

Preliminary communication

Zur Einschlebung von Kohlenmonoxid zwischen Element–Lithium-Bindungen  
II★. Reaktion von Trimethylsilyllithium mit Kohlenmonoxid

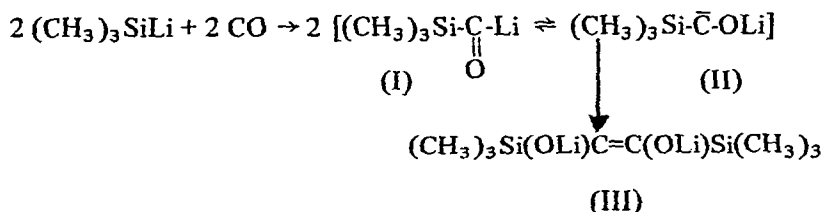
PETER JUTZI und FRIEDRICH-WILHELM SCHRÖDER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

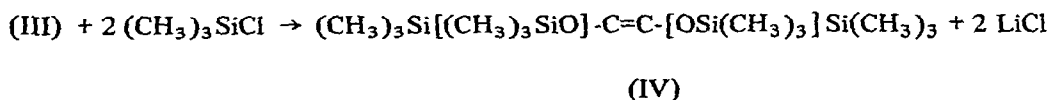
(Eingegangen, den 13. Juli 1970)

Im Rahmen unserer Arbeiten über das Verhalten von Element–Lithium-Bindungen gegenüber Kohlenmonoxid untersuchten wir auch die Reaktivität der Silicium–Lithium-Bindung.

Eine Lösung von Trimethylsilyllithium<sup>2</sup> in Tetrahydrofuran reagiert bei Raumtemperatur äusserst heftig mit CO und absorbiert in kurzer Zeit äquimolare Mengen dieses Gases, wobei die Lösung eine intensiv rote Farbe annimmt. Durch Einschlebung von CO zwischen die Silicium–Lithium-Bindung entsteht zunächst das instabile Lithiumacyl (I), welches aus seiner isomeren Carbenstruktur (II) zur nunmehr in Lösung stabilen Dilithiumverbindung (III) dimerisiert:



Mit Trimethylchlorsilan setzt sich (III) unter Abspaltung von Lithiumchlorid zum 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-bis(trimethylsiloxy)äthylen um, wobei nur eines der beiden möglichen Stereoisomeren entsteht:



(Sdp.: 70°/0.2mm)

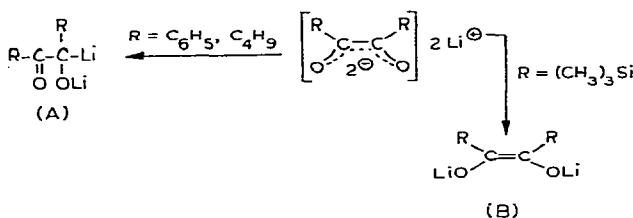
Das in Benzollösung aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (IV) zeigt zwei

★I. Mitteilung siehe Ref. 1.

intensitätsgleiche Singulett für die Protonen der Trimethylsilyl- und Trimethylsiloxy-Gruppierungen bei + 12 und + 17 Hz (von TMS zu höheren Feldstärken); in  $\text{CCl}_4$ -Lösung beobachtet man ein einziges Singulett für beide Protonensorten. IR-spektroskopisch lässt sich bei  $1623\text{ cm}^{-1}$  die C=C-Valenzschwingung und bei  $1106\text{ cm}^{-1}$  die Schwingung für das Si-O-C-Gerüst zuordnen. Die Intensität der C=C-Bande erlaubt keine eindeutige stereochemische Aussage, macht allerdings das Vorliegen des *cis*-Isomeren wahrscheinlich. Im Elektronenanregungsspektrum führt der  $\pi-\pi^*$  (oder  $\sigma-\pi^{*3}$ )-Übergang zu einer Absorption bei  $209\text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 292$ ). Das Massenspektrum von (IV) weist neben dem Molekülion ( $m/e = 348$ , 100%) ein intensitätsstarkes Fragment bei  $m/e = 174$ , [80%;  $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] auf.

Ein chemischer Nachweis für das Vorliegen der C=C-Bindung ist bisher nicht gelungen. Bei Zugabe von Brom tritt zwar augenblicklich Entfärbung ein, unabhängig vom Lösungsmittel ( $\text{CCl}_4$  oder  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ) beobachtet man jedoch Spaltungsreaktionen, die zur Isolierung von Trimethylbromsilan und Hexamethyldisiloxan neben einem polymeren Rückstand führen. Nach Untersuchungen von Rühlmann<sup>4</sup> werden auch andere trimethylsiloxy-substituierte Äthylenderivative von Brom gespalten.

Während die bei der Umsetzung von Phenyllithium bzw. Butyllithium mit CO entstehende Verbindung mit elektrophilen Agentien aus der formalen Struktur (A) reagiert<sup>1,5</sup>, setzt sich das Produkt aus der Reaktion von Trimethylsilyllithium mit CO in der formalen Struktur (B) weiter um:



Untersuchungen über den Einfluss des Lösungsmittels und des Liganden R auf das Zentrum des elektrophilen Angriffs bei diesen CO-Einschiebungsprodukten sind im Gange.

DANK

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danken wir für die freundliche Bereitstellung von Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

- 1 P. Jutzi und F.W. Schröder, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 1.
- 2 E. Hengge und N. Holtschmidt, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P5.
- 3 H. Bock und H. Seidl, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87.
- 4 K. Rühlmann und S. Poredda, *J. prakt. Chem.*, 12 (1960) 18.
- 5 G. Wittig, *Angew. Chem.*, 53 (1940) 241, Fussnote 58.