rosa gefärbte, bei Raumtemp. thermolabile Addukt **1**,  $\text{Ph}_2\text{N}_2$  konnte nicht in reiner Form gewonnen werden (ber. N 7.03, gef. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus  $\text{Et}_2\text{O}$ ) 5.74). Es läßt sich offenbar nicht vollständig von  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  befreien. Für die angenommene Konstitution des Addukts spricht aber die große Ähnlichkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1**,  $\text{Ph}_2\text{N}_2$ , **6a**, **6b**. Für die analytische Zusammensetzung von **1**,  $\text{Ph}_2\text{N}_2$  spricht zudem das aus **1**,  $\text{Ph}_2\text{N}_2$  durch Isomerisierung (H-Wanderung?) in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei

Raumtemp. hervorgehene Produkt (40proz. Bildung nach 5 h, quantitative Bildung nach etwa 40 h; in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  augenblickliche Isomerisierung). Nach Abfiltrieren von  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und Umkristallisieren aus Pentan farblose Kristalle. Schmp. 116–119°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.195$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.430 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 6.83 (m, 9 arom. H); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.185$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.298 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), verdeckt (aromat. CH). – IR (Nujol): 3312  $\text{cm}^{-1}$  (NH; das primäre Addukt **1**,  $\text{Ph}_2\text{N}_2$  enthält keine NH-Valenzschwingungsbande).

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Si}_3$  (398.8) Ber. C 63.26 H 8.59 N 7.03 Gef. C 62.35 H 8.38 N 7.01

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ :* Nach Erwärmen einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 10.74 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 10.74 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 60 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – 54% *Bis(trimethylsilyl) diazomethan* (**10**)<sup>23</sup> neben etwas **11a**<sup>24</sup> und unbekanntem Produkt sowie *Dimethylbis(trimethylsilyl)amino*silyl *[(trimethylsilyl)diazomethan* (**8a**) (46%, bezogen auf freigesetztes **1**). Nach Abfiltrieren von  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und Abkondensieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  liefert die fraktionierende Destillation des verbleibenden Rückstands nach einem Vorlauf (enthält u. a. **10** und **11a**) bei  $64^\circ\text{C}/25$  Torr 0.60 g (3.2 mmol, 30%) flüssiges, hellgrünes **10**, bei  $74^\circ\text{C}/1$  Torr 1.00 g (3.02 mmol, 28%) flüssiges, hellgrünes **8a**.

*Charakterisierung von 10:*  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.162$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.085$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ). – IR (Film): 2040  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{CN}_2$ ). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 249$  ( $\epsilon = 6300$ ), 351 nm (13).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}_2$  (186.4) Ber. C 45.10 H 9.73 N 15.03 Gef. C 45.63 H 9.88 N 15.07

*Charakterisierung von 8a:*  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.175$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.258 (s, 2  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 0.350 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.118$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.270 (s, 2  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 0.313 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ). – IR (Film): 2042  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{CN}_2$ ). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 249$  ( $\epsilon = 4300$ ), 361 nm (25).

*Charakterisierung von 11a:* Vgl. Thermolyse von **13** (unten).

*Anmerkungen:* 1) Die Produkte **10** und **11a** sollten im Molverhältnis 2:1 entstehen (vgl. Schema 2). Tatsächlich ist die Ausbeute an **11a** viel zu klein. Offenbar vermag die Vorstufe von **11a** – das Silaketimin **9a** – ähnlich wie **1** mit  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  zu reagieren (vgl. Lit.<sup>2)</sup>). Für diese Vorstellung spricht der „normale“ Reaktionsablauf gemäß Schema 2 im Falle der Thermolyse von **1**,  $\text{TosOLi}$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (s. unten). 2) Das im Zuge der Thermolyse von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  gebildete, aber nur unvollständig zu **11a** dimerisierende Silaketimin **9a** läßt sich durch überschüssiges  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  quantitativ abfangen (Bildung von 47% **10** sowie  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_3$  und 53% **8a**)<sup>11</sup>.

*Thermolyse von 1,  $\text{TosOLi}$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ :* Nach Erwärmen einer auf  $-115^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.88 mmol **1**,  $\text{TosOLi}$  und 1.89 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 5 ml Tetrahydrofuran/7 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf  $-60^\circ\text{C}$  enthält die Reaktionslösung – laut Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – Singulets bei  $\delta = 0.118$ , 0.297 und 0.352 im Flächenverhältnis 6:3:2, die der Verbindung *4,4-Dimethyl-3,5,5-tris(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-sila-1-cyclopenten* (**7a**) zugeordnet werden können (s. Anmerkung). Bei weiterem Erwärmen beobachtet man  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ab  $-10^\circ\text{C}$  langsame Thermolyse von **7a**. Sie führt letztlich zu 55% **10** und **11a** sowie 45% **8a**, also zum gleichen Produktgemisch, wie im Falle der Thermolyse von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}/\text{Me}_3\text{SiN}_3$ . Charakterisierung von **10** und **8a** vgl. oben, von **11a**<sup>24</sup> vgl. Thermolyse von **13**.

*Anmerkungen:* Für die intermediäre Bildung von **7a** spricht auch die Thermolyse von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von *p*- $\text{TolN}_3$ , die zu einem **7a** entsprechenden Triazasilacyclopenten führt (*p*- $\text{Tol}$  statt  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), das jedoch stabiler ist (Schmp.  $67^\circ\text{C}$  (Zers.)) und deshalb leicht isoliert werden kann<sup>25</sup>.

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{N}_2\text{O}$ :* Zu einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.98 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden i. Hochvak. 17.5 mmol  $\text{N}_2\text{O}$  kondensiert.

Nach Erwärmen auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – neben 5% [Dimethyl(trimethylsiloxy)silyl](trimethylsilyl)diazomethan (**8b**) 95% **10** (Charakterisierung s. oben) sowie  $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$  ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.097$  (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ );  $n = 3-6$  laut Massenspektrum der von  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  befreiten Reaktionslösung).

**8b** wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe, dargestellt wie folgt, charakterisiert: Man erwärmt eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 1.21 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 12.1 mmol  $\text{N}_2\text{O}$  in 6 ml  $\text{Et}_2\text{O}/4$  ml THF auf Raumtemp. Die fraktionierende Destillation der Reaktionslösung liefert bei  $100^\circ\text{C}/5$  Torr wenig flüssiges, hellgelbes **8b**. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.100$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.175 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.227 ( $\text{Me}_2\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.115$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.135 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.215 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ). – IR (Film):  $2049\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{CN}_2$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$  (260.6) Ber. C 41.48 H 9.28 N 10.75 Gef. C 42.83 H 9.27 N 10.86

Anmerkung: Ein Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $-65^\circ\text{C}$ ) einer Reaktionslösung, dargestellt durch Erwärmen einer auf  $-115^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von **1**, TosOLi und  $\text{N}_2\text{O}$  in Tetrahydrofuran/ $\text{Et}_2\text{O}$  lieferte keinen Hinweis auf **7b**.

Thermolyse von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von Stilben, Cyclohexen, Tolan sowie Bis(trimethylsilyl)acetylen: Nach Erwärmen der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.5 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 1.5 mmol eines der erwähnten Alkene bzw. Alkine in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – die typischen Thermolyseprodukte von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ <sup>2)</sup>.

Thermolyse von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ : Nach Erwärmen einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 10.99 mmol **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 11.00 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$  in 75 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – praktisch ausschließlich 3,3-Dimethyl-1,2,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-1,2-diaza-3-silacyclobutan (**13**). Der Niederschlag ( $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ ) wird abfiltriert, bei Raumtemp. Flüchtiges i. Hochvak. abgezogen und dann der verbleibende Rückstand so oft aus  $\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert, bis kristallines **13** farblos geworden ist (0.96 g; 2.46 mmol; 23%). Schmp.  $74^\circ\text{C}$ , Sdp.  $60^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$  –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.123$  (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 0.195 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.240 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 0.467 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.162$  (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 0.240 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.290 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 0.423 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ).

Anmerkung: Aus **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  erzeugtes **1** reagiert nicht mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ .

Thermolyse von **13**: Eine benzolische Lösung von **13** (0.5 mol/l) wird 6 h am Rückfluß gehalten. Die Reaktionslösung enthält dann – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – \*33% Tris(trimethylsilyl)ketimin neben 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**11a**) (30%, bezogen auf  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ) und unbekanntem Produkten sowie 67% *N*-[Dimethyl[bis(trimethylsilyl)amino]silyl]bis(trimethylsilyl)ketimin. Die fraktionierende Destillation liefert bei  $120^\circ\text{C}/16$  Torr tintenblaues, flüssiges  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ , bei  $50^\circ\text{C}/1$  Torr **11a**, vermischt mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  (farbloses, festes **11a** hieraus durch mehrmaliges Umkristallisieren aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ ) und bei  $90^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$  tintenblaues, flüssiges  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ . Es verbleibt ein farbloser, viskoser Rückstand mit  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen ( $\text{CCl}_4$ ) bei  $\delta = 0.043$ , 0.138, 0.182, 0.247 und 0.403.

Charakterisierung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ :  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.092$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.243 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.115$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.347 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ). – IR (Film):  $1597\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 224\text{ nm}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{NSi}_3$  (245.6) Ber. C 48.90 H 11.08 N 5.70 Gef. C 48.41 H 10.81 N 5.92

Charakterisierung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ :  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.135$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.190 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.350 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.155$  (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.265 (s, 2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.445 (s,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ). – IR (Film):  $1605\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_5$  (391.0) Ber. C 46.08 H 10.83 N 7.17 Gef. C 46.02 H 10.74 N 7.20

*Charakterisierung von 11a:* Schmp.  $39^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>24</sup>  $39^\circ\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.020$  (s, 4  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.242 (s, 2  $\text{Me}_2\text{Si}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.082$  (s, 4  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.277 (s, 2  $\text{Me}_2\text{Si}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_4$  (290.8) Ber. C 41.31 H 10.40 N 9.64 Gef. C 40.44 H 10.20 N 9.52

*Anmerkungen:* 1) Die silylierten Ketimine  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ ) sind Imino-Derivate der bereits bekannten Ketone  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ )<sup>26</sup> und wie diese tintenblau. 2) Die Produkte  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  und **11a** sollten im Molverhältnis 2:1 entstehen. Tatsächlich ist die Ausbeute an **11a** zu klein. Offenbar vermag die Vorstufe von **11a** – das Silaketimin **9a** – nicht nur unter Dimerisierung und Insertion in die Si–N-Bindung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ , sondern noch auf andere Weise (z. B. mit **13**) abzureagieren (vgl. hierzu Lit.<sup>11</sup>).

Tab. 2. Thermolyse von  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit zweier Fänger (DMB = 2,3-Dimethyl-1,3-butadien)

A	1-Fänger		mol A : mol B	rel. Produkt- ausb. [%] <sup>a)</sup>	
	B			A	B
DMB	Butadien		1 : 1	79	21
DMB	Isobuten		1 : 1	50	50
DMB	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{OMe}$		1 : 1	35	65
DMB	$\text{PhN}=\text{NPh}$		10 : 1	33	67
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$	$\text{PhN}=\text{NPh}$		1 : 1	21	79
$\text{PhN}=\text{NPh}$	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$		3 : 1	33	67
$\text{PhN}=\text{NPh}$	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$		10 : 1	0	100
$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$	$\text{Me}_3\text{SiN}_3$		10 : 1	0	100

a) Für Produkte vgl. jeweilige Thermolyse von  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit nur von A bzw. B.

*Thermolyse von  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit von  $\text{PhCN}$ :* Nach Erwärmen einer auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 4.86 mmol  $1, \text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und 31.84 mmol  $\text{PhCN}$  in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – 40% 2,2,4,4-Tetramethyl-6-phenyl-1,3,3,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1-aza-2,4-disila-5-cyclohexen (**14**), 40% **2**<sup>3</sup>) sowie unbekannte Produkte mit Signalen zwischen  $\delta = 0.15$  und 0.32. Die fraktionierende Destillation der von  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  und überschüssigem  $\text{PhCN}$  befreiten Reaktionslösung liefert bei  $135^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$  ein farbloses, festes Gemisch aus viel **14** und wenig **2**. **2** läßt sich bei  $124^\circ\text{C}/1$  Torr langsam (in 2 d) aber vollständig vom Gemisch absublimentieren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Sublimationsrückstands aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  0.25 g (0.47 mmol; 19%) **14**. Schmp.  $125^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.250$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.033 (sehr breit,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 0.238 (s,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$ ), 0.327 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), 0.483 (sehr breit,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), 7.33 (m,  $\text{Ph}$ ); ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.047$  (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.257 (s,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$ ), 0.485 (s,  $\text{Me}_3\text{SiN}$ ), nicht sichtbar (2  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), verdeckt ( $\text{Ph}$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{53}\text{NSi}_6$  (536.3) Ber. C 55.99 H 9.96 N 2.61 Gef. C 55.74 H 10.14 N 2.54

*Anmerkungen:* 1) Die sehr breiten, in  $\text{Et}_2\text{O}$  beobachteten Signale  $\delta = 0.033$  und 0.483 werden bei abnehmender Temperatur der Lösung schärfer und verschwinden mit zunehmender Temperatur der Lösung zugunsten eines Signals doppelter Fläche bei  $\delta = 0.283$ . Das Ergebnis spricht für einen raschen Austausch der beiden  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppen in **14**. Bei Temperaturen oberhalb  $100^\circ\text{C}$  (Tetralin) werden auch die in  $\text{Et}_2\text{O}$  gefundenen Signale bei  $\delta = -0.25$  und 0.327 breiter und verschwinden schließlich ( $180^\circ\text{C}$ ) zugunsten eines Signals im Bereich  $\delta = 0.25$ . Offenbar tauschen sich demnach bei höheren Temperaturen auch die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen gegenseitig aus. 2) Für die

angenommene Konstitution **14** spricht das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (insbesondere seine Temperatur-Abhängigkeit), seine Bildung aus **1** und  $\text{PhCN}$  sowie die zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{OME})_2$  führende Methanolyse von **14** bei  $160^\circ\text{C}$ .

*Thermolyse von 1,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  in Anwesenheit zweier Fänger:* Nach Erwärmen der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von **1**,  $\text{Ph}_2\text{PO}_4\text{Li}$  und a mmol eines Fängers A sowie b mmol eines Fängers B auf Raumtemp. wird die Produktverteilung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

- 1) 5. Mitteil. über ungesättigte Siliciumverbindungen. Zugleich 54. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 4. Mitteil. (53. Mitteil.): Lit.<sup>2)</sup>
- 2) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, Chem. Ber. **114**, 3505 (1981), vorstehend.
- 3) N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber. **114**, 2087 (1981).
- 4) Vorläufige Mitteil.: N. Wiberg und G. Preiner, Angew. Chem. **89**, 343 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 328 (1977). Auszugsweise vorgetragen auf dem „5th International Symposium on Organosilicon Chemistry“, Karlsruhe 1978.
- 5) Für bisher bekannt gewordene Insertionen anderer Silaethene vgl.: R. D. Bush, C. M. Golino und L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7106 (1974); C. M. Golino, R. D. Bush, P. On und L. H. Sommer, ebenda **95**, 1957 (1973); C. M. Golino, R. D. Bush und L. H. Sommer, ebenda **97**, 7371 (1975); M. El Sheikh, N. R. Pearson und L. H. Sommer, ebenda **101**, 1348 (1979).
- 6) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Wagner und H. Köpf, unveröffentlicht.
- 7) Vgl. hierzu auch die Reaktion von **1** mit  $\text{Me}_3\text{SiOP}(\text{O})(\text{OPh})_2$ , Lit.<sup>2)</sup>
- 8) E. A. V. Ebsworth, in A. G. Mac Diarmid, Organometallic Compounds of Group IV Elements, Vol. 1, S. 45, Marcel Dekker, New York 1968.
- 9) Für bisher bekannt gewordene [2 + 4]-Cycloadditionen anderer Silaethene vgl. Lit.<sup>10)</sup>
- 10) L. E. Gusel'nikov und N. S. Nametkin, Chem. Rev. **79**, 529 (1979), und dort zit. Lit.
- 11) Vorläufige Mitteil.: N. Wiberg und G. Preiner, Angew. Chem. **90**, 393 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 362 (1978).
- 12) Vgl. hierzu: A. R. Bassindale, A. G. Brook, P. F. Jones und J. A. Stewart, J. Organomet. Chem. **152**, C 25 (1978).
- 13) Für bisher beschriebene Reaktionen anderer Silaethene mit Ketiminen und Ketonen vgl. Lit.<sup>10)</sup>, für die Reaktion von **1** mit  $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{PhO})_2\text{P}=\text{O}$  vgl. Lit.<sup>2)</sup>
- 14) Bei der Erzeugung von Silaethenen bei tiefen Temperaturen in Anwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist die Bildung von Silacyclobutanen gelegentlich beobachtet worden<sup>15)</sup>. Der Reaktionsmechanismus der Vierring-Bildung sollte hier eingehend untersucht werden.
- 15) A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon und M. El Sheikh, J. Am. Chem. Soc. **101**, 83 (1979); P. R. Jones und F. O. Lim, ebenda **99**, 8447 (1977).
- 16) Die Thermolyse von **1**,  $\text{LiX}$  in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien führt nachweislich über **1** zum Diels-Alder Addukt **5b**<sup>2)</sup>.
- 17) S. W. Kantor, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2712 (1953).
- 18) E. A. V. Ebsworth und H. J. Emelús, J. Chem. Soc. **1958**, 2150.
- 19) L. Chan und E. G. Rochow, J. Organomet. Chem. **9**, 231 (1966).
- 20) N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. **99**, 740 (1966).
- 21) N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. **84**, 889 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 829 (1972).
- 22) T. Eicher, in S. Patai, The Chemistry of the Carbonyl Group, Vol. 1, S. 627, Interscience Publishers, London 1966.
- 23) D. Seyferth und T. J. Flood, J. Organomet. Chem. **29**, C 25 (1971).
- 24) W. Fink, Angew. Chem. **78**, 803 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 760 (1966).
- 25) N. Wiberg und G. Preiner, unveröffentlicht.
- 26) A. G. Brook, Adv. Organomet. Chem. **7**, 139 (1968).

[84/81]