

Über das Silaethen $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und die Struktur sowie Reaktivität seines [4 + 2]-Cycloaddukts mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}^{[1]\star}$

Nils Wiberg*, Hae-Sook Hwang-Park, Hans-Wolfram Lerner und Stefan Dick

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-80333 München

Received November 9, 1995

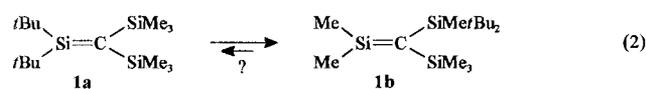
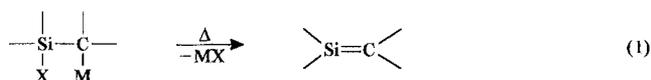
Key Words: Silaethenes / [4 + 2] Cycloadditions

On the Silaethene $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, and the Structure and Reactivity of Its [4 + 2] Cycloadduct with $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}^{[1]\star}$

From $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ by LiF elimination only $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$ (**1b**) instead of $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1a**) is isolated. With benzophenone, silaethene **1b** (from its THF adduct **1b** · THF) forms at -78°C a yellow [4 + 2] cycloadduct (**5**) and a colorless [2 + 2] cycloadduct (**6**). With increasing temperature **5** transforms into **6**, and **6** transforms – more slowly – into the yellow [4 + 2] cycloadduct (**7**) of **1a** and Ph_2CO . It follows from this that the migration equilibrium $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$ really exists. The structure of **7** shows a planar $-\text{O}-\text{CPh}=\text{C}_6\text{H}_5-$ framework with the cycloadducted atoms Si and C from $-t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-$ located above the plane. The $=\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$ bond (1.62 Å) is exceptionally long. **7** is a source for **1a** which is trapped by acetone (formation of an ene product) and by benzaldehyde [formation of a [2 + 2]

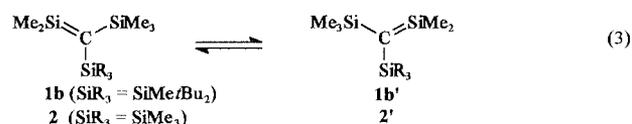
cycloadduct, unstable against cycloreversion into $\text{PhHC}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ and $t\text{Bu}_2\text{SiO}$ -containing substances]. Reaction of **7** with trimethylsilyl azide, less reactive than acetone or benzaldehyde, leads – by way of **1a** which transforms into **1b** – to a trapping product of **1b** (formation of a [3 + 2] cycloadduct, unstable against transformation into $(\text{RMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ with $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$, or cycloreversion into $(t\text{Bu}_2\text{MeSi})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ and $\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3$ -containing substances). Reaction of **1b** or **1b** · THF with acetone leads only to an ene reaction product of **1b**. This means, that only undetectable amounts of **1a** or **1a** · THF are in equilibrium with **1b** or **1b** · THF. A minor substance which is shown by NMR at low temperatures besides **1b** or **1b** · THF is interpreted as a rotamer of **1b** or **1b** · THF.

Die „thermische Salzeliminierung“ des Typus (1) stellt nach unseren Ergebnissen^[2] einen besonders „milden“ Zugang zu Silaethenen dar. Sie ermöglichte, ausgehend von $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$, die erstmalige Synthese eines bei Raumtemperatur metastabilen Silaethens mit normal polarisierter $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung^[3]. Allerdings bildet sich aus der eingesetzten Silaethenquelle nach LiF-Eliminierung statt der erwarteten Substanz **1a** die hieraus durch Methylgruppenumlagerung hervorgehende Verbindung **1b**.



Dies belegen sowohl eine Röntgenstrukturanalyse des kristallinen Silaethens^[4] **1b** als auch NMR-spektroskopische Untersuchungen der in Benzol oder Toluol gelösten ungesättigten Verbindung^[3]. NMR-Studien bei unterschiedlichen Temperaturen deuten zudem auf einen, bereits im Falle von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) nachgewiesenen Methylgruppenumlagerung^[5] im Sinne des Gleichgewichts (3)^[3].

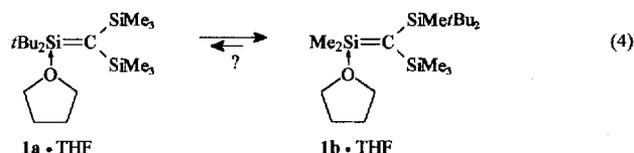
Nicht beantwortet werden konnte zunächst die Frage nach der Reversibilität des Gleichgewichts (2). Die ¹H-NMR-Spektren von gelöstem **1b** weisen bei tiefen Tempera-



turen zwar auf die Anwesenheit einer weiteren Verbindung neben **1b**^[3]. Doch lieferten alle genutzten Reaktanden ausschließlich Produkte des Silaethens **1b**, so daß die Annahme eines vollständig bei **1b** liegenden Gleichgewichts (2) auf der Hand lag. Statt auf thermodynamische Weise lassen sich die präparativen Ergebnisse allerdings auch auf kinetische Weise durch die Annahme erklären, daß sich die Reaktionspartner bevorzugt mit **1b** umsetzen. Tatsächlich werden Silaethenreaktionen durch Bindungsbeziehungen des ungesättigten Si-Atoms zum „Silaethenfänger“ ausgelöst (vgl. hierzu z.B. Lit.^[2,6]). Da das betreffende Si-Atom in **1a** durch Substituenten sterisch stärker abgeschirmt ist als in **1b**, könnte sich aus kinetischen Gründen auch dann, wenn ein Fängerprodukt von **1a** aus thermodynamischen Gründen entstehen sollte, ein solches von **1b** auf Grund kinetischer Kontrolle bilden.

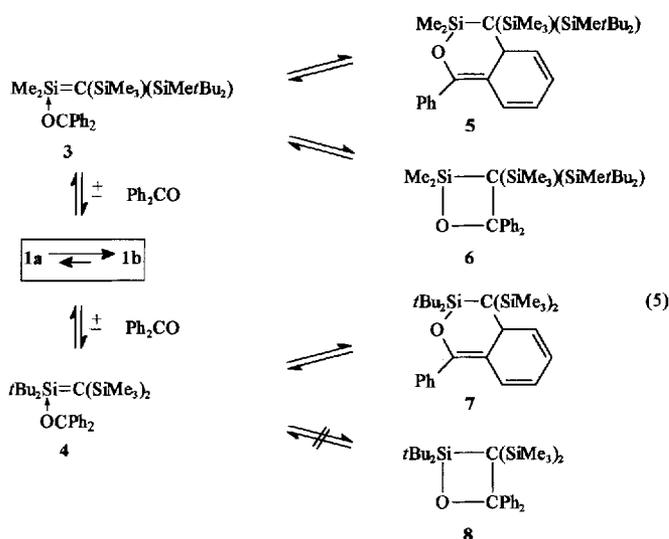
Schließlich fanden wir in Benzophenon einen Reaktanden, mit dem sich letztere Vorstellung beweisen ließ. Dies geht aus Nachfolgendem hervor, das sich mit der Umsetzung des stabilen Silaethens **1b** und Ph_2CO sowie der Struktur und Reaktivität des hierbei letztendlich gebildeten Cycloaddukts von **1a** mit Ph_2CO befaßt. Das stabile Silaethen

1b wurde hierbei meist nicht als solches, sondern in Form seines leichter handhabbaren Tetrahydrofuran-Addukts **1b** · THF^[4] eingesetzt, das aber mit dem „nackten“ Silaethen im Gleichgewicht steht und mit Reaktanden zu den gleichen Produkten wie **1b** abreagiert. Auffallenderweise deuten die NMR-Spektren letzteren Addukts in Toluol bei tiefen Temperaturen ähnlich wie die von **1b** auf die Anwesenheit einer weiteren Verbindung neben **1b** · THF (vgl. Exp. Teil), was naturgemäß zur Beantwortung auch der Frage nach der Reversibilität des Gleichgewichts (4) veranlaßte (im Kristall hat das THF-Addukt laut Röntgenstrukturanalyse die Konstitution **1b** · THF^[4]).



Reaktion von **1b** mit Ph₂CO

Gibt man zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von farblosem **1b** · THF in Toluol eine äquivalente Menge Benzophenon, so nimmt sie eine gelbe Farbe an. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur entfärbt sie sich um -20°C und wird dann um 0°C wieder gelb. Eine Erklärung des überraschenden Farbwechsels, den man auch beim Stehenlassen einer frisch bereiteten Toluol-Lösung von **1b** · THF und Ph₂CO bei -25°C beobachtet, erbrachten ¹H-NMR-Spektren zunehmend erwärmter Lösungen von **1b** · THF und Ph₂CO in perdeuteriertem Toluol. Hiernach bilden sich bei -78°C zunächst das [4 + 2]- und [2 + 2]-Cycloaddukt **5** und **6** des Silaethens **1b** mit Benzophenon [man vergleiche hierzu die analogen Verhältnisse bei Umsetzungen der Silaethene Me₂Si=C(SiMe₃)₂ und Ph₂Si=C(SiMe₃)₂ mit Ph₂C=O oder mit Ph₂C=NSiMe₃^[7,8,9]]. Nach 20 h bei -78°C enthält die Lösung neben ca. 25% Edukt **1b** · THF und einer entsprechenden Menge Ph₂CO ca. 40% **5** und 35% **6**. Erwärmt man nunmehr mit 10minütigen Haltepunkten bei -70 , -60 , -50 , -40 , -30 , -20 , -10 , 0 , 10 , 20°C , so beobachtet man zunächst eine Verringerung des Anteils an gelbem Cycloaddukt **5** zugunsten des Anteils an farblosem Cycloaddukt **6** (bei -20°C enthält die Lösung 10% **1b** · THF und 90% **6**), dann die Bildung des gelben Cycloaddukts **7** auf Kosten des Anteils an **6** (keine Rückverwandlung von **7** in **6**, **5** beim Abkühlen der Lösung). Ein analoges Reaktionsverhalten zeigen **1b** · THF und Benzophenon in perdeuteriertem Diethylether, nur daß die Umwandlung von **5** über **6** in **7** rascher und gleichzeitig abläuft (z. B. enthält eine Lösung nach 20 h bei -78°C 20% **1b** · THF, 5% **5**, 65% **6** und 10% **7**). Erwärmt man die Lösungen von **7** über Raumtemperatur hinaus, so verschwindet das Cycloaddukt wieder. Es entstehen aber weder das erwartete [2 + 2]-Cycloaddukt **8** von **1a** mit Ph₂CO, noch Produkte der [2 + 2]-Cycloreversion von **8** [Ph₂C=C(SiMe₃)₂ + tBu₂SiO-haltige Substanzen, vgl. Lit.^[8,10]], sondern noch nicht näher charakterisierte Thermolyseprodukte der stabilen Silaethene **1a** und/oder **1b**.



Mit dem Cycloaddukt **7** konnte erstmals ein Abfangprodukt des Silaethens **1a** nachgewiesen werden, was für die Reversibilität des Gleichgewichts (2) spricht. Allerdings liegt die ungesättigte Verbindung **1a** nur in sehr kleiner, NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesener Gleichgewichtskonzentration neben **1b** vor (Näheres s.u.), läßt sich aber mit Reaktanden, die wie Benzophenon sterisch besser zu **1a** passen und mit **1b** Produkte bilden, welche in reversibler Reaktion das in **1a** umwandelbare Silaethen **1b** zurückbilden, aus dem Gleichgewicht herausfangen. Im vorliegenden Falle entstehen im Sinne des einleitend Besprochenen zunächst rascher die thermodynamisch instabileren Ph₂CO-Cycloaddukte **5** und **6** von **1b** (das [4 + 2]-Cycloaddukt bildet sich offensichtlich etwas rascher als das thermodynamisch etwas stabilere [2 + 2]-Cycloaddukt; vgl. Lit.^[7,8,9]), dann erhält man langsamer das thermodynamisch stabilere [4 + 2]-Cycloaddukt **7** von **1a** mit Ph₂CO.

Die Umwandlung von **5** und **6** in **7** erfolgt gemäß Gl. (5) über die Addukte **3** und **4** sowie über die freien Silaethene **1b** und **1a** [vgl. Lit.^[8]; in Gl. (5) blieb **1a** · THF, **1b** · THF unberücksichtigt]. Dies ergibt sich daraus, daß die Silaethenquellen **5** und **6** mit dem Silaethenfänger Aceton^[2] ein En-Reaktionsprodukt von **1b** liefern, während sich die Silaethenquelle **7** mit Aceton zu einem En-Reaktionsprodukt von **1a** umsetzt (Näheres s.u.). Die Umlagerung von **5** in **6** wickelt sich, wie in anderem Zusammenhang nachgewiesen wurde^[8], wohl gemäß Gl. (5) ohne Bildung von „freiem“ Silaethen **1b** über das Addukt **3** ab.

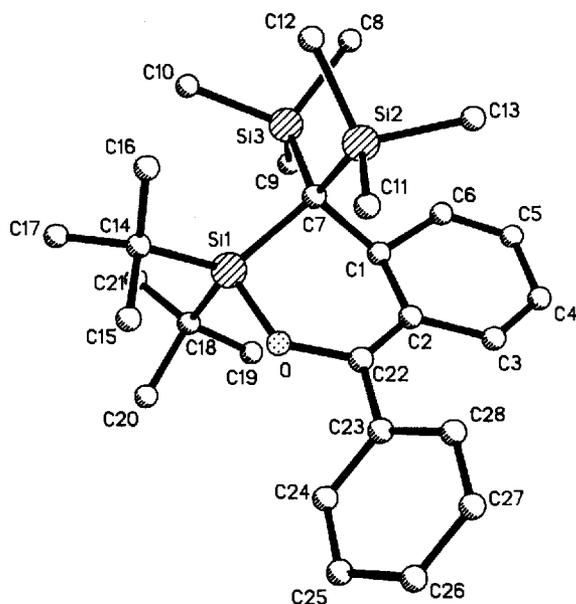
Insgesamt erfolgen die in Gl. (5) vorgestellten Umlagerungen von **5** über **6** in **7** deutlich rascher als die Umlagerung des [4 + 2]- in das [2 + 2]-Cycloaddukt des Silaethens Me₂Si=C(SiMe₃)₂ mit Ph₂CO (ca. 30%ige Umsetzung nach 3 h in Benzol bei 90°C)^[7]. Auch wirkt **7** bereits bei vergleichsweise tiefen Temperaturen als Silaethenquelle (vgl. weiter unten). In diesen Befunden kommt die sterische Überfrachtung der Cycloaddukte **5**, **6** und **7** sichtbar zum Ausdruck. Sie erleichtert die Bildung der freien Silaethene **1a** und **1b**, die wegen ihrer sperrigen Substituenten nicht zur Dimerisierung neigen. Aus gleichem Grunde liegt wohl

neben **5**, **6** und **7** in THF-haltigem Toluol (doch nicht in THF-haltigem Diethylether) stets eine kleine Menge **1b** · THF vor.

Struktur des Cycloaddukts 7

Das Ergebnis einer Strukturbestimmung der Verbindung **7**, die aus Diethylether bei -78°C in gelben, bei 50°C unter Zersetzung schmelzenden Kristallen ausfällt, interessierte nicht nur speziell im Zusammenhang mit einer endgültigen Beantwortung der Frage nach der Reversibilität des Gleichgewichts (**1**) (Bestätigung der NMR-spektroskopisch erschlossenen Struktur), sondern auch allgemein im Hinblick auf Strukturen von Silaethencycloaddukten mit Ketonen bzw. Ketiminen (erstmalige Strukturklärung eines [4 + 2]-Cycloaddukts aus $\text{>Si}=\text{C}<$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{Y}$ durch Röntgenbeugung). Eine Ansicht eines Moleküls **7** im Kristall (orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$) gibt Abbildung 1 zusammen mit wichtigen Bindungsabständen und -winkeln wieder.

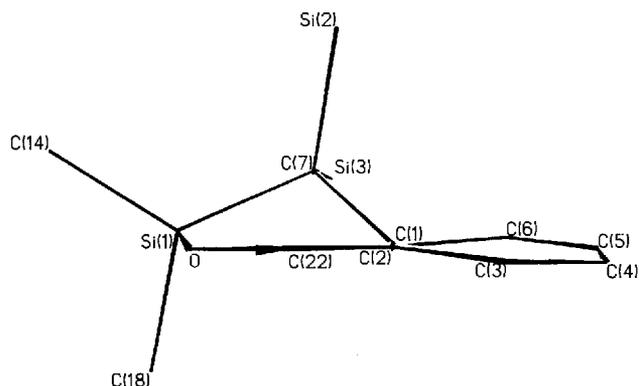
Abb. 1. Struktur des Moleküls **7** im Kristall und verwendete Atomnumerierung (Schakal-Plot; Atome mit willkürlichen Radien; ohne H-Atome)



Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Molekülstruktur von **7** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern: Si(1)–O 165.9(8), Si(1)–C(14) 193.6(12), Si(2)–C(7) 194.7(11), Si(3)–C(7) 190.6(14), O–C(22) 138.2(10), C(1)–C(6) 152.4(16), C(2)–C(3) 147.1(13), C(3)–C(4) 137.2(19), C(5)–C(6) 132.0(14), Si(1)–C(7) 196.6(9), Si(1)–C(18) 196.0(10), C(1)–C(2) 154.5(20), C(1)–C(7) 162.4(12), C(2)–C(22) 134.0(18), C(4)–C(5) 140.6(20), C(22)–C(23) 149.8(16), Me–C (Mittelwert) 155.8, Me–Si (Mittelwert) 189.2. – O–Si(1)–C(7) 100.6(4), C(7)–Si(1)–C(14) 120.7(4), C(7)–Si(1)–C(18) 118.0(5), Si(1)–O–C(22) 131.6(7), C(2)–C(1)–C(7) 114.5(10), C(1)–C(2)–C(3) 116.5(11), C(3)–C(2)–C(22) 121.2(12), C(3)–C(4)–C(5) 122.4(10), C(1)–C(6)–C(5) 123.4(12), Si(1)–C(7)–Si(3) 112.7(5), Si(1)–C(7)–C(1) 100.1(5), Si(3)–C(7)–C(1) 111.4(9), O–C(22)–C(23) 110.6(9), C(22)–C(23)–C(24) 118.1(4), O–Si(1)–C(14) 104.2(5), O–Si(1)–C(18) 100.5(4), C(14)–Si(1)–C(18) 109.1(4), C(2)–C(1)–C(6) 113.5(8), C(6)–C(1)–C(7) 113.4(8), C(1)–C(2)–C(22) 121.7(9), C(2)–C(3)–C(4) 121.6(12), C(4)–C(5)–C(6) 121.2(12), Si(1)–C(7)–Si(2) 114.0(7), Si(2)–C(7)–Si(3) 110.3(4), Si(2)–C(7)–C(1) 107.8(6), O–C(22)–C(2) 120.1(11), C(2)–C(22)–C(23) 129.3(9), C(22)–C(23)–C(28) 121.9(4), Me–Si–Me (Mittelwert) 105.

Ersichtlicherweise kommt der Verbindung **7** die erwartete Struktur eines [4 + 2]-Cycloaddukts von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ zu. Die Atome des durch Cycloaddition gebildeten 4,4a-Dihydro-3H-2-oxa-3-silanaphthalin-Gerüsts liegen gemäß Abbildung 2 bis auf die cycloaddierten Atome des Silaethens näherungsweise in einer Ebene. Dies ist eine Folge des sp^2 -Zustands der miteinander über ein π -Elektronensystem „konjugierten“ C-Atome innerhalb der Atomkette $-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$ (Bindungsabstände der Reihe nach 1.38, 1.34, 1.47, 1.37, 1.41, 1.32, 1.55 Å; sichtbarer Ausdruck der Konjugation ist die gelbe Verbindungsfarbe). Die Substitution der oberhalb der Ringebene lokalisierten Atome Si(1) und C(7) des an das Benzophenon angelagerten Silaethens sind, wie der Newman-Projektion entlang der SiC-Bindung (Abb. 3) entnommen werden kann, erwartungsgemäß gestaffelt konfiguriert. Von den zwei SiMe_3 -Gruppen ist $\text{Me}_3\text{Si}(3)$ gemäß Abb. 3 von 2 $t\text{Bu}$ -Gruppen flankiert und demgemäß sterisch abgeschirmt als $\text{Me}_3\text{Si}(2)$ (vgl. NMR-Spektrum von **7**).

Abb. 2. Struktur des Moleküls **7**: Seitenansicht

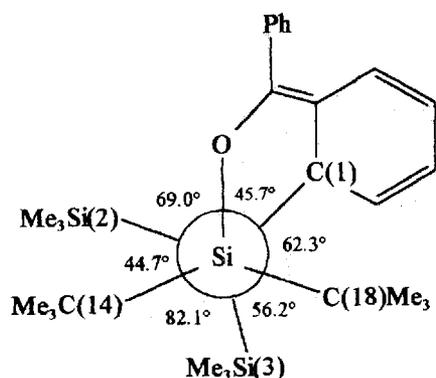


Hervorgehoben sei der sehr lange C(1)C(7)-Abstand von 1.62 Å (normale CC-Einfachbindungen betragen 1.54 Å). Die gemäß Gl. (5) durch eine Addition von Ph_2CO an das ungesättigte Si-Atom von **1a** eingeleitete Bildung von **7** (SiO-Abstand in **7** liegt mit 1.66 Å im normalen Bereich) bleibt somit im weiteren Cycloadditionsverlauf auf halbem Wege stehen. Die Ursache ist wohl einerseits in der Tendenz des Benzolrings zur Erhaltung seines aromatischen Charakters, andererseits in sterischen Wechselwirkungen zu suchen. Sind letztere größer als in **7**, so entsteht wie im Falle der Reaktion des Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ mit Benzophenon nur das Lewis-Säure-Base-Addukt zwischen dem sauren ungesättigten Si-Atom des Silanimins und dem basischen O-Atom des Benzophenons; der zweite Reaktionsschritt unterbleibt hier vollständig^[10].

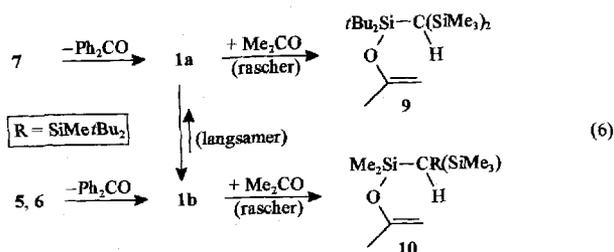
Reaktivität des Cycloaddukts 7

Das [4 + 2]- bzw. [2 + 2]-Cycloaddukt des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ stellt bei erhöhter Temperatur (um 100°C) eine Quelle für das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ dar, welches sich durch geeignete Reaktanden abfangen läßt^[7]. Entsprechendes gilt für die Cycloaddukte **5**, **6** und **7**, welche Quellen der Silaethene **1b** und **1a** sind, allerdings bereits bei Raumtemperatur und darunter als sol-

Abb. 3. Newman-Projektion von **7** in Richtung der Si(1)–C(7)-Bindung

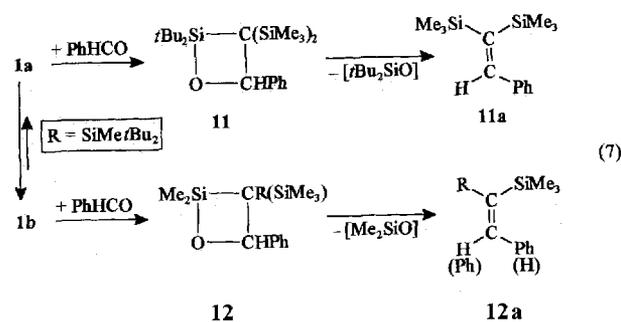


che wirken. Dementsprechend entsteht gemäß Gl. (6) bei Zugabe des Silaethenfängers *Aceton* zu einer etherischen Lösung von **7** das En-Reaktionsprodukt **9** des Silaethens **1a**, bei Zugabe von Aceton zu einer etherischen Lösung von **5** sowie **6** das En-Reaktionsprodukt **10** des Silaethens **1b**.

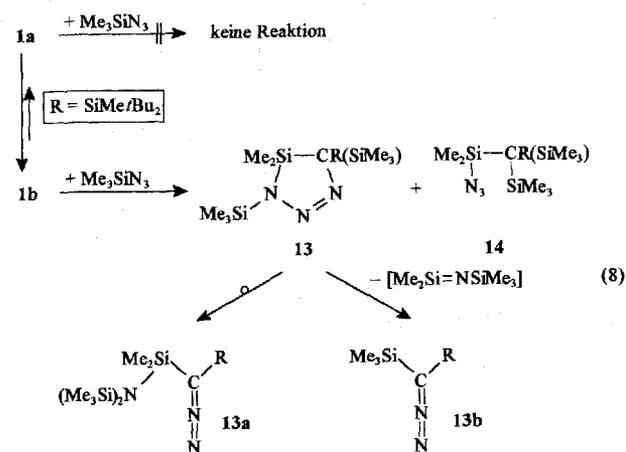


In analoger Weise führt die Einwirkung des Silaethenfängers *Benzaldehyd* auf **7** gemäß Gl. (7) wohl zu einem [2 + 2]-Cycloaddukt **11** des Silaethens **1a**, während Quellen für **1b** mit PhHC=O wohl das [2 + 2]-Cycloaddukt **12** des Silaethens **1b** liefern. Tatsächlich sind Silaethen-Benzaldehydaddukte nach bisherigen Studien^[8,10] instabil und zerfallen – formal unter [2 + 2]-Cycloreversion – in Ethylene und silanohaltige Produkte. So setzen sich die aus geeigneten Quellen erzeugten Silaethene R₂Si=C(SiMe₃)₂ (R = Me, Ph) mit PhHC=O zu PhHC=C(SiMe₃)₂ und R₂SiO-haltigen Substanzen um^[8]. Auch beobachtet man als Folge der Umsetzung von **1a** bzw. **1b** mit PhHC=O wohl auf dem Wege über **11** und **12** die Bildung der Ethylene **11a** und **12a** neben tBu₂SiO- bzw. Me₂SiO-haltigen Substanzen. Aus dem Befund, daß hierbei **12a** in einer *trans*- und in einer *cis*-Form anfällt (Molverhältnis 4:1), folgt, daß auch **12** in Form eines *trans*-Isomeren (erwartungsgemäß Hauptprodukt) und eines *cis*-Isomeren entsteht^[11].

Die Bildung eines **1a**-Abfangprodukts stellt keine zwangsläufige Folge der Umsetzung von **7** mit einem Silaethenfänger dar; denn **1a** steht gemäß Gl. (1) mit dem Sila-



ethen **1b** im Gleichgewicht, welches sich – wie besprochen – aus sterischen Gründen in der Regel rascher als **1a** mit angebotenen Reaktanden umsetzt. Erfolgt dementsprechend die Fängerreaktion mit **1a** langsamer als die Isomerisierung von **1a** in **1b**, so bilden sich Fängerprodukte von **1b**. Ein Beispiel bietet die Umsetzung von **7** mit *Trimethylsilylazid* als Silaethenfänger bei Raumtemperatur in Benzol. Sie führt gemäß Gl. (8) zu einem [3 + 2]-Cycloaddukt **13** von **1b** und Me₃SiN₃ und zu einer bisher nicht näher charakterisierten Substanz, bei der es sich aber wohl um das Insertionsprodukt **14** von **1b** in die SiN-Bindung des Trimethylsilylazids handelt. Das Cycloaddukt **13** ist allerdings instabil. Es isomerisiert sich unter intramolekularer Silylgruppenwanderung in das Diazomethanderivat **13a** und zerfällt zusätzlich unter [3 + 2]-Cycloreversion in das Diazomethanderivat **13b** und Me₂SiNSiMe₃-haltige Substanzen (vgl. hierzu Lit.^[12]). **13a**, **13b** und **14** (Ausbeuten ca. 60, 25, 15%) entstehen erwartungsgemäß auch bei der Reaktion von **1b** · THF mit Me₃SiN₃ (analoge Produktausbeuten^[13]).



Abschließende Bemerkungen

Gemäß dem oben Besprochenen erfolgt die Abfangreaktion des Silaethens **1a** mit Aceton unter Bildung des En-Reaktionsprodukts **9** rascher als die Umlagerung von **1a** in das Silaethen **1b**. Somit hat man mit Aceton eine empfindliche Sonde zum „Aufspüren“ des Silaethens **1a** in Händen, mit welcher sich die eingangs gestellten Fragen nach der Reversibilität der Gleichgewichte (2) und (4) beantworten lassen sollten. Tropft man zu diesem Zwecke eine Lösung von Aceton in Toluol zu einer mit flüssigem Stickstoff ge-

kühlen, erstarrten Lösung von **1b** bzw. **1b** · THF in Toluol und erwärmt das Reaktionsgemisch zunächst auf -30°C , dann – nach 2 h – auf Raumtemperatur, so läßt sich NMR-spektroskopisch ausschließlich die Bildung des En-Reaktionsprodukts **10** von Aceton mit **1b** nachweisen. Im Falle der NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur neben **1b** bzw. **1b** · THF nachgewiesenen weiteren Verbindungen handelt es sich demnach nicht um die Konstitutionsisomeren **1a** bzw. **1a** · THF, sondern offensichtlich um Konformationsisomere (Rotamere), die wohl auf gehinderte Rotation um die C–SiMe₂/Bu₂-Bindung von **1b** bzw. **1b** · THF sowie zusätzlich um die Me₂Si–C-Bindung von **1b** · THF zurückgehen (vgl. Exp. Teil). Tatsächlich sind aber die Gleichgewichte (2) und (4) real, wie die Bildung von **7** bei Einwirkung von Ph₂CO auf **1b** · THF (Entsprechendes gilt für **1b**) beweist. Nur gibt sich der Gleichgewichtsanteil von **1a** bzw. **1a** · THF neben **1b** bzw. **1b** · THF NMR-spektroskopisch nicht ohne weiteres zu erkennen; er ist somit sehr klein.

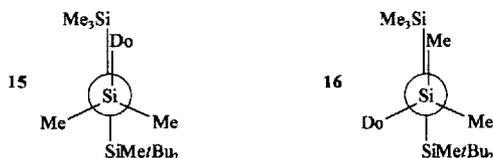
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Zur Verfügung standen Ph₂CO, Ph₂CO, Me₂CO, Me₃SiN₃.

NMR-Spektren: Multikerninstrumente Jeol FX 90 Q, Jeol GSY 270, Jeol EX 400. – Die Produkttrennungen erfolgten in einigen Fällen durch HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule 21.2 × 250 mm; Füllung Zorbax C18; Fluß 20 ml/min; Detektion: UV bei 230 nm, Refraktometrie). – Die Molmasse sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der Masse und des Isotopenmusters der M⁺- und Bruchstück-Peaks massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft.

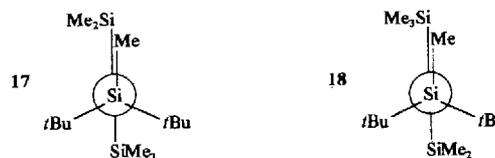
Darstellung und NMR-Spektren von 1b · THF und 1b: Das THF-Addukt **1b** · THF und das Silaethen **1b** wurden auf dem Wege über $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2 \text{ THF}$ ^[14] nach Literaturvorschriften^[3] synthetisiert. Für die Struktur der Addukte **1b** · Do des Silaethens **1b** mit Donatoren Do (z.B. F⁻, THF, NMe₃) bieten sich die (idealierten) – in Richtung der internen Si=C-Bindung gesehenen – Konformationen **15** und **16** an, wobei nach bisherigen kristallstrukturanalytischen Erkenntnissen^[15] Addukte mit räumlich kleineren Donatoren wie F⁻ die Konformation **15**, Addukte mit räumlich ausgedehnteren Donatoren wie THF die Konformation **16** bevorzugen.



In Lösung existiert **1b** · THF laut NMR-Spektren (s.u.) offensichtlich mit beiden Konformationen (nachfolgend als Rotamere **15** · THF und **16** · THF bezeichnet), wogegen das Amin-Addukt **1b** · NMe₃^[4] auch in Lösung nur eine Konformation (**16**) einnimmt (vgl. hierzu Reaktion von **1b** · THF mit Aceton, weiter unten).

Für die Struktur des Silaethens **1b** bieten sich die – diesmal in Richtung der externen Si–C-Bindung gesehenen – Konformatio-

nen **17** und **18** an, wobei **1b** im Kristall laut Röntgenstrukturanalyse^[4] die Konformation **18** einnimmt:



In Lösung existiert **1b** laut NMR-Spektren^[3] mit beiden Konformationen (vgl. hierzu Reaktion von **1b** mit Aceton, weiter unten).

2-(Di-tert-butylmethylsilyl)-1,1-dimethyl-2-(trimethylsilyl)-1-silaethen-Tetrahydrofuran(1/1) (1b · THF). Farblose Kristalle, Schmp. $87-91^\circ\text{C}$ ^[3]. ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, iTMS, -50°C): δ für Rotamer **15** · THF (80% Anteil) = 0.325 (s; SiMe), 0.443 (s; SiMe₃), 0.590/0.608 (s/s; Me/Me von SiMe₂; Koaleszenz bei -40°C ; ΔG^\ddagger ca. 50 kJ/mol), 1.366 (s; 2 tBu), 0.85/3.30 (m/m; THF); δ für Rotamer **16** · THF (20% Anteil) = 0.145 (s; SiMe), 0.306/0.371 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 0.443 (s; SiMe₃), 1.420 (s; 2 tBu), 0.85/3.30 (m/m; THF). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₅CD₃, iTMS; -50°C): δ für Rotamer **15** · THF = -0.77 (SiMe), 4.09 (Si₃C), 5.65/7.08 (Me/Me von SiMe₂), 8.35 (breit; SiMe₃), 22.44 (2 CMe₃), 31.18/31.29 (CMe₃/CMe₃), 25.57/70.81 (THF); δ von Rotamer **16** · THF = -0.17 (SiMe), 6.28/7.73 (Me/Me von SiMe₂), 8.72 (Si₃C), 9.27 (SiMe₃), 22.26 (2 CMe₃), 31.07/31.41 (CMe₃/CMe₃), 25.57/70.81 (THF). – ²⁹Si-NMR (C₆D₅CD₃, cTMS, -50°C): δ von Rotamer **15** · THF = -9.85 (m; ²J = 5.95 Hz; SiMe₃), 5.28 (m; ²J = 4.61 Hz; ³J = 0.99 Hz; SiMe₂/Bu₂), 44.91 (m; ²J = 5.94 Hz; SiMe₂); δ von Rotamer **16** · THF = -10.1 (m; SiMe₃), 4.44 (m; ²J = 4.62 Hz; ³J = 1.65 Hz; SiMe₂/Bu₂), 47.56 (m; ²J = 5.94 Hz; SiMe₂). – *Anmerkungen:* (i) Da die Differenz der ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen der Me-Signale der SiMe₂-Gruppen im Falle der Hauptkomponente kleiner als im Falle der Nebenkomponekte ist, kommt ersterem Rotamer wohl die Konformation **15**, letzterem die Konformation **16** zu. – (ii) Bei Raumtemperatur erscheinen die ¹H-NMR-Signale für die SiMe-, SiMe₂- und SiMe₃-Gruppen der in C₆D₆ gelösten Probe bei gleicher Verschiebung (0.390); auch sind die Rotameren **15** · THF und **16** · THF noch nicht erkennbar. Die SiMe-, SiMe₂- und SiMe₃-Signale sowohl von **15** · THF wie **16** · THF erscheinen ab ca. 0°C . – (iii) Die bei tiefen Temperaturen zu beobachtende Verbreiterung der tBu-Signale im ¹H-NMR sowie die bei -50°C eintretende Aufspaltung der tBu-Signale im ¹³C-NMR deutet auf Rotationshinderung um die C–SiMe₂/Bu₂-Bindung.

2-(Di-tert-butylmethylsilyl)-1,1-dimethyl-2-(trimethylsilyl)-1-silaethen-Trimethylamin(1/1) (1b · NMe₃). Farblose Kristalle, Schmp. $86-90^\circ\text{C}$ ^[4]. – ¹H-NMR (C₆D₅CD₃, iTMS, -50°C): δ = 0.251 (s; SiMe), 0.180/0.260 (s/s; Me/Me von SiMe₂; Koaleszenz bei Raumtemperatur; ΔG^\ddagger ca. 65 kJ/mol), 0.59 (s; SiMe₃), 1.431/1.465 (tBu/tBu von Si₂Bu₂; Koaleszenz bei -20°C ; ΔG^\ddagger ca. 54 kJ/mol), 1.50 (s; NMe₃). – ¹³C{¹H}-NMR [O(C₂D₅)₂, iTMS, 0°C]: δ = 2.18 (SiMe), 4.78/5.54 (Me/Me von SiMe₂), 10.31 (SiMe₃), 22.91/31.93 (2 CMe₃), 48.99 (NMe₃), ? (CSi₃).

2-(Di-tert-butylmethylsilyl)-1,1-dimethyl-2-trimethylsilyl-1-silaethen (1b): Farblose Kristalle, Schmp. um Raumtemperatur. – NMR-Spektren: Lit.^[3].

Darstellung von 7. Man tropft zu 0.33 g (0.88 mmol) **1b** · THF in 5 ml Et₂O bei -78°C 0.16 g (0.88 mmol) Ph₂CO in 5 ml Et₂O. Hierbei nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an. Anschließend wird die Lösung auf -25°C erwärmt und 3 Tage bei dieser Temperatur belassen (Farbwechsel erst nach Farblos, dann wieder nach Gelb). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur zieht man alle im Ölpu-

penvakuum flüchtigen Anteile ab und nimmt den gelben Rückstand in 5 ml Et₂O auf. Nach 1 Tag bei -78 °C 0.33 g (0.68 mmol; 78%) **4,4a-Dihydro-3,3-di-tert-butyl-1-phenyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-3H-2-oxa-3-silanaphthalin (7)** in Form gelber Kristalle, Schmp. 50 °C (Zers.). - ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS, 20 °C): δ = 0.375/0.555 (s/s; SiMe₃/SiMe₃), 1.23/1.24 (s/s; *t*Bu/*t*Bu von Si*t*Bu₂), 5.35/5.38/5.75/5.90/6.48 (m/m/m/m/m; >CH-CH=CH-CH=CH-), 6.97-7.08 (m; *m*-, *p*-H von Ph), 7.56-7.58 (m; *o*-H von Ph); (C₆D₅CD₃; iTMS, 20 °C): δ = 0.371/0.515 (s/s; SiMe₃/SiMe₃; Linienbreite letzteren Signals 2.4 Hz wegen Rotationshinderung, bei -20 °C Aufspaltung in 3 Signale bei δ = 0.402, 0.578, 0.608; bei 70 °C Linienbreite 0.7 Hz), 1.22/1.24 (s/s; *t*Bu/*t*Bu von Si*t*Bu₂), 5.31/5.37/5.66/5.90/6.44 (m/m/m/m/m; >CH-CH=CH-CH=CH-), 6.97-7.15 (m/m; *m*-*p*-H von Ph), 7.54-7.56 (m; *o*-H von Ph). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₅CD₃, iTMS): δ = 4.82/7.88 (SiMe₃/SiMe₃; Aufspaltung letzteren Signals bei -20 °C wegen Rotationshinderung in 3 Signale bei δ = 7.73, 7.83, 8.01), 23.48/28.41 (2 CMe₃), 30.63/32.50 (2 CMe₃), 15.71 (Si₃C), 40.98/113.6/128.2/127.2/123.3/118.1 (>CH-CH=CH-CH=CH-C=), 153.4 (CO), 138.2/129.4/128.0/132.4 (*i*-*lo*-*m*-*p*-C von Ph). - ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -0.23/4.30 (SiMe₃/SiMe₃), 17.68 (SiMe*r*Bu₂). - C₂₈H₄₆OSi₃ (482.9): ber. C 69.65, H 9.60; gef. C 69.08, H 9.61; Molmasse 482 (MS); vgl. Röntgenstrukturuntersuchung).

NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von 1b · THF mit Ph₂CO: Man kondensiert auf 0.12 g (0.32 mmol) **1b** · THF und 0.058 g (0.32 mmol) Ph₂CO in einem mit flüssigem Stickstoff gekühltem NMR-Rohr 0.5 ml [D₈]Toluol (**A**) bzw. 0.55 ml [D₁₀]Diethylether (**B**). Das Rohr wird evakuiert, abgeschmolzen und auf -78 °C erwärmt, wobei die Reaktionslösung **A** bzw. **B** eine gelbe Farbe annimmt. Nach 20 h Reaktionsdauer bei -78 °C enthält die Lösung **A** ca. 25% **1b** · THF, 40% **5**, 35% **6**, Spuren **7** (nach 7 d ca. 20% **1b** · THF, 10% **5**, 10% **6**, 60% **7**), die Lösung **B** 20% **1b** · THF, 5% **5**, 65% **6**, 10% **7**. Die Lösungen (niederschlagsfrei ab ca. -20 °C) wurden nun rasch in Stufen um 10 °C von -70 bis 20 °C erwärmt und bei jeder Stufe nach 10 min Wartezeit ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Sie enthalten laut ¹H-NMR im Falle **A** bzw. im Falle **B** (Werte in Klammern) bei -60, -40, -20, 0 und 20 °C folgende Mengenanteile an **1b** · THF, **5**, **6**, **7** (Sp. = Spuren):

	ca. % 1b · THF Tol(Et ₂ O)	ca. % 5 Tol(Et ₂ O)	ca. % 6 Tol(Et ₂ O)	ca. % 7 Tol(Et ₂ O)
-60 °C	20 (15)	40 (Sp.)	60 (62)	Sp. (23)
-40 °C	10 (10)	15 (Sp.)	75 (60)	Sp. (30)
-20 °C	10 (5)	Sp. (Sp.)	90 (55)	Sp. (40)
0 °C	10 (Sp.)	Sp. (Sp.)	65 (40)	25 (60)
20 °C	5 (Sp.)	Sp. (Sp.)	10 (5)	85 (95)

Ersichtlich erfolgt einerseits im Lösungsmittel Toluol die Umwandlung von **5** in **6** deutlich rascher als die von **6** in **7** (bei -20 °C Minuten in ersterem, Stunden in letzterem Falle), so daß **6** und **7** im Prinzip getrennt darstellbar sind. Auch verschwindet **1b** · THF nicht vollständig und stellt demgemäß einen Gleichgewichtspartner dar (tatsächlich entsteht **1b** · THF aus **7** in Toluol bei Zugabe einer äquivalenten Menge THF). Andererseits wickeln sich im Lösungsmittel Diethylether die Umwandlungen von **5** in **6** und von **6** in **7** insgesamt rascher und zudem gleichzeitig ab, so daß sich hier nur das stabile Endprodukt **7** rein synthetisieren läßt. Auch verschwindet das Edukt **1b** · THF vollständig.

Die Cycloaddukte **5** und **6** wurden - anders als das Cycloaddukt **7** (s. oben) - bisher (obwohl dies sicher möglich wäre) nicht iso-

liert. Die Identifizierung erfolgte im Falle von **6** durch eine NMR-Untersuchung der zwischenzeitlich auf -20 °C erwärmten Toluollösung bei -20 °C, im Falle von **5** durch eine entsprechende Studie bei -60 °C (Abzug der von **6** herrührenden Signale). Hilfreich war hierbei ein Vergleich der eindeutig zugeordneten Signale analog gebauter Cycloaddukte von Silaethenen wie Me₂Si=C(SiMe₃)₂ und Ph₂Si=C(SiMe₃)₂ mit Ketonen (Ph₂CO) oder Ketaminen (Ph₂CNSiMe₃)^[7,8,9].

4,4a-Dihydro-4-di-tert-butylmethylsilyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-4-trimethylsilyl-3H-2-oxa-3-silanaphthalin (5): ¹H-NMR (C₆D₅CD₃; iTMS, -60 °C): δ = 0.356 (s; SiMe), 0.467 (s; SiMe₃), 0.621/0.636 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.08/1.12 (s/s; *t*Bu/*t*Bu von Si*t*Bu₂), 4.65/5.58/5.87/6.19/6.41 (m/m/m/m/m; >CH-CH=CH-CH=CH-), 6.97/7.13/7.51 (m/m/m; *m*-*lp*-*lo*-H von Ph). - ²⁹Si-NMR [O(C₂D₅)₂, eTMS, -78 °C]: δ = 0.7 (SiMe₃), 5.7 (SiMe₂), 18.7 (Si*t*Bu₂).

3-Di-tert-butylmethylsilyl-2,2-dimethyl-4,4-diphenyl-3-trimethylsilyl-1-oxa-2-silacyclobutan (6): ¹H-NMR (C₆D₅CD₃; iTMS, -40 °C): δ = -0.153/-0.506/0.610 (s/s/s; Me/Me/Me von SiMe₃; Rotationshinderung^[8]; bei 0 °C ein Signal bei δ = -0.153 mit Linienbreite von 12.6 Hz), 0.390 (s; SiMe), 0.610/0.846 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.03/1.25 (s/s; *t*Bu/*t*Bu von Si*t*Bu₂), 7.39/7.72/8.01/8.19 (m/m/m/m; *o*-H von rotationsbehinderten Ph-Gruppen von CPh₂), 6.80-7.19/6.92-7.19 (m/m; *m*-,*p*-H von 2 Ph). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₅CD₃, iTMS; -20 °C): δ = 8.89/12.01 (Me/Me von SiMe₂), 41.33 (Si₃C), 1.35/10.05/11.18 (breite Signale; Me/Me/Me von SiMe₃; Rotationshinderung^[8]), 6.40 (SiMe), 21.95/24.27 (CMe₃/CMe₃ von Si*t*Bu₂), 30.43/32.41 (CMe₃/CMe₃ von Si*t*Bu₂), 92.97 (CO), 126.8 + 126.7/128.1 + 128.3/130.0 + 129.6/149.6 + 148.2 (*m*-*lo*-*lp*-*li*-C von Ph + Ph). - ²⁹Si-NMR [O(C₂D₅)₂, eTMS, 0 °C]: δ = 1.40 (SiMe₃), 11.0 (Si*t*Bu₂), 32.4 (SiMe₂).

Umsetzung von 7 bzw. 5, 6 mit Aceton: Zu Lösungen von 0.14 g (0.39 mmol) **1b** · THF in 10 ml Et₂O bei -78 °C werden Lösungen von 0.07 g (0.39 mmol) Benzophenon in 3 ml Et₂O getropft. Nun erwärmt man die Lösung entweder (**A**) im Laufe von 12 h auf Raumtemperatur (Bildung von gelbem **7**), wonach 0.028 ml (0.38 mmol) Aceton zugegeben werden (langsame Entfärbung der Lösung) oder (**B**) beläßt die Lösung 20 h bei -78 °C (Bildung von gelbem **5**, farblosem **6**), wonach man nach Zugabe von 0.028 ml (0.38 mmol) Aceton auf Raumtemperatur erwärmt (Entfärbung der Lösung). Nach Ersatz von Et₂O durch C₆D₆ enthalten die Lösungen laut ¹H-NMR im Falle **A** hauptsächlich **9** (s.u.), im Falle **B** hauptsächlich **10** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[3]). Nach Zugabe von MeOH zur Lösung **A**, Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile, Abkondensieren des Pentans erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase. Retentionszeit u.a. 15.6 min (**9**, s.u.). - **Anmerkungen:** (i) Beläßt man **7** für 3 h bei Raumtemperatur in Aceton, so bildet sich quantitativ **9**. - (ii) Beläßt man eine Lösung von 0.14 g (0.39 mmol) **1b** · THF und 0.14 g (0.78 mmol; Molverhältnis **1b** · THF zu Ph₂CO = 1:2) in 13 ml Et₂O 14 Tage bei -78 °C, so enthält die Lösung nach Erwärmen auf Raumtemperatur laut ¹H-NMR (Ersatz von Et₂O durch C₆D₆) Ph₂C=C(SiMe₃)(SiMe*r*Bu₂) in quantitativer Ausbeute (für Identifizierung vgl. nächsten Versuch) neben Me₂SiO-haltigen Substanzen (δ um 0.29). Abtrennung des Ethylens durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeit 14.8 min.

2,2-Di-tert-butyl-4-methylen-1,1-bis(trimethylsilyl)-3-oxa-2-silapentan (9): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 80 °C/Hochvak. - ¹H-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = -0.121 (s; CH), 0.293 (s; 2 SiMe₃), 1.142 (s; 2 *t*Bu), 1.753 (m, CCH₃), 4.128/4.266 (m/m; H/H von =CH₂).

– ^{13}C -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 4.97$ (q; 2 SiMe₃), 2.48 (s; CSi₃), 22.71 (s; 2 CMe₃), 29.05 (q; 2 CMe₃), 23.99 (q; CCH₃), 92.19 (t; =CH₂), 156.1 (s; =C<). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -0.262$ (2 SiMe₃), 16.44 (Si*t*Bu₂). – MS; *m/z*: 343 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

1-Di-tert-butylmethylsilyl-2,2-dimethyl-4-methylen-1-trimethylsilyl-3-oxa-2-silapentan (10): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 80°C/Hochvakuum. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -0.187$ (s; CH), 0.221 (s; SiMe₃), 0.256 (s; SiMe), 0.341/0.436 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.07/1.14 (s/s; *t*Bu/*t*Bu₂ von Si*t*Bu₂), 1.70 (m; CCH₃), 4.13/4.16 (m/m; H/H von =CH₂). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.86/3.74$ (Me/Me von SiMe₂), 4.01 (CH), -1.78 (SiMe), 4.98 (SiMe₃), 20.91/20.99 (CMe₃/CMe₃ von Si*t*Bu₂), 29.59/30.29 (CMe₃/CMe₃ von Si*t*Bu₂), 23.13 (CCH₃), 92.89 (=CH₂), 155.5 (=C<). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -1.92$ (SiMe₃), 12.64 (Si*t*Bu₂), 13.42 (SiMe₂). – Vgl. Lit.^[3].

Umsetzung von 7 bzw. 1b · THF mit Benzaldehyd: a) Zu 0.055 g (0.11 mmol) **7** werden 2 ml (19.78 mmol) PhHC=O bei Raumtemperatur gegeben, wonach sich die gelbe Reaktionslösung langsam entfärbt. Nach 1 d zieht man alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab und nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf. Laut ^1H -NMR hauptsächlich Bildung des Ethylens **11a** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[8]; vgl. auch unten) sowie einer bisher nicht näher charakterisierten Substanz (möglicherweise [2 + 2]-Cycloaddukt von $t\text{Bu}_2\text{SiO}$ und Ph₂CO). – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.13$ (s; 2 *t*Bu), 7.1–7.7 (m; *o*-, *m*-, *p*-CH von 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 20.61/27.00$ (2 CMe₃/2 CMe₃), 167.4 (s; OCO?), 130.0/132.0/138.2 (C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -2.46$ (Si*t*Bu₂). – Einwirkung von H₂O führt zur Bildung von $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe^[16].

b) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.21 g (0.55 mmol) **1b** · THF in 10 ml Et₂O tropft man 0.71 g (0.67 mmol) PhHC=O in 3 ml Et₂O, erwärmt nach 1 h auf Raumtemperatur, zieht alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab und nimmt den Rückstand in C_6D_6 auf. Laut ^1H -NMR Bildung der Ethylene **trans-12a** und **cis-12a** im Molverhältnis 4:1 neben Me₂SiO-haltigen Substanzen. Die Trennung des durch Destillation des Reaktionsgemischs bei 60°C/Hochvakuum erhaltenen Gemischs beider Verbindungen (Rückstand Me₂SiO-haltige Substanzen) erfolgte durch HPLC mit CH₃CN/H₂O = 95:5 als mobiler Phase: Retentionszeiten 50.00 min (**cis-12a**; s.u.), 51.41 min (**trans-12a**; s.u.). – Anmerkungen: (i) **6** bildet in Anwesenheit von überschüssigem Ph₂C=O das Ethylen Ph₂C=C(SiMe₃)(SiMe*t*Bu₂) (Identifizierung unten) neben Me₂SiO-haltigen Substanzen. – (ii) Die Thermolyse von **6** in Et₂O führt bei 100°C weder in Ab- noch Anwesenheit von Me₃SiCl^[2] zum Ethylen Ph₂C=C(SiMe₃)₂. Letztere Verbindung (Identifizierung unten) entsteht andererseits beim Erhitzen des [4 + 2]-Cycloaddukts von Me₂Si=C(SiMe₃)₂ und Ph₂C=O^[2].

β,β -Bis(trimethylsilyl)styrol (11a): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 70°C/Ölpumpenvakuum. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.060/0.228$ (s/s; *cis-trans*-SiMe₃), 7.90 (s; CH), 7.70 (m; *o*-*m*-*p*-CH von Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.494/2.082$ (*trans*-*lcis*-SiMe₃), 143.1 (Si₂C=), 155.8 (>C=), 128.1/130.5/133.3/146.4 (*p*-*m*-*lo*-*li*-C von Ph). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -7.93/-0.85$ (*cis-trans*-SiMe₃). – Molmasse 248 (MS)^[8].

***trans*- β -Di-tert-butylmethylsilyl- β -trimethylsilylstyrol (*trans-12a*)**: Farbloses Öl, Sdp. 80°C/Hochvakuum. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.01$ (s; SiMe₃), 0.27 (s; SiMe), 1.10 (s; 2 *t*Bu), 8.20 (s; CH), 7.1 (m; *o*-*m*-*p*-CH von Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 2.61$ (SiMe₃), -5.21 (SiMe), 20.29/29.39 (2 CMe₃/2 CMe₃ von Si*t*Bu₂), 142.9 (Si₂C=), 157.7 (>C=), 126.7/127.7/127.8/143.1 (*p*-*m*-*lo*-*li*-C von Ph). – Molmasse: 332 (MS).

***cis*- β -Di-tert-butylmethylsilyl- β -trimethylsilylstyrol [*cis-12a*]**: Farbloses Öl, Sdp. 80°C/Hochvakuum. – ^1H -NMR (C_6D_6 , 65°C, iTMS): $\delta = 0.331$ (s; SiMe₃), -0.16 (breit; SiMe), 0.995 (s; 2 *t*Bu), 8.14 (s; CH), 7.1 (m; *o*-*m*-*p*-CH von Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 3.10$ (SiMe₃), -3.32 (SiMe), 19.70/29.75 (2 CMe₃/2 CMe₃ von Si*t*Bu₂), 142.9 (Si₂C=), 157.7 (>C=), 126.7/127.6/127.7/143.0 (*p*-*m*-*lo*-*li*-C von Ph). – Molmasse: 332 (MS).

2-Di-tert-butylmethylsilyl-1,1-diphenyl-2-trimethylsilylethylen [Ph₂C=C(SiMe₃)(SiMe*t*Bu₂)]: Farbloses Öl, Sdp. 80°C/Hochvakuum. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.117$ (s; SiMe₃), ca. -0.16 (sehr breit; SiMe), 1.07 (s; 2 *t*Bu), 6.29–7.07 (m; *o*-*m*-*p*-CH von Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; iTMS; 65°C): $\delta = 5.77$ (SiMe₃), -0.910 (SiMe), 21.63/30.81 (2 CMe₃/2 CMe₃ von Si*t*Bu₂), 149.6 (Si₂C=), 173.6 (>C=), 127.7/127.8/130.9/149.7 (*p*-*m*-*lo*-*li*-C von Ph); (CDCl₃, iTMS): $\delta = 5.38$ (SiMe₃), -1.46 (SiMe), 20.30/30.38 (2 CMe₃/2 CMe₃ von Si*t*Bu₂), 149.1 (Si₂C=), ca. 174 (sehr breit, >C=). – MS, *m/z*: 393 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

1,1-Diphenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)ethylen [Ph₂C=C(SiMe₃)₂]: Farblose Kristalle, Schmp. 99°C. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.060$ (s; SiMe₃), 7.1 (m; *o*-, *m*-, *p*-CH von Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, iTMS): $\delta = 2.65$ (2 SiMe₃), 144.4 (Si₂C=), 169.6 (>C=), 127.6/127.6/129.7/147.6 (*p*-*m*-*lo*-*li*-C von 2 Ph). – ^{29}Si -NMR (CDCl₃, eTMS): $\delta = -5.81$ (2 SiMe₃). – Molmasse 324 (MS)^[7].

Umsetzung von 7 mit Trimethylsilylazid: Zu 0.011 g (0.022 mmol) **7** in 0.5 ml C_6D_6 bei -78°C werden 0.02 ml (0.13 mmol) Me₃SiN₃ gespritzt. Nach Erwärmen der gelben Reaktionslösung entfärbt sie sich bei Raumtemperatur im Laufe von 5 h. Laut ^1H -NMR haben sich ca. 60% **13a**, 25% **13b** und 15% einer Substanz gebildet, bei der es sich wohl um **14** handelt (Identifizierung der Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben^[3]; siehe auch Lit.^[12]). – **Anmerkung**: Die Umsetzung von **1b** · THF mit Me₃SiN₃ in Et₂O führt ebenfalls zu 60% **13a**, 25% **13b** und 15% **14** (3)^[13].

Diazo[bis(trimethylsilyl)aminodimethylsilyl](di-tert-butylmethylsilyl)methan (13a): ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.016$ (s; SiMe), 0.353 (s; SiMe₃), 0.459 (s; 2 SiMe₃), 0.936 (s; 2 *t*Bu). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 1.94$ (2 SiMe₃), 2.09 (Si*t*Bu₂), 10.08 (SiMe₂). – Vgl. Lit.^[12]

Diazo(di-tert-butylmethylsilyl)(trimethylsilyl)methan (13b): Gelbes Öl, Sdp. 40–45°C/Hochvakuum. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -0.126$ (s; SiMe), 0.108 (s; SiMe₃), 1.076 (s; 2 *t*Bu). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 1.86$ (2 SiMe₃), 8.77 (Si*t*Bu₂). – Vgl. Lit.^[3]

Azidodimethylsilyl-di-tert-butylmethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methan (14?): ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.232$ (s; SiMe), 0.281 (s; 2 SiMe₃), 0.291 (s; SiMe₂), 1.037 (s; 2 *t*Bu).

Kristallstruktur von 7: Siemens R3m/V-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator, $T = 295$ K. C₂₈H₄₆O_{Si₃}, $M_r = 482.9$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 9.451(4)$, $b = 16.727(5)$, $c = 18.074(6)$ Å, $V = 2884.4(17)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.112$ g/cm³. Absorptionskoeffizient = 0.176 mm⁻¹, $F(000) = 1056$. – Kugelförmiger Kristall (0.20 × 0.20 × 0.20 mm³) in Perfluorether-Öl fixiert. – Datensammlung: ω -Abtastung, $2\theta = 5$ –50.0°. 2822 gemessene Reflexe, davon 2374 unabhängig ($R = 5.6\%$), 1901 Reflexe wurden als beobachtet eingestuft [$F > 3\sigma(F)$]. – Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, Verfeinerung gegen $|F|$, Programmsystem SHELXTL-Plus). Da sich der einzige brauchbare Kristall während der Messung zersetzte, war die Auflösung in x -Richtung stark begrenzt; die anisotrope Verfeinerung der Temperaturfaktoren von

Nicht-H-Atomen wurde deshalb so vorgenommen, daß U_{11} als Mittel von U_{22} und U_{33} angenommen wurde. Der Phenylrest wurde als starre Gruppe mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch positioniert (Reiter-Modell), ihre isotropen Temperaturfaktoren in Gruppen verfeinert. Die Strukturverfeinerung für 253 Parameter konvergierte bei Residualwerten von $R = 8.49\%$, $R_w = 6.50\%$ und $R_g = 5.99\%$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Größte Erhebungen in der abschließenden Differenzfouriersynthese: $+0.59/-0.48 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **7** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59192, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Frau Prof. *Marianne Baudler* zum 75. Geburtstag gewidmet.

- [1] 104. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. Zugleich 46. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 103. (45.) Mitteilung: N. Wiberg, S. Wagner, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- [2] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **1986**, *114*, 3505, 3518.
- [3] N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1455, 1467.

- [4] N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, *6*, 32, 35 und dort zitierte Lit.
- [5] N. Wiberg, H. Köpf, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 653.
- [6] N. Wiberg, G. Fischer, S. Wagner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 769, 1981.
- [7] N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1468.
- [8] N. Wiberg, M. Link, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1231, 1241.
- [9] N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 1055, 1062.
- [10] N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, J. Riede, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 935; G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 786.
- [11] Auch [2 + 2]-Cycloaddukte von *Benzophenon* mit Silaethenen vermögen in Ethylene und silanonhaltige Substanzen zu zerfallen, so etwa die Ph_2CO -Addukte mit $\text{R}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)^[8,9] bzw. mit **1b** in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu}_2)$ und R_2SiO -haltige Substanzen. Alle derartigen Spaltungen gehen aber nicht auf [2 + 2]-Cycloreversionen der Cycloaddukte zurück, sondern werden wohl durch Angriff anwesender Nucleophile (z.B. Aldehyde, Ketone, Wasser) am Si-Atom der Oxa-sila-cyclobutane ausgelöst.
- [12] N. Wiberg, P. Karampatses, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1213.
- [13] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, unveröffentlichte Ergebnissc.
- [14] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, P. Mikulcik, G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [15] N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 67.
- [16] C. Eaborn, D. B. Hitchcock, N. H. Buttrus, A. K. Saxena, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 291.

[95174]