

Zum fluktuierenden Verhalten des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾

Nils Wiberg* und Hubert Köpf

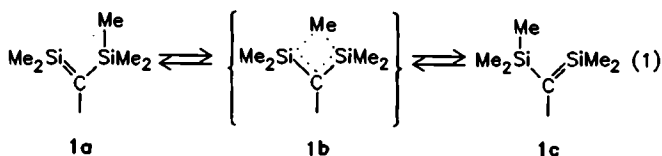
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 10. November 1986

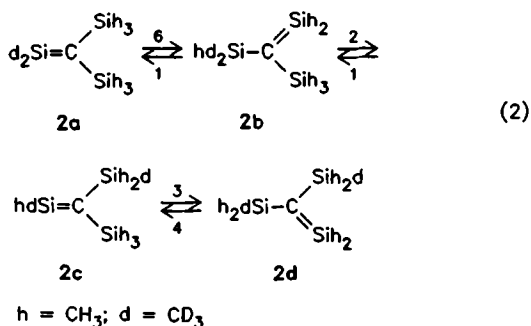
About Fluxional Behaviour of Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾

The methyl groups of silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ migrate with a rapid shift of the SiC double bond from silicon to silicon atom. This process has been made evident by heating the silaethene $(\text{CD}_3)_2\text{Si}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, stored with $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ in C_6D_6 at 120°C .

Wie wir kürzlich berichteten³⁾, deuten NMR-spektroskopische Studien am isolierbaren, metastabilen Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu}_2)$ auf einen Methylgruppenaustausch im Sinne von $1\text{a} \rightleftharpoons 1\text{c}$; mögliches Reaktionszwischenprodukt ist hierbei die Verbindung 1b , in welcher eine Methylgruppe wie im Fall des dimeren Trimethylaluminiums mit zwei Zentren verknüpft ist (Gl. [1]).

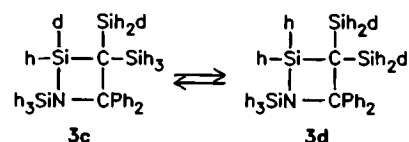
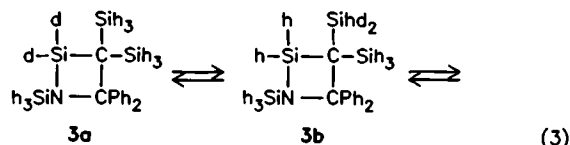


Es stellte sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob das nicht isolierbare, selbst bei -100°C hinsichtlich der Bildung seines Dimeren $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$ instabile Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁴⁾ analogen Umlagerungsprozessen unterliegt. Wie dem Nachfolgenden zu entnehmen ist, läßt sich die Frage mit Ja beantworten: das teilweise deuterierte Silaethen 2a lagert sich als fluktuierendes System gemäß Gl. (2) in ein Gleichgewichtsgemisch der Silaethene $2\text{a}, \text{b}, \text{c}$ und 2d im statistisch zu fordernden Molverhältnis $1:6:12:9$ um⁷⁾.



Als Quelle für 2a diente das durch $[2+2]$ -Cycloaddition von 2a (aus $(\text{CD}_3)_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O bei 10°C ³⁾) und dem „Silaethenspeicher“ $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ erhältliche 1-Aza-2-silacyclobutan 3a , welches – wie aus Untersuchungen an der entsprechenden undeuterierten Verbindung folgt⁸⁾ – bei gelindem Erwärmen wieder reversibel unter $[2+2]$ -Cycloreversion spurenweise in 2a und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ zerfällt. Aus 3a erzeugtes 2a unterliegt nun glücklicherweise rascher einem intramolekularen Methylgruppenaustausch als einer intermolekularen Dimerisierung⁸⁾. Erhitzt man in-

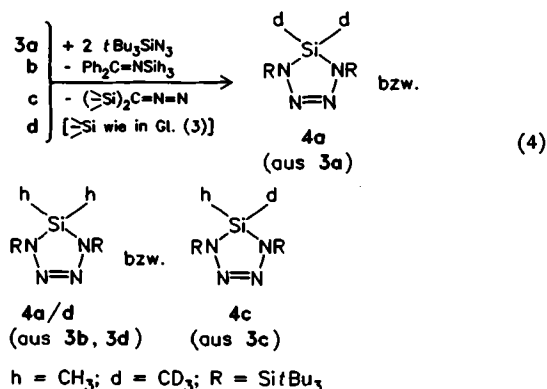
folgedessen 3a in Benzol 6 h auf 120°C , so bildet sich ein Gleichgewichtsgemisch der 1-Aza-2-silacyclobutane $3\text{a}, \text{b}, \text{c}$ und 2d im erwarteten Molverhältnis $1:6:12:9$ ⁹⁾ [Gl. (3)].



h = CH₃; d = CD₃

Unterbricht man die Thermolyse von 3a nach kürzeren Zeitabschnitten, so läßt sich der Fortgang des Umlagerungsprozesses Gl. (3) direkt verfolgen. Erwartungsgemäß entsteht zunächst 3b . Die Halbwertszeit für den Übergang $3\text{a} \rightleftharpoons 3\text{b}$ beträgt ca. 1/2 h, was bei der sehr kleinen Stationärkonzentration des Silaethens 2a im Gleichgewicht mit 3a ⁹⁾ auf einen raschen Platzwechsel der Methylgruppen deutet.

Rascher als im Sinne von Gl. (3) reagiert das aus 3a erzeugbare Silaethen 2a mit Silylaziden. Infolgedessen entsteht durch Thermolyse von 3a in Anwesenheit von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ – auf an anderer Stelle¹⁰⁾ im Detail besprochenem mehrstufigem Wege über Siladihydrotriazole – gemäß Gl. (4) ausschließlich das Dihydrotriazol 4a ; auch bildet sich aus einem Gemisch von $3\text{a}, \text{b}, \text{c}$ und 2d im Molverhältnis $1:6:12:9$ ein Gemisch der Dihydrotriazole $4\text{a}, \text{b}/\text{d}, \text{c}$ im Molverhältnis $1:(6+12):9 = 1:15:9$ ¹¹⁾.



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

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. – Massenspektren: Varian CH 7. – NMR-

Spektren: Jeol FX 90 Q [Angaben in δ , bezogen auf TMS (^1H) bzw. CDCl_3 (^2H) als internen Standard].

Die Darstellung von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ¹²⁾ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ ^{8,13)} erfolgte nach Literaturvorschriften, die Synthese von $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}$ in Abweichung von Lit.¹³⁾ wie folgt: Man tropft zu 5.45 g (31.1 mmol, 4.50 ml) PhHSiCl_2 in 100 ml Et_2O bei Raumtemp. im Laufe von 1 h 62.2 mmol CD_3MgI in 125 ml Et_2O und frittet den gebildeten Niederschlag ab. Die fraktionierende Destillation liefert bei $70^\circ\text{C}/30$ mbar 3.49 g (27.7 mmol, 89%) farblose, flüssiges *Phenylbis(trideuteriomethyl)silan*, $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiH}$. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 4.42$ (br., SiH), 7.50 (m, Ph). — (CDCl_3): $\delta = 4.38$ (br., SiH), 7.60 (m, Ph). — $^2\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.83$ (s, 2CD_3).

Weitere Charakterisierung von $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiH}$ durch Überführung in $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}$ wie folgt: Man tropft zu 1.96 g (13.77 mmol) $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiH}$ in 50 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. 13.77 mmol ICl in 10 ml CH_2Cl_2 und entfernt dann (spurenweise) gebildetes I_2 durch Quecksilber. Die fraktionierende Destillation liefert bei $85-90^\circ\text{C}/20$ mbar 1.09 g (6.20 mmol, 45%) farbloses, flüssiges *Chlorphenylbis(trideuteriomethyl)silan*, $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}$. Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe¹³⁾. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.73$ (m, Ph). — $^2\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.44$ (s, 2CD_3).

Anmerkungen: 1) Die direkte Methylierung von PhSiCl_3 mit CD_3MgI führt hauptsächlich zu $\text{Ph}(\text{CD}_3)_3\text{Si}$. — 2) Die Chlorierung von $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiH}$ mit Cl_2 führt zu $(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$.

Darstellung von 4,4-Diphenyl-2,2-bis(trideuteriomethyl)-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-azu-2-silacyclobutan (**3a**): **3a** wurde entsprechend der undeuterierten Verbindung⁹⁾ wie folgt dargestellt: 1) 6.20 mmol $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}$ + 5.81 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBrLi}$ (aus 5.81 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ + 5.81 mmol BuLi in Et_2O bei -100°C) in 40 ml $\text{Et}_2\text{O}/20$ ml THF (-78°C) \rightarrow 3.0 mmol (52%) *Brom[phenylbis(trideuteriomethyl)silyl]bis(trimethylsilyl)methan*, $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{Si}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$. — $^2\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.59$ (s, 2CD_3). — 2) 2.98 mmol $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{Si}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ + 3.00 mmol Br_2 (unter Rückfluß) \rightarrow PhBr + 2.46 mmol (82%) *Brom[brombis(trideuteriomethyl)silyl]bis(trimethylsilyl)methan*, $(\text{CD}_3)_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$. — $^2\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.46$ (s, 2CD_3). — 3) 3.60 mmol $(\text{CD}_3)_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ + 4.00 mmol AgF in 50 ml THF (unter Rückfluß) \rightarrow AgBr + 2.41 mmol (67%) *Brom[fluorbis(trideuteriomethyl)silyl]bis(trimethylsilyl)methan*, $(\text{CD}_3)_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$. — $^2\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7.05$ (d, $J = 1.0$ Hz, 2CD_3). — 4) 0.72 mmol $(\text{CD}_3)_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (aus 0.72 mmol $(\text{CD}_3)_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0.72 mmol BuLi in Et_2O) + 1.00 mmol $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ in 50 ml Et_2O bei $+10^\circ\text{C}$ und anschließend bei $+80^\circ\text{C}$ (vgl. Lit.¹¹⁾) \rightarrow 0.39 mmol (54%) **3a**. — $^2\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -6.64$ (s, 2CD_3).

Anmerkungen: 1) Ausbeute über alle vier Reaktionsschritte: 15%. — 2) Für Einzelheiten der Produktdarstellung, -isolierung, -schmelzpunkte, -siedepunkte sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vgl. Lit.⁹⁾. Probennachweise durch Massenspektren sowie Vergleich mit authentischen Proben. — 3) Die Thermolyse von $(\text{CD}_3)_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O oberhalb 10°C in Abwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ liefert — laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum — das Dimere [$-(\text{CD}_3)_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-$]₂ von **2a**. Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe⁹⁾.

Thermolyse von **3a**; Zersetzung des Thermolysats von **3a** in Anwesenheit von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$: a) 0.010 g (0.021 mmol) **3a** in 0.4 ml C_6D_6 werden in evakuierten, abgeschlossenen Röhren 0 (A), 35 (B), 70 (C), 140 (D) bzw. 360 min (E) auf 120°C erwärmt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bilden sich in den Fällen (B)–(E) Gemische von **3a**–**d**, erkenntlich an den veränderten Intensitäten der Signale für

die $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -, NSiMe_3 - und SiMe_2 -Protonen von **3** bei $\delta = 0.008$, 0.063 und 0.625; Flächenverhältnis im Fall von **3a** = 6:3:0, im Falle von **3a**–**d** (Ansatz E) = 5.6:3:0.6 (entspricht statistischer Verteilung der CD_3 -Gruppen, d. h. Molverhältnis **3a,b,c,d** = 1:6:12:9). — b) Die Reaktionslösungen (A)–(E) werden nach Zugabe von 0.011 g (0.044 mmol) $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in 0.5 ml C_6D_6 3 d auf 92°C erhitzt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren quantitative Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$, $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ (R teils CH_3 , teils CD_3) sowie **4**. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile bis 70°C i. Hochvak. und Umkristallisieren des Rückstandes in 0.3 ml Pentan farblose Kristalle von **4a** (A) bzw. **4a**–**d** (B–E). Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe²⁾. — Die Bestimmung der prozentualen Zusammensetzung der erhaltenen Gemische aus **4a**, **4b/d**, **4c** erfolgte massenspektrometrisch über die relativen Intensitäten der Massenpeaks bei $m/z = 214$ [$\text{Me}_2\text{SiNSi}t\text{Bu}_2^+$ aus **4a**], 217 [$\text{Me}(\text{CD}_3)\text{Si}t\text{Bu}_2^+$ aus **4b** bzw. **4d**] und 220 [$(\text{CD}_3)_2\text{SiNSi}t\text{Bu}_2^+$ aus **4c**]¹⁴⁾; sie betragen 0, 0, 100% (A) bzw. 49, 9, 42% (B) bzw. 66, 13, 21% (C) bzw. 66, 24, 10% (D) bzw. 52, 42, 6% (E). Bei der Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mit einem Gemisch aus **3a**, **b,c,d** im Molverhältnis 1:6:12:9 (statistische Verteilung von CD_3) sollten die Massenpeaks bei $m/z = 214$, 217 und 220 mit den Intensitäten 53, 43 und 4% erscheinen.

CAS-Registry-Nummern

3a: 106710-87-6 / **3b**: 106710-88-7 / **3c**: 106761-18-6 / **3d**: 106710-89-8 / **4a**: 106710-90-1 / **4b/d**: 106710-91-2 / **4c**: 106710-92-3 / $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiH}$: 106710-82-1 / $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}$: 106710-83-2 / $\text{Ph}(\text{CD}_3)_2\text{SiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$: 106710-84-3 / $(\text{CD}_3)_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$: 106710-85-4 / $(\text{CD}_3)_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$: 106710-86-5 / PhHSiCl_2 : 1631-84-1 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBrLi}$: 31148-51-3 / $(\text{CD}_3)_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$: 106710-93-4 / $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$: 17599-59-6 / $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: 62139-73-5

¹⁾ 20. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 72. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 19. (71.) Mitteilung; Lit.²⁾

²⁾ N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 35.

³⁾ N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1467.

⁴⁾ In Übereinstimmung mit der hohen Dimerisierungstendenz von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁵⁾ ist nach quantenmechanischer Berechnung⁶⁾ die Dimerisierungsbarriere für $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ klein (< 60 kJ/mol).

⁵⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3505.

⁶⁾ R. Ahlrichs, R. Heinzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7452.

⁷⁾ Die Zahlen (statistische Faktoren) über und unter den Reaktionspfeilen in Gl. (2) geben jeweils die Möglichkeiten unterschiedlicher Methylgruppenwanderungen für den betreffenden Prozeß in Pfeilrichtung wieder. Das Molverhältnis der durch Doppelpfeile verbundenen Produkte im Gleichgewicht entspricht dem Verhältnis der statistischen Faktoren, also: Molverhältnis **2a**:**2b** = 1:6, **2b**:**2c** = 1:2, **2c**:**2d** = 4:3.

⁸⁾ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987), im Druck.

⁹⁾ Die Geschwindigkeit der Methylgruppenwanderung in Silaethenen des Typs **2**, eine Reaktion 1. Ordnung, ist von der Silaethen-Konzentration unabhängig, die Geschwindigkeit der Dimerisierung von **2**, eine Reaktion 2. Ordnung, wächst mit der Silaethen-Konzentration⁵⁾. Somit ist es der vergleichsweise kleinen Konzentration des Silaethens **2a** im Gleichgewicht mit **3a** zuzuschreiben, daß die Gleichgewichtseinstellung gemäß Gl. (3) rascher (in Stunden) erfolgt als der — Wochen benötigende — Zerfall von **3a**⁸⁾. Die Verhältnisse wenden sich aber ins Gegenteil, wenn **2** aus irreversibel zerfallenden Quellen in ausreichend hoher Konzentration erzeugt wird. So bildet sich bei der Thermolyse von $\text{d}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiH}_3)_2$ auf dem Wege über LiF und **2a** ausschließlich das Dimere [$-\text{d}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiH}_3)_2-$]₂ des Silaethens **2a**.

¹⁰⁾ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987), im Druck.

- ¹¹⁾ Auch im Fall der Thermolyse von $\text{d}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiH}_3)_2$ bildet sich – auf dem Wege über LiF und **2a** – in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ein $[2+4]$ - sowie ein $[2+2]$ -Cycloaddukt (Molverhältnis 3:2, vgl. Lit.⁸⁾) mit nicht isomerisiertem **2a** als Cycloadditionskomponente. Beim Erhitzen lagert sich das Gemisch der Cycloaddukte – wiederum ohne Fluktuation von **2a** – in **3a** um.
- ¹²⁾ M. Weidenbruch, H. Pesel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1465.
- ¹³⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2087.
- ¹⁴⁾ MS (70 eV) von undeutertem **4**¹⁰⁾: m/z (%) = 455 (7, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$), 214 (100, $\text{Me}_2\text{SiNSitBu}_2^+$), 184 (4, $t\text{Bu}_2\text{SiN}_3^+$), 172 (5), 142 (7, MeSiNSitBu^+), 130 (29), 100 (23), 73 (22, SiMe_3^+), 57 (12, CMe_3^+).

[290/86]