

Erzeugung, Stabilisierung und Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_3)^1$

Nils Wiberg^{*}, Thomas Passler, Kurt Polborn²

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

Eingegangen 14 Mai 1996

Abstract

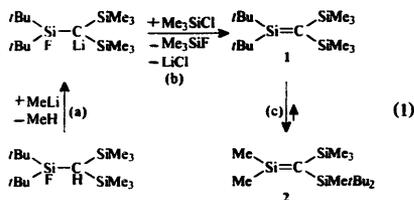
Sterically overloaded trisilylmethanes $\text{R}^*(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_2, \text{XSi})\text{CY} = \text{Me}_2\text{SiX-CYR}^*(\text{SiMe}_3)$ ($\text{X} = \text{H, Br, F, OH, OMe, OC}_6\text{F}_5, \text{OTf, Me, } ^t\text{Bu, Ph; Y} = \text{H, Br, Me}$) with $\text{R}^* = \text{supersilyl Si}^t\text{Bu}_3$ are accessible via $\text{Me}_2\text{SiH-CHR}^*(\text{SiMe}_3)$ (from Me_2SiHCl and $\text{LiCHR}^*(\text{SiMe}_3)$). The latter compound reacts (i) with Br_2 to $\text{Me}_2\text{SiBr-CHR}^*(\text{SiMe}_3)$ which is transformed with $\text{AgF, H}_2\text{O, MeOH, C}_6\text{F}_5\text{OLi, MeLi, } ^t\text{BuLi, PhLi}$ into $\text{Me}_2\text{SiX-CHR}^*(\text{SiMe}_3)$ ($\text{X} = \text{F, OH, OMe, OC}_6\text{F}_5, \text{Me, } ^t\text{Bu, Ph}$), (ii) with MeLi and then Br_2 to $\text{Me}_2\text{SiBr-CBR}^*(\text{SiMe}_3)$ which is transformed with $\text{KHF}_2, \text{H}_2\text{O, TfOH}$ into $\text{Me}_2\text{SiX-CBR}^*(\text{SiMe}_3)$ ($\text{X} = \text{F, OH, OTf}$). Compounds $\text{Me}_2\text{SiX-CHR}^*(\text{SiMe}_3)$ ($\text{X} = \text{F, OC}_6\text{F}_5$) react at room temperature with MeLi in THF mainly under H/Li and X/Me exchange. At -78°C , $\text{Me}_2\text{SiX-CHR}^*(\text{SiMe}_3)$ ($\text{X} = \text{OC}_6\text{F}_5$) is transformed by MeLi under exchange of a meta- or a para-fluorine of C_6F_5 by a Me group (X-ray structure analysis of the product with $\text{X} = p\text{-OC}_6\text{F}_4\text{Me}$). In contrast, reaction of $\text{Me}_2\text{SiX-CBR}^*(\text{SiMe}_3)$ ($\text{X} = \text{F, OTf}$) with PhLi or with $^t\text{BuLi}$ leads to $\text{Me}_2\text{SiR-CLR}^*(\text{SiMe}_3)$ ($\text{R} = \text{Ph, } ^t\text{Bu}$), while $\text{Me}_2\text{SiF-CBR}^*(\text{SiMe}_3)$ reacts with $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ to $\text{Me}_2\text{SiF-CNAR}^*(\text{SiMe}_3)$. The latter compound transforms in THF in the presence of Me_2SiCl into the silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CR}^*(\text{SiMe}_3)$, which after evaporation of THF isomerizes into a 1,3-disilacyclobutane [$\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-CHR}^*$], while it may be trapped in THF solution by reactants like $\text{MeOH, Me}_2\text{CO}$, or $\text{CH}_2=\text{CMe-CMe}=\text{CH}_2$. It follows from our studies that the metastability of compounds $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_n(\text{SiMe}_3\text{-}^t\text{Bu}_n)$ with an increasing number of ^tBu groups pass through a maximum for $n = 2$.

Keywords: Trisilylmethanes; Trisilylmethanides; Silaethene; Thermal stabilization; Reactions

1. Einleitung

Vor einigen Jahren konnten wir mit dem sterisch überladenen Silaethen **2** erstmals eine metastabile ungesättigte Siliciumverbindung mit normaler Polarisation der SiC-Doppelbindung ($\text{Si}^{\delta+}=\text{C}^{\delta-}$) isolieren und strukturell sowie chemisch charakterisieren [2,3]. Die Erzeugung von **2** erfolgte ausgehend von $^t\text{Bu}_2\text{SiF-Li}(\text{SiMe}_3)_2$ (erhältlich gemäß Gl. (1)(a)) durch Me_2SiCl -induzierte "thermische Salzeliminierung" auf

dem Wege über das zu **2** isomerisierende Silaethen **1** (Gl. (1)(b,c)):



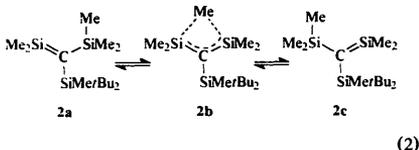
Wie wir zudem feststellen, ist die Methylgruppenwanderung (Gl. (1) (c)) reversibel; allerdings liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite **2** [4]. Ähnlich wie zwischen der SiMe^tBu_2 - und SiMe_2 -Gruppe

^{*} Corresponding author.

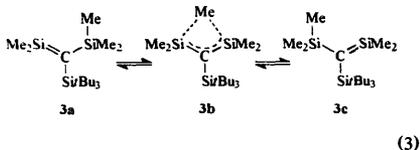
¹ Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 51. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen. 110. (50.) Mitteilung; siehe Lit. [1].

² Crystal structure analysis.

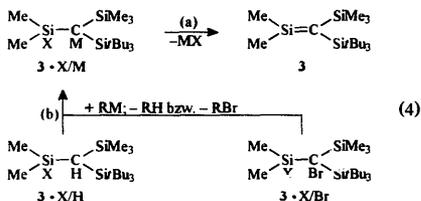
von **2** vermögen die Methylgruppen gemäß Gl. (2) auch zwischen der SiMe_3 - und SiMe_2 -Gruppe der Verbindung hin- und herzuwandern, wobei zwischenzeitlich eine Methylgruppe wie im dimeren Trimethylaluminium $(\text{AlMe}_3)_2$ gleichzeitig mit zwei Metallzentren verknüpft vorliegt. Höchstwahrscheinlich stellt letztere Molekülform **2b**, deren Bildung offensichtlich mit einer Abnahme sterischer Behinderungen verbunden ist, keinen Übergangszustand, sondern eine Zwischenstufe der Umlagerung dar. Sie ist demgemäß durch eine Delle im Energieprofil der Reaktion charakterisiert, wobei die "Tiefe" dieser Delle die Lebensdauer von **2b** bestimmt.



Die Untersuchungen warfen u.a. die Frage auf, ob das Silaethen **3**, welches aus **2** durch Ersatz einer Methyl- gegen eine sperrigere *tert*-Butylgruppe hervorgeht, wegen seiner stärkeren sterischen Überladung metastabiler wäre als **2**, d.h. ob es erst bei höherer Temperatur thermolysieren würde als das Silaethen **2**, welches — allerdings sehr langsam — bereits bei Raumtemperatur unter Isobuteneliminierung in zahlreiche Zerfallsprodukte übergeht (vgl. hierzu Lit. [5]). Auch interessierte im Zusammenhang mit den Silaethen **3**, dessen Methylgruppen gemäß Gl. (3) zwischen der SiMe_3 - und SiMe_2 -Gruppe wandern sollten, die Beantwortung der Frage, ob etwa die große Sperrigkeit der kohlenstoffgebundenen "Supersilylgruppe" Si^tBu_3 zu einer zusätzlichen energetischen Stabilisierung der Umlagerungszwischenstufe **3b** führen würde, d.h. ob sich die Delle im Umlagerungsenergieprofil und damit die Lebensdauer der Zwischenstufe beim Übergang vom fluktuierenden System **2** zum System **3** vergrößert (im Grenzfall wäre **3b** energieärmer als **3a** und **3c** und avancierte dann zum Grundzustand des fluktuierenden Systems).



Wir planen dementsprechend, **3** nach der Salzeliminierungsmethode zu erzeugen (Gl. (4)(a)), was die Synthese von Verbindungen des Typs $3 \cdot X/M$ ($X =$ elektronegativer Rest; $M =$ Alkalimetall) erforderte:



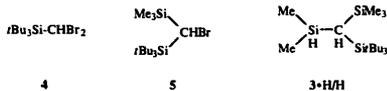
Als Vorstufen von **4** wurden die Verbindungen $3 \cdot X/H$ und $3 \cdot X/Br$ in Betracht gezogen, die wie in ähnlich gelagerten Fällen (vgl. Lit. [6]) durch Einwirkung von Metallorganen oder -silylen RM wie MeLi , $^n\text{BuLi}$, PhLi , $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ gemäß Gl. (4)(b) in $3 \cdot X/M$ umwandelbar sein sollten.

2. Darstellung von Trisilylmethanderivaten $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$

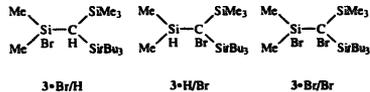
Die Darstellung sterisch überladener Verbindungen $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CY}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$ ($3 \cdot X/Y$) erfolgt mit Vorteil über das Trisilylmethan $3 \cdot \text{H}/\text{H}$. Dieses bildet sich durch sukzessiven Ersatz der Br -Atome von Bromoform gegen Silylgruppen. Und zwar setzt man zunächst aus CHBr_3 mit 50%iger Kalilauge Dibromcarben in Anwesenheit von Supersilan $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ in Freiheit, wobei sich intermediär gebildetes CBr_2 in die SiH -Bindung von $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ unter Bildung der Monosilylverbindung **4** inseriert [7]. Dann wird gebildetes **4** mit $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CHLi}$ in $\text{Et}_2\text{O}-\text{THF}$ bei -78°C lithiiert und das entstandene Lithiumorganyl $^t\text{Bu}_3\text{SiCHBrLi}$ durch Einwirkung von Me_2SiCl in die Disilylverbindung **5** übergeführt.³ Schließlich verwandelt man das aus **5** durch Lithiierung mit PhLi in Et_2O bei -78°C erhältliche Lithiumorganyl ($^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -

³ Es bilden sich neben 77% **5** zusätzlich 23% Protonierungsprodukt $^t\text{Bu}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$ von intermediär gebildetem $^t\text{Bu}_3\text{SiCHBrLi}$ (Protonierungsprodukt möglicherweise $^t\text{Bu}_3\text{SiCHBr}_2$). Verwendet man $^n\text{BuLi}$ anstelle von $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CHLi}$ als Lithiierungsmittel, so erhält man außer 54% **5** und 8% $^t\text{Bu}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$ zusätzlich 22% $(^t\text{Bu}_3\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si})^n\text{CH}$ (gebildet formal nach $5 + ^n\text{BuLi} \rightarrow (^t\text{Bu}_3\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si})^n\text{CHLi} + \text{BuBr} \rightarrow (^t\text{Bu}_3\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si})^n\text{CH} + \text{LiBr}$; $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CHBr}$ wirkt nicht alkylierend) und 16% $^t\text{Bu}_3\text{SiCH}=\text{CHSi}^t\text{Bu}_3$ (laut Lit. [7] gebildet nach: $2^t\text{Bu}_3\text{SiCHBrLi} \rightarrow ^t\text{Bu}_3\text{SiCH}=\text{CHSi}^t\text{Bu}_3 + 2\text{LiBr}$; $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CHLi}$ hemmt offensichtlich die Li-Br -Eliminierung aus $^t\text{Bu}_3\text{SiCHBrLi}$).

(Me₃Si)CHLi mit Me₂H₂SiCl ohne Solvens bei 100 °C in die Trisilylverbindung 3 · H/H.



in Form eines THF-Addukts bildet und von Brom über die Monobromverbindung 3 · H/Br in die betreffende Dibromverbindung übergeführt wird (3 · H/Br ist aus 3 · H/Li und CBr₂F₂ in Substanz erhältlich).



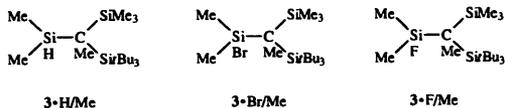
Brom führt 3 · H/H in CCl₄ bei 0 °C rasch und quantitativ in die Monobromverbindung 3 · Br/H über, die sich jedoch nicht zur Dibromverbindung 3 · Br/Br weiterbromieren läßt (das Trisilylmethan (Me₃Si)₃CH kann demgegenüber zu (Me₃Si)₃CBr bromiert werden [8]). 3 · Br/Br ist aber über das Lithiumderivat Me₂SiH-CLi(SiMe₃)(SiⁱBu₃) (3 · H/Li) zugänglich, das sich aus 3 · H/H bei Einwirkung von MeLi in THF

Von letzteren drei bromhaltigen Trisilylmethanen ließen sich eine Reihe von Derivaten synthetisieren. So kann 3 · Br/H durch Reaktion mit AgF, H₂O, MeOH, LiOC₂F₃, MeLi, ⁿBuLi, PhLi in 3 · F/H, 3 · OR/H (R = H, Me, C₆F₅) oder 3 · R/H (R = Me, ⁿBu, Ph) umgewandelt werden.



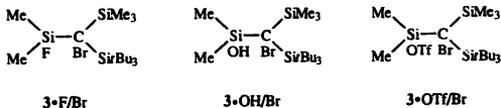
Die Einwirkung von MeBr auf 3 · H/Li (s.o.), die Vorstufe von 3 · H/Br, führt zur Verbindung 3 · H/Me, welche durch Br₂-Einwirkung in die — ihrerseits mit

KHF₂ in 3 · F/Me verwandelbare — Verbindung 3 · Br/Me übergeht:



Die Substanz 3 · Br/Br kann schließlich durch Reaktion mit KHF₂ bzw. H₂O in 3 · F/Br bzw. 3 · OH/Br umgewandelt werden. Ein weiteres Derivat von 3 ·

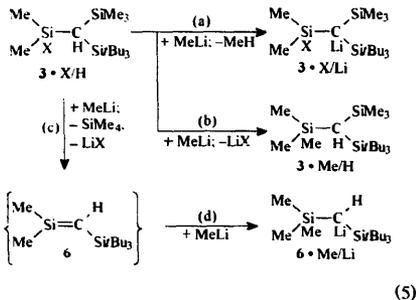
Br/Br stellt die aus 3 · H/Br und Triflatsäure CF₃SO₃H=TrOH erhältliche Substanz 3 · OTf/Br dar.



Die aufgeführten Verbindungen $3 \cdot X/Y$ fallen in Form farbloser Öle sowie Feststoffe an.

3. Metallierung von Trisilylmethanderivaten $Me_2SiX-CY(SiMe_3)_2(Si^iBu_3)$

Um die zur Erzeugung des Silaethens **3** benötigten Vorstufen $3 \cdot X/M$ zu erhalten, setzen wir $Me_2SiX-CH(SiMe_3)_2(Si^iBu_3)$ $3 \cdot X/H$ ($X =$ elektronegativer Rest) mit Metallorganylanen bzw. -silylen um (vgl. Gl. (4)), nachdem wir vor einigen Jahren gefunden hatten [2], daß sich ${}^1Bu_2SiF-CH(SiMe_3)_2$ in THF mit MeLi unter Normalbedingungen glatt zu ${}^1Bu_2SiF-CLi(SiMe_3)_2$ lithieren läßt. Tatsächlich führt die Umsetzung von $3 \cdot X/H$ ($X = F, OC_6F_5$) mit *Methyl-lithium* in THF bei Raumtemperatur unter H/Li-Austausch (Gl. (5)(a)) zu den erwünschten Lithiumverbindungen $3 \cdot X/Li$. Zusätzlich bildet sich aber unter X/Me -Austausch (Gl. (5)(b)) das Trisilylmethan $3 \cdot Me/H$. Letztere, im Falle von ${}^1Bu_2SiF-CH(SiMe_3)_2$ nicht beobachtete unerwünschte Substitution erfolgt im Falle von $3 \cdot X/H$ wohl wegen der vergleichsweise geringen sterischer Abschirmung des mit Fluor verknüpften Siliciumatoms. Als weiteres Nebenprodukt entsteht schließlich noch die Verbindung $6 \cdot Me/Li$. Ihre Bildung wickelt sich wohl in Analogie zur Reaktion von $Me_2SiX-C(SiMe_3)_3$ mit MeOLi in MeOH [9] auf den Wegen Gl. (5)(c) und Gl. (5)(d) über das Silaethen **6** ab, welches aus $3 \cdot X/H$ formal durch Me_2SiX -Eliminierung entsteht und durch MeLi-Addition verschwindet.

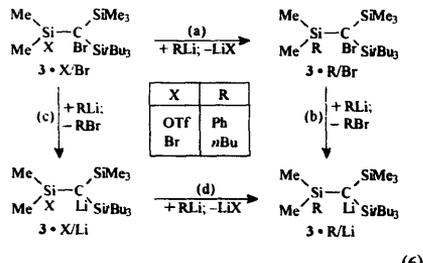


Führt man die erwähnte Metallierung nicht bei Raumtemperatur, sondern bei tiefen Temperaturen durch, so erhöht sich im Falle von $3 \cdot F/H$ der Anteil der Metallierung (von ca. 30 auf 50% bei $-30^\circ C$), während im Falle von $3 \cdot OC_6F_5/H$ alle beobachteten Reaktionen zugunsten des Tauschs eines meta- oder

para-gebundenen F-Atoms des C_6F_5 -Rings gegen Methyl zurückgedrängt werden (für Einzelheiten hierzu und zur Struktur von $Me_2SiX-CH(SiMe_3)_2(Si^iBu_3)$ mit $X = p-OC_6F_5Me$ vgl. Sektion 6).

Versuche, die unerwünschten Nebenreaktionen durch Verwendung sperriger Basen wie 1BuLi oder 1Bu_3SiNa zurückzudrängen, scheiterten, da die eingesetzten Agentien in keinem Falle die Edukte $3 \cdot X/H$ deprotonierten.

Rascher als der H/M-Austausch kohlenstoffgebundener H-Atome (also bei tieferen Temperaturen) folgt in der Regel der Br/M-Austausch kohlenstoffgebundener Br-Atome mit Metallorganylanen oder -silylen. Setzt man allerdings *Phenyllithium* mit $3 \cdot OTf/Br$ in Et_2O bei $-78^\circ C$ um, so bildet sich nicht $3 \cdot OTf/Li$, sondern die Verbindung $3 \cdot Ph/Li$. In analoger Weise führt die Einwirkung von *n-Butyllithium* auf $3 \cdot Br/Br$ in THF-Pentan bei $-78^\circ C$ nicht zu $3 \cdot Br/Li$, sondern in hoher Ausbeute zur Substanz $3 \cdot {}^nBu/Li$. Die Bildung der Produkte $3 \cdot R/Li$ aus $3 \cdot X/Br$ könnte hierbei entweder auf dem Wege eines Austauschs zunächst von X gegen R , dann von Br gegen Li (Gl. (6)(a,b)) oder auf dem Wege eines Austauschs zunächst von Br gegen Li , dann von X gegen R (Gl. (6)(c,d)) erfolgt sein. Wahrscheinlicher ist nach unseren bisherigen Studien zur Umsetzung von Lithiumorganylanen mit Verbindungen des Typus $Me_2SiX-CBr(SiMe_3)_2$ [10] letzterer Reaktionsweg, wobei der X/R -Tausch (Gl. (6)(d)) seinerseits über das Silaethen **3** erfolgen sollte [11], das durch LiX-Eliminierung aus $3 \cdot X/Li$ entsteht und durch RLi -Addition wieder verschwindet.



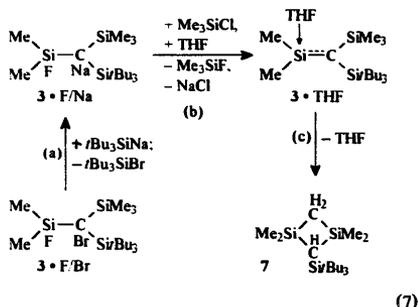
Zur Verhinderung der unerwünschten Substitution von X in $3 \cdot X/Br$ gegen R wurde schließlich das sperrige *Supersilylnatrium* 1Bu_3SiNa in THF bei $-78^\circ C$ mit $3 \cdot F/Br$ zur Reaktion gebracht. Hierbei entsteht in quantitativer Ausbeute gemäß Gl. (7)(a) die erwünschte Quelle $3 \cdot F/Na$ für das Silaethen **3**, welche allerdings in Abwesenheit von Me_2SiCl (s. unten) im Medium THF mindestens bis $100^\circ C$ metastabil ist.

Anders als das Br-Atom der Verbindung $3 \cdot F/Br$ läßt sich das Br-Atom der mit $3 \cdot F/Br$ verwandten

Verbindung ${}^1\text{Bu}_3\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht mit ${}^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ gegen Na ersetzen. Tatsächlich führt letztere Reaktion gemäß ${}^1\text{Bu}_3\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2 + {}^1\text{Bu}_3\text{SiNa} \rightarrow {}^1\text{Bu}_3\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{NaBr} + {}^1\text{Bu}_3\text{Si}^\cdot$ intermediär zu Radikalen, die sich durch Folgereaktionen stabilisieren [5]. Offensichtlich ist hiernach für eine erfolgreiche Br/Na-Substitution die Hilfestellung des siliciumgebundenen Fluors notwendig, das im Falle von $3 \cdot \text{F}/\text{Br}$, nicht aber im Falle von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$, sterisch gut zugänglich ist. Setzt man andererseits $3 \cdot \text{F}/\text{Br}$ mit dem sperrigen Lithiumorganyl $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ in THF bei -78°C um, so deuten die gebildeten Produkte $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiR}^1\text{Bu}_2)$ ($\text{R} = {}^1\text{Bu}$, $\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2$) anstelle von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^1\text{Bu}_3)$ auf einen gemäß $3 \cdot \text{F}/\text{Br} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi} \rightarrow \text{Me}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^1\text{Bu}_3) + \text{LiBr} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}^\cdot$ initiierten radikalischen Reaktionsverlauf.

4. Erzeugung, Nachweis und Stabilisierung des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^1\text{Bu}_3)$

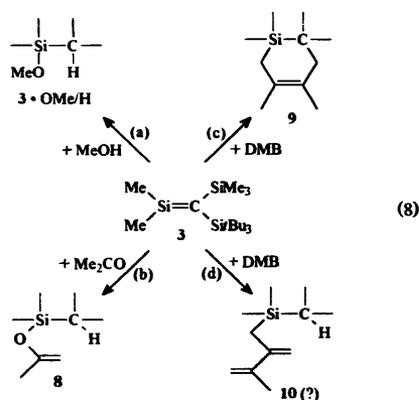
Die eingangs erwähnte Methode der Erzeugung von Silaethenen durch Me_3SiCl -induzierte thermische Salzliminierung (Gl. (1)), mit deren Hilfe etwa das THF-Addukt $2 \cdot \text{THF}$ des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^1\text{Bu}_2)$ (2) aus $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^1\text{Bu}_2)$ ($\text{M} = \text{Li}$) in THF-Et₂O synthetisiert werden konnte [2], ließ sich auf die Erzeugung des Silaethens 3 übertragen: Die bis über 100°C in THF metastabile 3-Quelle $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^1\text{Bu}_3)$ ($\text{M} = \text{Na}$; s. oben) eliminiert MF nach Zugabe von Me_3SiCl bereits bei -78°C unter Bildung der Verbindung 3, die in THF wohl als Addukt $3 \cdot \text{THF}$ vorliegt (vgl. Gl. (7)(b)).



Während sich aber das Addukt $2 \cdot \text{THF}$ durch "Ab-schleppen" des Tetrahydrofurans mit Benzol in das "nackte" Silaethen 2 überführen läßt, stabilisiert sich 3

in THF-Lösung im Zuge des Abdensierens von THF unter intramolekularer Umlagerung in das 1,3-Disilacyclobutan 7 (Gl. (7)(c)).

Daß 3 in der Tat einen Bestandteil der mit Me_3SiCl behandelten THF-Lösungen von $3 \cdot \text{F}/\text{Na}$ darstellt, läßt sich durch Abfangen des betreffenden Silaethens mit geeigneten Reaktanden beweisen. So bildet 3 mit Methanol ein Insertionsprodukt (vgl. 3 · OMe/H, Gl. (8)(a)), mit Aceton ein En-Reaktionsprodukt (vgl. 8, Gl. (8)(b)) sowie mit 2,3-Dimethylbutadien (DMB) ein $[4 + 2]$ -Cycloaddukt (vgl. 9, Gl. (8)(c)) neben einem weiteren, noch nicht charakterisierten Produkt (möglicherweise ein Folgeprodukt eines zunächst gebildeten En-Reaktionsprodukts 10, Gl. (8)(d)). Das Disilacyclobutan 7 reagiert mit den aufgeführten Fängern für 3 erwartungsgemäß nicht.



5. Diskussion der Ergebnisse

Die in Gl. (8) formulierten Insertions-, En-Reaktions- sowie Cycloadditionsprodukte stellen typische Abfangprodukte der Silaethene dar [12]. Demgegenüber ist die in Gl. (7)(c) wiedergegebene Stabilisierung von 3 in Abwesenheit von Fängern für Silaethene ungewöhnlich (Silaethene stabilisieren sich normalerweise durch Dimerisierung zu 1,3-Disilacyclobutanen [12]). Letzterer Sachverhalt läßt sich im Zusammenhang mit der Beantwortung der eingangs gestellten Fragen wie folgt erklären: Offensichtlich bedingt die Zunahme sterischer Wechselwirkungen beim Übergang vom Silaethen 2 zum Silaethen 3 eine energetische Stabilisierung und folglich eine Verlängerung

der Lebensdauer der Zwischenstufe der Methylgruppenumlagerungen in Richtung **2b** → **3b** (vgl. Gl. (2) und Gl. (3)). Die sich als Vorstufe des Produkts **7** anbietende Verbindung **3b** lebt nun so lange, daß eine Protonenwanderung von der verbrückenden Methylgruppe zum ungesättigten Kohlenstoffatom unter Bildung von **7** möglich wird.

Unter Berücksichtigung des Sachverhalts, daß die Stabilisierung der Silaethene mit einer Umwandlung ihrer π - in eine energieärmere σ -Bindung verbunden ist, stellt die Isolierbarkeit des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (**2**) aus der Verbindungsreihe $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_n(\text{SiMe}_{3-n}\text{Bu}_n)$ einen Glücksfall dar: denn die weniger sperrig substituierten Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ [**10**] und wohl auch $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Bu})$ stabilisieren sich rasch unter intermolekularer Dimerisierung, während sich das sperriger substituierte und deshalb wohl nicht mehr zur Dimerisierung neigende Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2)$ (**3**) unter intramolekularer Umlagerung stabilisiert. Es drängt sich in diesem Zusammenhang naturgemäß folgende Frage auf: erlangen Silaethene $>\text{Si}=\text{C}<$ ganz allgemein bei mittlerer sterischer Abschirmung der ungesättigten Atome maximale Metastabilität?

6. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Wasser durchgeführt. Die Darstellung von $^t\text{Bu}_3\text{SiCHBr}_2$ [**7**], $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ (Synthese nicht gemäß Lit. [**13**], sondern gemäß Lit. [**14**]), $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ [**15**], $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ [**16**] erfolgte nach Literaturvorschriften. Zur Verfügung standen Me_3SiCl , Me_2HSiCl , MeLi in Et_2O , $^n\text{BuLi}$ in Pentan, PhLi in C_6H_6 - Et_2O , AgF , $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ (hieraus $\text{C}_6\text{F}_5\text{OLi}$ durch Zugabe einer äquimolaren Menge $^n\text{BuLi}$ in Pentan), KHF_2 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Die NMR-Spektren wurden mit Multikerninstrumenten Jeol FX 90Q, Jeol GSX 270, Jeol EX 400 aufgenommen. Die Produkttrennungen erfolgten durch präparative HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule 21.2 mm × 250 mm; Füllung Zorbax C18; Fluß 21 ml min⁻¹; Detektion UV bei 230 nm, Refraktometrie). Die Molmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der Masse und des Isotopenmusters der M⁺- sowie der Bruchstückpeaks massenspektrometrisch (Varian CH7) überprüft.

6.1. Darstellung von $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^t\text{Bu}_2)$

6.1.1. Brom(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (**5**)

Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.762 g (2.05 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{SiCHBr}_2$ und 0.41 ml (3.27 mmol) Me_3SiCl in 20 ml THF 0.425 g (2.56 mmol)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ in 10 ml Et_2O und erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Laut $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.352$ (s; SiMe_3), 1.20 (s; Si^tBu_3), 2.68 (s; CH); (CDCl₃, $i\text{TMS}$): $\delta = 0.322$ (s; SiMe_3), 1.20 (s; Si^tBu_3), 2.66 (s; CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 3.51$ (SiMe_3), 23.83 (3 CMe₃), 31.76 (3 CMe₃), 28.12 (Si₂C). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 3.69$ (SiMe_3), 10.82 (Si^tBu_3), C₁₆, H₃, BrSi₂ (365.5). Gef.: C, 52.41; H, 10.14. Ber.: C, 52.53; H, 10.20%. MS: $m/z = 364/366$ (Intensität 1:1; M⁺).
Anmerkungen: (1) Das Produktgemisch enthält meist geringe Mengen $^t\text{Bu}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$ — siehe Fußnote 3 — (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [**17**]; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 1.082$ (s; Si^tBu_3), 2.471 (s; CH₂Br)). (2) Verwendet man zur Darstellung von $(^t\text{Bu}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHBr}$ anstelle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ das Lithiumorganyl $^n\text{BuLi}$, so sinkt die Produktausbeute auf ca. 50%, und es entstehen zudem $(^t\text{Bu}_3\text{Si})\text{CH}=\text{CH}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$ [**17**] und $(^t\text{Bu}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})(^n\text{Bu})\text{CH}$. Letztere Verbindung (farblose Flüssigkeit) wurde durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase isoliert: Retentionszeit 25.6 min. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.267$ (s; SiMe_3), 0.880 (m; ^nBu), 1.19 (s; Si^tBu_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 4.79$ (SiMe_3), 14.19/14.25/23.63/28.14/37.02 (CH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 23.42/32.11 (Si^tBu_3). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 4.73$ (SiMe_3), 10.90 (Si^tBu_3).

6.1.2. Dimethylsilyl(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · H/H)

(a) Man fügt zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 5.37 g (14.7 mmol) $(^t\text{Bu}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHBr}$ in 100 ml Et_2O 16.2 mmol PhLi in 100 ml $\text{Et}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$ und erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Laut NMR-Spektren quantitative Bildung von $(^t\text{Bu}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHLi} \times n\text{Et}_2\text{O}$. ($^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = -2.04$ (s; CH), 0.338 (s; SiMe_3), 1.29 (s; Si^tBu_3), 0.861 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7.08$ Hz; OCH₂CH₃), 2.99 (q; $^3J_{\text{HH}} = 7.08$ Hz, OCH₂CH₃). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = -10.44$ (SiMe_3), 12.65 (Si^tBu_3)).

(b) Man erhitzt ein evakuiertes und abgeschmolzenes Bombenrohr, das 12.0 mmol lösungsmittelfreies $(^t\text{Bu}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHLi} \times n\text{Et}_2\text{O}$ (**6** · Me_3Si) und 10 ml (91.7 mmol) Me_2HSiCl enthält, 24 h auf 100°C und kühlt dann das Gemisch auf Raumtemperatur ab. Laut $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6) Bildung von **3 · H/H** neben etwas

(¹Bu₃Si(Me₃Si)CH₂ (Hydrolyseprodukt des Lithiumorganyls, s.u.). Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Lösen des Rests in Pentan, Abfiltrieren von LiCl, Abkondensieren von Pentan, Abdestillieren von (¹Bu₃Si)(Me₃Si)CH₂ verbleibt reines 3 · H/H als farbloses Feststoff. ¹H-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = -0.476 (s; CH), 0.283 (s; SiMe₃), 0.287/0.403 (d/d; ³J_{HH} = 4.12/4.15 Hz; Me/Me von SiMe₂), 1.24 (s; Si⁺Bu₃), 4.84 (sept; ³J_{HH} = 4.15 Hz; SiH); (CDCl₃, iTMS): δ = -0.492 (s; CH), 0.251 (s; SiMe₃), 0.266/0.377 (d/d; ³J_{HH} = 4.12/4.15 Hz; Me/Me von SiMe₂), 1.17 (s; Si⁺Bu₃), 4.68 (sept; ³J_{HH} = 4.15 Hz; SiH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -3.08 (Si₂CH), 0.80/2.56 (Me/Me von SiMe₂), 6.99 (SiMe₃), 24.13 (3 CMe₃), 32.89 (3 CMe₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -15.51 (SiMe₂), -1.00 (SiMe₃), 16.44 (Si⁺Bu₃), C₁₈H₄₄Si₃ (344.8). Gef.: C, 61.94; H, 12.23. Ber.: C, 62.70; H, 12.86%. MS: m/z = 344 (M⁺). Anmerkungen: (1) PhLi ist ⁿBuLi als Metallierungsmittel für (¹Bu₃Si)(Me₃Si)CHBr vorzuziehen, da gebildetes PhBr anders als gebildetes ⁿBuBr das entstandene Lithiumorganyl nicht organyliert. (2) Nach Versetzen von (¹Bu₃Si)(Me₃Si)CHLi (6 · Me/Li) mit MeOH und Abkondensieren aller flüchtigen Anteile verbleibt (*Trimethylsilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)methan (¹Bu₃Si)(Me₃Si)CH₂ (6 · Me/H) als farbloses Öl. ¹H-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = -0.195 (s; CH₂), 0.188 (s; SiMe₃), 1.11 (s; Si⁺Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -3.25 (Si₂C), 3.60 (SiMe₃), 22.20/31.00 (Si⁺Bu₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.40 (SiMe₃), 13.92 (Si⁺Bu₃).

6.1.3. Brom(bromdimethylsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · Br / Br), (Bromdimethylsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · Br / H), Bromdimethylsilyl(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · H / Br)

(a) Man beläuft eine Lösung von 9.45 mmol MeLi und 2.79 g (8.08 mmol) Me₂SiH-CH(SiMe₃)(Si⁺Bu₃) in 35 ml THF einen Tag bei Raumtemperatur. Laut NMR-Spektren Bildung von Me₂SiH-Cl(SiMe₃)(Si⁺Bu₃) × nTHF. ¹H-NMR (THF, iTMS): δ = 0.005 (s; SiMe₃), 0.018 (d; ³J_{HH} = 2.42 Hz; SiMe₂), 1.10 (s; Si⁺Bu₃); (C₆D₆, iTMS): δ = 0.510 (s; SiMe₃), ? (SiMe₂), 1.43 (s; Si⁺Bu₃), 5.23 (sept; ³J = 4.78 Hz; SiH), 1.37/3.59 (m/m; THF). ²⁹Si-NMR (THF, eTMS): δ = -28.61 (SiMe₂), -16.37 (SiMe₃). ⁷Li-NMR (THF, eLiCl in THF): δ = 0.077 (Cl_i).

(b) Man gibt zur gemäß (a) bereiteten Reaktionslösung zunächst 1 ml (7.98 mmol) HCl-freies Me₂SiCl (zur Entfernung von überschüssigem MeLi gemäß: MeLi + Me₂SiCl → Me₂Si + LiCl), dann — nach Ersatz von THF durch Pentan und Kühlen des Reaktionsgemischs auf -78 °C — 1.66 ml (16.16 mmol) Br₂. Die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung enthält

laut ¹H-NMR 3 · Br/Br (farbloses Öl). ¹H-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = 0.623 (s; SiMe₃), 0.970/1.04 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.34 (s; Si⁺Bu₃); (CDCl₃) δ = 0.559 (s; SiMe₃), 0.981/1.09 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.34 (s; Si⁺Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 8.50 (SiMe₃), 13.56/16.62 (Me/Me von SiMe₂), 26.56 (3 CMe₃), 33.61 (3 CMe₃), 39.13 (CBr). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 8.21 (SiMe₂), 14.63 (SiMe₃), 22.97 (Si⁺Bu₃). C₁₈H₄₂Br₂Si₃ (502.5). Gef.: C, 44.41; H, 7.95. Ber.: C, 43.02; H, 8.42%. MS: m/z = 550/502/504 (Intensität 1:2:1; M⁺). Anmerkungen: Gibt man zur gemäß (a) bereiteten Reaktionslösung kein Me₂SiCl, sondern nur Br₂, so bildet sich als Folge der Umsetzung MeLi + Br₂ → MeBr + LiBr; Me₂SiH-Cl(SiMe₃)(Si⁺Bu₃) + MeBr → Me₂SiH-CMe(SiMe₃)(Si⁺Bu₃) + LiBr; Me₂SiH-CMe(SiMe₃)(Si⁺Bu₃) + Br₂ → 3 · Br/Me auch (*Bromdimethylsilyl*)(*methyl*)(*trimethylsilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)methan (3 · Br/Me) (¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.455 (s; SiMe₃), 0.815/0.935 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.23 (s; Si⁺Bu₃), 1.53 (s; CMe)).

(c) Fügt man zur gemäß (a) bereiteten und mit Me₂SiCl behandelten auf -78 °C gekühlten Lösung 6 ml (64.9 mmol) CF₂Br₂, so erhält man quantitativ 3 · H/Br (farbloses Feststoff). ¹H-NMR (C₆D₆; iTMS): δ = 0.422 (s; SiMe₃), 0.437/0.545 (d/d; ³J_{HH} = 3.80/3.90 Hz; Me/Me von SiMe₂), 1.36 (s; Si⁺Bu₃), 5.11 (s; sept; ³J_{HH} = 4.0 Hz; SiH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.52/3.86 (Me/Me von SiMe₂), 6.00 (SiMe₃), 26.45/33.44 (Si⁺Bu₃), 35.36 (CBr). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -9.09 (SiMe₂), 3.30 (SiMe₃), 16.49 (Si⁺Bu₃). Anmerkung: Br₂ in CCl₄ führt 3 · H/Br quantitativ in 3 · Br/Br über.

(d) Br₂ in CCl₄ verwandelt 3 · H/H bei 0 °C quantitativ in 3 · Br/H (farbloses Öl). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.294 (s; CH), 0.485 (s; SiMe₃), 0.850/0.869 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.18 (s; Si⁺Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 5.29 (CH), 9.27 (SiMe₃), 12.87/14.95 (Me/Me von SiMe₂), 23.66/32.93 (Si⁺Bu₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.07 (SiMe₃), 20.91 (Si⁺Bu₃), 26.73 (SiMe₂).

6.1.4. Brom(fluidimethylsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · F / Br), (Fluidimethylsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · F / H), (Fluidimethylsilyl)(methyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · F / Me)

(a) Eintägiges Erhitzen von 1.365 g (2.716 mmol) 3 · Br/Br und 2.420 g (30.99 mmol) KHF₂ in 40 ml MeOH auf Siedetemperatur führt — laut ¹H-NMR — quantitativ zu 3 · F/Br, das nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnehmen des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren von Pentan als farblosener Feststoff verbleibt. ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.354 (s;

SiMe₃), 0.506/0.642 (d/d; ³J_{HF} = 8.06/9.53 Hz; Me/Me von SiMe₃), 1.36 (s; Si'Bu₃); (CDCl₃, iTMS): δ = 0.420 (s; SiMe₃), 0.620/0.632 (d/d; ³J_{HF} = 8.06/9.53 Hz; Me/Me von SiMe₃), 1.29 (s; Si'Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 4.59/5.05 (d/d; ²J_{CF} = 18.32/16.85 Hz; Me/Me von SiMe₃), 5.29 (SiMe₃), 25.87/33.14 (d/breit; ³J_{CF} = 3.67 Hz; Si'Bu₃), 31.61 (d; ²J_{CF} = 21.29; CBr). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 0.55 (d; ³J_{SiF} = 8.30 Hz; SiMe₃), 21.87 (Si'Bu₃), 27.93 (d; ³J_{SiF} = 299.8 Hz; SiMe₂). ¹⁹F-NMR (C₆D₆, eCFCl₃ in [D₆]-Aceton): δ = -122.2 (sept; ³J_{FH} = 8.55 Hz; SiF). C₁₈H₄₂BrFSi₃ (441.7). Gef.: C, 48.10; H, 8.71. Ber.: C, 48.95; H, 9.58%. MS: m/z = 440/442 (Intensität 1:1; M⁺).

(b) Eintägiges Rühren einer Suspension von 0.820 g (1.93 mmol) 3 · Br/H und 0.675 g (5.32 mmol) AgF in 20 ml THF bei Raumtemperatur führt — laut ¹H-NMR — quantitativ zu 3 · F/H (farbloser Feststoff). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.052 (d; ³J_{HF} = 1.46 Hz; CH), 0.242 (s; SiMe₃), 0.357/0.451 (d/d; ³J_{HF} = 8.55/8.79 Hz; Me/Me von SiMe₂), 1.23 (s; Si'Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.89 (d; ²J_{CF} = 19.23 Hz; CH), 5.08/6.30 (d/d; ²J_{CF} = 19.05/18.55 Hz; Me/Me von SiMe₂), 7.26 (d; ⁴J_{CF} = 1.46 Hz; SiMe₃), 23.83 (3 CMe₃); 32.83 (d; ⁵J_{CF} = 3.42 Hz; 3 CMe₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -4.44 (d; ³J_{SiF} = 8.30 Hz; SiMe₃), 20.00 (Si'Bu₃), 27.48 (d; ³J_{SiF} = 287.6 Hz; SiMe₂). ¹⁹F-NMR (C₆D₆, eCFCl₃ in [D₆]-Aceton): δ = -123.6 (≈ sept; ³J_{FH} = 8.54 Hz; ¹J_{FSi} = 288.1; Me, SiF). C₁₈H₄₂FSi₃ (362.8). Gef.: C, 58.88; H, 11.13. Ber.: C, 59.59; H, 11.94%. MS: m/z = 362 (M⁺). *Anmerkung:* (1) Neben 3 · F/H kann durch 3 · Br/H-Hydrolyse auch etwas 3 · OH/H (s.u.) entstehen. Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 9.6 min (3 · OH/H), 16.0 min (3 · F/H). (2) 3 · F/H entsteht auch aus 3 · Br/H und KHF₂ in siedendem Methanol.

(c) Dreitägiges Rühren einer Suspension von 3 · Br/Me und AgF in THF bei Raumtemperatur oder 20stündiges Rühren einer Lösung von 3 · Br/Me und KHF₂ in MeOH bei 50 °C führt in analoger Weise wie unter (a) und (b) beschrieben quantitativ zu 3 · F/Me (farbloser Feststoff). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.205 (d; SiMe₃), 0.267/0.538 (d/d; ³J_{HF} = 9.52/8.55 Hz; Me/Me von SiMe₂), 1.31 (d; ⁶J_{HF} = 0.98 Hz; Si'Bu₃), 1.51 (d; ⁴J_{HF} = 1.22 Hz; CMe). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 3.04 (d; ²J_{CF} = 19.66), 5.30 (SiMe₃), 5.43/8.42 (d/d; ²J_F = 17.52/12.39 Hz; Me/Me von SiMe₂), 18.10 (d; ³J_{CH} = 0.86 Hz; CMe), 25.70 (breit; 3 CMe₃); 33.33 (d; ⁵J_{CF} = 3.85 Hz; 3 CMe₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -0.344 (d; ³J_{SiF} = 10.75 Hz; SiMe₃), 19.65 (Si'Bu₃), 32.75 (d; ³J_{SiF} = 294.4 Hz; SiMe₂). ¹⁹F-NMR (C₆D₆, eCFCl₃ in [D₆]-Aceton): δ = -121.7 (sept; ³J_{FH} = 9.76 Hz; Me, SiF). C₁₉H₄₅FSi₃ (376.8). Gef.: C, 59.42; H, 11.89. Ber.: C, 60.56; H, 12.04%. MS: m/z = 376 (M⁺).

6.1.5. (Hydroxydimethylsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · OH/H), (Methoxydimethylsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · OC₆F₅/H), (Dimethylpentafluorphenoxysilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · OMe/H)

(a) Beim Versetzen von (3 · Br/H) mit H₂O erhält man quantitativ 3 · OH/H (farbloses Öl). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.111 (s; CH), 0.289/0.390 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 0.316 (s; SiMe₃), 1.12 (s; OH), 1.26 (s; Si'Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 3.33 (CH), 7.88 (SiMe₃), 6.85/8.22 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 23.76/33.01 (Si'Bu₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -3.69 (SiMe₂), 12.57 (SiMe₂), 19.76 (Si'Bu₃). MS: m/z = 360 (M⁺).

(b) Beim Versetzen von (3 · Br/H) mit MeOH erhält man quantitativ 3 · OMe/H (farbloses Öl). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.078 (s; CH), 0.267/0.327 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 0.327 (s; SiMe₃), 1.29 (s; Si'Bu₃), 3.06 (s; OMe). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.41 (CH), 2.69/3.99 (Me/Me von SiMe₂), 23.97/32.88 (Si'Bu₃), 48.26 (OMe). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -3.63 (SiMe₂), 15.15 (SiMe₂), 20.28 (Si'Bu₃). MS: m/z = 374 (M⁺).

(c) Man erwärmt 0.062 g (0.326 mmol) LiOC₆F₅ und 0.089 g (0.189 mmol) 3 · Br/H in 1 ml THF 30 min auf 55 °C. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von 3 · OC₆F₅/H. Nach Zugabe von 0.2 ml MeOH zur Reaktionslösung, Abdampfen aller im Ölumpenvakuum flüchtigen Anteile, Zugabe von Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abdampfen von Pentan verbleibt 3 · OC₆F₅/H als farbloser Feststoff. ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.155 (s; CH), 0.330 (s; SiMe₃), 0.368/0.458 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.23 (s; Si'Bu₃); (CDCl₃, iTMS): δ = 0.158 (s; CH), 0.343 (s; SiMe₃), 0.406/0.458 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.19 (s; Si'Bu₃). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, iTMS): δ = 2.61 (CH), 5.08/5.39 (Me/Me von SiMe₂), 8.01 (SiMe₃), 23.66/32.63 (Si'Bu₃), 129/135/139/143 (m/m/m/m; p-/o-/m-/i-C von C₆F₅). ²⁹Si-NMR (CDCl₃, eTMS): δ = -2.55 (SiMe₃), 20.29 (Si'Bu₃), 24.90 (SiMe₂). ¹⁹F-NMR (CDCl₃, eCFCl₃ in [D₆]-Aceton): δ = -164.7 (d von d; ³J_{FF} = 21.98 Hz; ⁴J_{FF} = 4.27 Hz, 2 p-F von C₆F₅), -162.5 (d; ³J_{FF} = 20.05 Hz; m-F von C₆F₅), -153.8 (d; ³J_{FF} = 21.97 Hz, 2 o-F von C₆F₅). C₂₄H₄₃F₅O₂Si₃ (526.8). Gef.: C, 54.93; H, 8.06. Ber.: C, 54.71; H, 8.2%. MS: m/z = 526 (M⁺).

6.1.6. Brom(hydroxydimethylsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · OH/Br), Brom(dimethyltrifluorsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · OTf/Br)

(a) Beim Versetzen von (3 · Br/Br) mit H₂O erhält man quantitativ 3 · OH/Br (farbloses Öl). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.085 (s; SiMe₃), 0.477/0.550 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.27 (s; Si'Bu₃), 2.72 (s; OH). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.97 (SiMe₃),

2.38/3.55 (Me/Me von SiMe₂), 23.93/31.67 (SiⁿBu₃), 28.33 (CBr). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 2.07 (SiMe₂), 8.73 (SiMe₂), 10.68 (SiⁿBu₃). MS: m/z = 438/440 (Intensität 1:1; M⁺).

(b) Man tropft zu 0.160 g (0.378 mmol) **3** · H/Br in 5 ml C₆H₆, 0.05 ml (0.570 mmol) CF₃SO₂H = TfOH in 3 ml C₆H₆ und belässt die Lösung 5 h bei Raumtemperatur. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von **3** · OTf/Br. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile verbleibt **3** · OTf/Br als farbloser Feststoff. ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.357 (s; SiMe₂), 0.831/0.913 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.24 (s; SiⁿBu₃); (CDCl₃, iTMS): δ = 0.507 (s; SiMe₂), 0.962 (s; SiMe₂), 1.31 (s; SiⁿBu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 7.68 (SiMe₂), 7.24/8.84 (Me/Me von SiMe₂), 26.36/33.25 (SiⁿBu₃), 36.80 (CBr), 119.0 (q; ¹J_{CF} = 318.3 Hz; CF₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 5.61 (SiMe₂), 23.49 (SiⁿBu₃), 31.36 (SiMe₂). ¹⁹F-NMR (C₆D₆; eCFCl₃ in [D₆]-Aceton): δ = -75.55 (CF₃). MS: m/z = 570/572 (Intensität: 1:1, M⁺).

6.1.7. Bis(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · Me/H), (n-Butyldimethylsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · nBu/H), (Dimethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan (3 · Ph/H)

(a) Man belässt eine Lösung von 0.076 g (0.209 mmol) **3** · F/H und 0.300 mmol MeLi in 2 ml THF–1 ml Et₂O 24 h bei -30°C, ersetzt dann das Medium durch 3 ml Et₂O und gibt 0.5 ml (0.973 mmol) Br₂ in 2 ml Et₂O zur auf -78°C gekühlten Lösung. Laut ¹H-NMR Bildung von **3** · Me/H und **3** · F/Br in etwa gleichen Mengen. Die Trennung erfolgte durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 22.4 min (**3** · F/Br; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe; s. oben), 25.2 min (**3** · Me/H; farbloser Feststoff). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.296 (s; CH), 0.376 (s; 2 SiMe₂), 1.22 (s; SiⁿBu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.04 (CH), 8.86 (2 SiMe₂), 23.42/32.85 (SiⁿBu₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -1.11 (2 SiMe₂), 19.37 (SiⁿBu₃). MS: m/z = 358 (M⁺).

(b) Man fügt zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.065 g (0.130 mmol) **3** · Br/Br in 0.1 ml THF–1 ml Pentan 0.135 mmol ⁿBuLi in 0.09 ml Hexan und erwärmt die Lösung nach 1 h auf Raumtemperatur. Laut NMR Bildung einer nicht näher charakterisierten Substanz neben **3** · ⁿBu/Li (²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -13.39 (SiMe₂), -10.68 (SiMe₂), 12.98 (SiⁿBu₃)). Nach Zugabe von MeOH zum Reaktionsgemisch, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten: 23.2 min (nicht charakterisiert), 35.2 min (**3** · ⁿBu/H; farbloser Feststoff). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -0.247 (s; OH), 0.401 (s; SiMe₂), 0.401 (s; SiMe₂), 0.925 (m; ⁿBu), 1.24 (s; SiⁿBu₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS):

δ = -0.54 (CH), 6.23/7.29 (Me/Me von SiMe₂), 9.14 (SiMe₂), 14.06/22.25/27.12/27.25 (ⁿBu), 23.61/32.99 (SiⁿBu₃). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -0.93 (SiMe₂), 0.93 (SiMe₂), 19.45 (SiⁿBu₃). MS: m/z = 400 (M⁺).

(c) Man fügt zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.017 g (0.030 mmol) **3** · OTf/Br in 0.5 ml Et₂O 0.028 mmol PhLi in 0.02 ml Et₂O–C₆H₆ und erwärmt die Lösung nach 2 h auf Raumtemperatur. Laut NMR Bildung von **3** · Ph/Li (²⁹Si-NMR (D₈-Toluol): δ = -8.63 (SiMe₂, SiMe₂), 18.50 (SiⁿBu₃); ⁷Li-NMR (D₈-Toluol): δ = -2.04). Nach Zugabe von MeOH zum Reaktionsgemisch, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile erfolgte die Reinigung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeit 26.0 min (**3** · Ph/H; farbloser Feststoff). ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.439 (s; CH), 0.297 (s; SiMe₂), 0.583/0.616 (s/s; Me/Me von SiMe₂), 1.23 (s; SiⁿBu₃), 7.17/7.58 (m/m; o-p-/m-H von Ph). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = -4.18 (CH), 8.73 (SiMe₂), 6.56/10.25 (Me/Me von SiMe₂), 23.71/32.85 (SiⁿBu₃), 127.6/127.7/132.6/145.7 (m-/p-/o-/i-C von Ph). ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -4.02 (SiMe₂), -0.21 (SiMe₂), 19.89 (SiⁿBu₃). MS: m/z = 420 (M⁺).

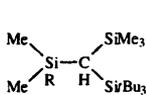
6.2. Metallierung von Me₂SiX-CY(SiMe₂)(SiⁿBu₃)

6.2.1. Umsetzung von **3** · F/H bzw. **3** · OC₆F₂/H mit MeLi

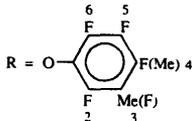
(a) Man belässt eine Lösung von 0.060 g (0.165 mmol) **3** · F/H und 0.320 mmol MeLi in 1 ml THF 40 min bei Raumtemperatur. Laut NMR Bildung von 31% **3** · F/Li ¹H-NMR (THF, iTMS): δ = 1.12 (s; SiⁿBu₃). ¹⁹F-NMR (THF; eCFCl₃ in [D₆]-Aceton): δ = -119.3 (sept; ³J_{FH} = 8.54 Hz; SiF), 48% **3** · Me/H (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe; s. oben), 21% **6** · Me/Li (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe; s. oben). Nach Zusatz von 0.2 ml MeOH enthält die Reaktionslösung laut ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS) 30% **3** · OMe/H, 45% **3** · Me/H und 25% **6** · Me/H (Identifizierung der Verbindungen durch Vergleich mit authentischen Proben; s. oben). Die Trennung der Produkte kann durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase erfolgen: Retentionszeiten 14.8 min (**6** · Me/H), 20.4 min (**3** · OMe/H), 25.0 min (**3** · Me/H). Anmerkungen: (1) Die aus Methanol und **3** · F/Li zunächst freigesetzten Produkte MeOLi und **3** · F/H reagieren zu LiF und **3** · OMe/H weiter. (2) Metalliert man analog (a) bei -30°C, so bilden sich 49% **3** · F/Li, 46% **3** · Me/H und nur 5% **6** · Me/Li. (3) Lässt man die gemäß (a) benutzte Reaktionslösung in Anwesenheit überschüssigen Methylolithiums längere Zeit (Tage) stehen, so wird **3** · Me/H zu (¹Bu₃Si)(Me₂Si)₂Cl₂ metalliert.

(b) Man beläßt eine Lösung von 0.090 g (0.171 mmol) $3 \cdot \text{OC}_6\text{F}_5/\text{H}$ und 0.320 mmol MeLi in 1 ml THF 40 min bei Raumtemperatur. Laut NMR Bildung von $3 \cdot \text{OC}_6\text{F}_5/\text{Li}$ ($^1\text{H-NMR}$ (THF, iTMS): $\delta = 0.081$ (s; SiMe_3), 1.13 (s; Si^iBu_3). $^{29}\text{Si-NMR}$ (THF, eTMS): $\delta = -16.46$ (SiMe_3), 10.01 (Si^iBu_3). $^3\text{F-NMR}$ (s. oben) und $6 \cdot \text{Me}/\text{Li}$ (s. oben). Nach Zugabe von 0.2 ml MeOH enthält die Reaktionslösung laut $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS) 33% $3 \cdot \text{OMe}/\text{H}$, 53% $3 \cdot \text{Me}/\text{H}$ und 14% $6 \cdot \text{Me}/\text{H}$ (Identifizierung der Proben durch Vergleich mit authentischen Proben, s. oben).

(c) Man beläßt eine Lösung von 0.090 g (0.171 mmol) $3 \cdot \text{OC}_6\text{F}_5/\text{H}$ und 0.320 mmol MeLi in 1 ml THF 2 d bei -78°C . Laut NMR Bildung von (*meta*-) und (*para*-Methyltetrafluorphenoxydimethylsilyl)(trimethylsilyl)(*tri-tert*-butylsilyl)methan $3 \cdot m\text{-OC}_6\text{F}_4\text{Me}/\text{H}$ (A) (Hauptprodukt) und $3 \cdot p\text{-OC}_6\text{F}_4\text{Me}/\text{H}$ (B):



$3 \cdot m\text{-OC}_6\text{F}_4\text{Me}/\text{H}$ (A)
 $3 \cdot p\text{-OC}_6\text{F}_4\text{Me}/\text{H}$ (B)



Nach Abdampfen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Lösen des Rests in Pentan, Abfiltrieren von Ungelöstem, Abdampfen von Pentan, verbleibt das Isomergemisch A + B als farblos feststoff. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.212$ (s; breit, CH von A + B), 0.360 + 0.375 (s + s; SiMe_3 von A + B), 0.452/0.544 (s/s; breit/breit; Me/Me von SiMe_2 von A + B), 1.28 + 1.29 (s + s; Si^iBu_3 von A + B), 1.73 (m; CMe von A + B); (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.183$ (s; breit; CH von A + B), 0.376 (s; breit; SiMe_3 von A + B), 0.420/0.518 (s/s; breit/breit; Me/Me von A + B), 1.24 (s; breit; Si^iBu_3 von A + B), 2.19 (m; CMe von A + B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 2.89$ (breit; CH von A + B), 5.09/5.50 (breit/breit; Me/Me von SiMe_2 von A + B), 6.56 (breit; Me von $\text{C}_6\text{F}_4\text{Me}$ von A + B), 8.16 + 8.18 (SiMe_3 von A + B), 23.85 (breit; 3CMe_3 von A + B), 32.96 + 32.97 (3CMe_3 von A + B). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -2.62$ (SiMe_3 von A + B), 20.47 (Si^iBu_3 von A + B), 23.24/23.95 (SiMe_2 von A + B). $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , eCFCl₃ in [D_6]-Aceton): Isomer A: $\delta = -164.0$ (t von m; $^3J_{\text{FF}} = 23.34$ Hz; F an C-5), -155.0 sowie -144.2 (d von m; $^3J_{\text{FF}} = 23.37$ sowie 21.97 Hz; F an C-4 sowie C-6), -133.8 (d; $^4J_{\text{FF}} = 8.55$ Hz; F an C-2); Isomer B: $\delta = -150.3$ (d; $^3J_{\text{FF}} = 21.97$ Hz; F an C-3 sowie C-5), -146.0 (d; $^3J_{\text{FF}} = 23.19$ Hz; F an C-2 sowie C-6). MS:

$m/z = 522$ (M^+). Vgl. Röntgenstrukturanalyse des Isomers B (Sektion 6.4).

6.2.2. Umsetzung von $3 \cdot \text{OTf}/\text{Br}$ mit PhLi und von $3 \cdot \text{Br}/\text{Br}$ mit $^n\text{BuLi}$ bzw. von $3 \cdot \text{F}/\text{Br}$ mit (Me_2Si),CHLi

(a) Bezüglich der Reaktion von $3 \cdot \text{OTf}/\text{Br}$ mit PhLi in Et₂O-C₆H₆ sowie von $3 \cdot \text{Br}/\text{Br}$ mit $^n\text{BuLi}$ in THF-Pentan vgl. Sektion 6.1.7.

(b) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.063 g (0.143 mmol) $3 \cdot \text{F}/\text{Br}$ in 0.5 ml THF fügt man 0.024 g (0.144 mmol) (Me_2Si),CHLi in 0.5 ml THF, erwärmt die Lösung auf Raumtemperatur, kondensiert alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab und löst den Rest in C₆D₆. Laut $^{19}\text{F-NMR}$ Bildung von $3 \cdot \text{F}/\text{H}$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe), $\text{Me}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^i\text{Bu}_2\text{-CH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2)$ (C) sowie $\text{Me}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}^i\text{Bu}_2\text{-CH}=\text{CMe}_2)$ (D). Die Trennung des Reaktionsgemischs erfolgte nach Zugabe von 0.1 ml Aceton durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 10.8 min (16%; nicht charakterisiert), 13.2 min (38%, C + D), 17.2 min (46%, $3 \cdot \text{F}/\text{H}$). Das Gemisch aus C + D wandelt sich innerhalb eines Jahres vollständig in D um. (Fluordimethylsilyl)((2-methyl-1-propenyl)(di-tert-butyl)silyl)(trimethylsilyl)methan (D), farbloses Öl. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.198$ (s; SiMe_3), 0.340/0.385 (d/d; $^3J_{\text{HF}} = 7.91/7.81$ Hz; Me/Me von SiMe_2), 1.20/1.22 (s/s; $^1\text{Bu}^i/\text{Bu}$ von Si^iBu_2), 1.69/1.75 (breit/breit; Me/Me von =CMe₂), 5.43 (s; =CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 3.76$ (d; $^2J_{\text{CF}} = 12.80$ Hz; Si₃CH), 4.10/4.94 (d/d; $^2J_{\text{CF}} = 16.67/17.31$ Hz; Me/Me von SiMe_2), 20.39 (breit; 2CMe_3 von Si^iBu_2), 29.80/30.14 (d/d; $^3J_{\text{CF}} = 2.57/3.85$ Hz; $\text{CMe}_3/\text{CMe}_3$ von Si^iBu_2), 25.71/30.69 (Me/Me von =CMe₂), 125.5/148.5 (C=C). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -1.46$ (d; $^3J_{\text{SiF}} = 8.31$ Hz; SiMe_3), 4.93 (Si^iBu_2), 29.69 (d; $^1J_{\text{SiF}} = 284.7$ Hz; SiMe_2). $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl₃ in [D_6]-Aceton): $\delta = 134.6$ (sept; $^3J_{\text{FH}} = 8.54$ Hz; SiF). MS: $m/z = 360$ (M^+). (Fluordimethylsilyl)((2-methyl-3-propenyl)(di-tert-butyl)silyl)(trimethylsilyl)methan (C) im Gemisch mit D. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.82$ (SiCH₂, CMe), 4.86 (=CH₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 112.7/145.1$ (C=C). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -2.04$ (d; $^3J_{\text{SiF}} = 8.30$ Hz; SiMe_3), 14.97 (Si^iBu_2), 29.40 (d; $^1J_{\text{SiF}} = 286.4$; SiMe_2). $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , CFCl₃ in [D_6]-Aceton): $\delta = -132.0$ (sept; $^3J_{\text{FH}} = 8.55$ Hz; SiF).

6.2.3. Umsetzung von $3 \cdot \text{F}/\text{Br}$ mit $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.140 mmol $^1\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 0.5 ml [D_6]-THF fügt man 0.049 g (0.111 mmol) $3 \cdot \text{F}/\text{Br}$ in 0.5 ml [D_8]-THF und erwärmt das tiefrote Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Laut $^1\text{H-NMR}$ Bildung von $3 \cdot \text{F}/\text{Na}$ und $^1\text{Bu}_3\text{SiBr}$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben, s. oben).

tischer Probe). (*Fluordimethylsilyl*)(*trimethylsilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)methylatrium ($1/n$ THF) $3 \cdot F/Na(THF)_n$ in $[D_6]-THF$, luft- und hydrolyseempfindliche Lösung. 1H -NMR (δ (TMS): $\delta = 0.089$ (s; $SiMe_3$), 0.139 (d; $^3J_{HF} = 8.79$ Hz; $SiMe_2$), 1.15 (s; breit; Si^iBu_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (δ (TMS): $\delta = 10.93$ (d; $^2J_{CF} = 38.83$ Hz; $SiMe_2$), 11.86 (breit; $SiMe_3$), 24.81 (breit; $3CMe_3$), 34.28 (d; $^3J_{CF} = 3.66$ Hz; $3CMe_3$). ^{29}Si -NMR (δ (TMS): $\delta = -12.70$ (d; $^3J_{SiF} = 20.52$ Hz; $SiMe_2$), 17.69 (Si^iBu_3), 24.33 (d; $J_{SiF} = 272.9$ Hz; $SiMe_2$). ^{19}F -NMR (δ ($CFCl_3$ in $[D_6]$ -Aceton): $\delta = -119.5$ (sept; $^3J_{FH} = 8.54$ Hz; SiF).

6.3. Erzeugung, Stabilisierung und Reaktivität von $Me_2Si=C(SiMe_3)(Si^iBu_3)$

6.3.1. Umsetzung von $3 \cdot F/Na$ mit Me_3SiCl in THF

Zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von 0.260 mmol $3 \cdot F/Na$ (aus 0.115 g (0.260 mmol) $3 \cdot F/Br$ und 0.310 mmol Bu_3SiNa) in 1 ml THF kondensiert man 0.1 ml (0.790 mmol) möglichst HCl -freies Me_3SiCl , erwärmt die Lösung auf Raumtemperatur, wobei die tiefdunkelrote in eine hellgelbe Lösungsfarbe übergeht, kondensiert alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab und löst den Rest in 0.5 ml C_6D_6 . Laut 1H -NMR hat sich 7 und Bu_3SiBr in Molverhältnis 1:1 sowie $Bu_3Si-SiMe_3$ (Folge der Reaktion von überschüssigem Bu_3SiNa mit Me_3SiCl) gebildet, laut ^{19}F -NMR enthält die Lösung keine F -haltige Verbindung. Die Trennung des Reaktionsgemischs erfolgte nach Tausch von C_6D_6 durch Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile, Abdampfen von Pentan durch HPLC mit $MeOH$ als mobiler Phase: Retentionszeiten 10.0 (Bu_3SiBr), 16.4 min ($Bu_3Si-SiMe_3$), 22.4 min (7). *1,1,3,3-Tetramethyl-2-(tri-tert-butylsilyl)-1,3-disilylcyclobutan* (7), farbloses Öl. 1H -NMR (C_6D_6 , δ (TMS): $\delta = 0.164$ (s, CH), 0.142/0.152 (s/s; H/H von CH_2), 0.414/0.441 (s/s; Me/Me von 2 $SiMe_2$), 1.15 (s; Si^iBu_3); ($CDCl_3$, δ (TMS): $\delta = -0.212$ (s; CH), 0.033 (s/s; H/H von CH_2), 0.368/0.392 (s/s; Me/Me von 2 $SiMe_2$), 1.07 (s; Si^iBu_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , δ (TMS): $\delta = 5.34$ (CH_2), 5.85 (CH), 5.91/7.07 (Me/Me von 2 $SiMe_2$), 22.68 (3 CMe_3), 31.68 (3 CMe_3). ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , δ (TMS): $\delta = 6.10$ (2 $SiMe_2$), 13.37 (Si^iBu_3). $C_6H_4Si_3$ (342.8). Gef.: C, 59.63; H, 10.30. Ber.: C, 63.07; H, 12.35%. MS: $m/z = 342$ (M^+). Anmerkung: Kondensiert man das Reaktionsmedium THF nicht ab, so bleibt die Lösung, die wohl $3 \cdot THF$ enthält, hinsichtlich einer Reaktion mit DMB (Bildung von 9; s. unten) über längere Zeiträume hinweg aktiv.

6.3.2. Umsetzung von $3 \cdot THF$ mit $MeOH$, Aceton bzw. DMB

Zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von 0.250 mmol $3 \cdot THF$ (bereitet, wie oben beschrieben) tropft man 0.15 ml (3.698 mmol) $MeOH$ (I), 0.2 ml

(2.720 mmol) Aceton (II) bzw. 0.3 ml (2.654 mmol) DMB (III), erwärmt auf Raumtemperatur, kondensiert alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab (im Falle von C nach 15stündiger Reaktion bei $25^\circ C$ und anschließender Zugabe von 0.2 ml $MeOH$ zum Reaktionsgemisch), nimmt den Rest in Pentan auf, filtriert unlösliche Anteile ab und trennt die Rückstände nach Abdampfen von Pentan durch HPLC mit $MeOH$ als mobiler Phase. Retentionszeiten im Falle I: 9.6 min (Bu_3SiBr), 16.4 min ($Bu_3Si-SiMe_3$), 17.6 min ($3 \cdot F/H$); Protolyseprodukt von $3 \cdot F/Na$; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe), 23.6 min ($3 \cdot OMe/H$; Hauptanteil; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe); II: 10.0 min ($Bu_3SiBr + 3 \cdot OH/H$; letzteres, durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifizierte Produkt (Hauptprodukt) entstand während der Probenaufbereitung aus 8), 16.4 min ($Bu_3Si-SiMe_3$), 17.6 min ($3 \cdot F/H$; s. oben); III: 10.0 min (Bu_3SiBr), 16.8 min ($3 \cdot F/H$; s. oben), 25.6 min (nicht charakterisiert), 54.4 min (9; etwa in gleicher Ausbeute wie Produkt bei 25.6 min). [(*1-Methylvinyl*oxy)dimethylsilyl](*trimethylsilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)methan, gewonnen in Lösung durch Ersatz von THF der Urreaktionsmischung gegen C_6D_6 . 1H -NMR (C_6D_6 , δ (TMS): $\delta = -0.010$ (s; CH), 0.352 (s; $SiMe_3$), 0.474/0.592 (s/s; Me/Me von $SiMe_2$), 1.28 (s; Si^iBu_3), 1.70 (s; CCH_3), 4.18 (breit; CCH_2). (*1,1,3,3-Tetramethyl*)(*6-trimethylsilyl*)(*6-tri-tert-butylsilyl*)-*1-sila-3-cyclohexen* (9), farbloser Feststoff. 1H -NMR (C_6D_6 , δ (TMS): $\delta = 0.422$ (s; $SiMe_3$), 0.439/0.474 (s/s; Me/Me von $SiMe_2$), 1.29 (s; Si^iBu_3), 1.65 (breit; $SiCH_2$, 2 CCH_3), 2.97 (m; $=CH_2$); ($CDCl_3$, δ (TMS): $\delta = 0.272$ (s; $SiMe$), 0.359/0.424 (s/s; Me/Me von $SiMe_2$), 1.51/1.59 (s/s; H/H von $SiCH_2$), 1.60/1.67 (CH_3/CH_3 von $CMe=CMe$), 2.76 (m; CCH_2). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , δ (TMS): $\delta = 5.34$ (Si_3C), 9.21 ($SiMe_3$), 13.13/13.51 (Me/Me von $SiMe_2$), 22.15/23.46 ($CMe=CMe$), 26.09 (3 CMe_3), 33.81 (3 CMe_3), 26.83 ($SiCH_2$), 37.00 ($=CH_2$), 125.9/130.0 ($C=C$). ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , δ (TMS): $\delta = -3.05$ ($SiMe_2$), 1.56 ($SiMe_3$), 18.94 (Si^iBu_3). MS: $m/z = 424$ (M^+). Anmerkung: Die Reaktion von $3 \cdot THF$ mit DMB (C) erfolgt bei Raumtemperatur noch sehr langsam.

6.4. Struktur von $Me_2SiX-CH(SiMe_3)(Si^iBu_3)$ (B) mit $X = p-O_2C, F, Me$ im Kristall

6.4.1. Strukturbeschreibung

Aus Pentan ließ sich B in Form von farblosen Kristallen gewinnen, welche durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden. Die Abb. 1 gibt ein ORTEP-Plot von B im Kristall zusammen mit wichtigen Bindungslängen und -winkeln wieder. Mit B wurde erstmals ein Trisilylmethan (R_3Si_3CH) = ($Bu_3Si)(Me_2Si)(Me, XSi)CH$ mit einer Supersilylgruppe strukturell geklärt. Die hohe Sperrigkeit der

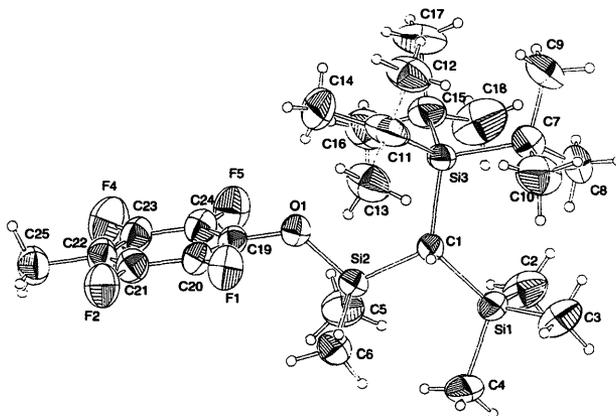


Fig. 1. Struktur von $3 \cdot p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{Me}/\text{H} = \text{B}$ im Kristall und verwendete Atomnummerung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 60%; H-Atome willkürlich). Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) im Molekül mit Standardabweichungen: Si1–C1 1.931(7), Si2–C1 1.864(8), Si3–C1 1.961(7), Si2–O1 1.677(6), Si2–C5 1.895(12), Si2–C6 1.822(10), Si3–C7/C11/C15 1.961 (Mittelwert), Si1–C1–Si2 105.4(4), Si3–C1–Si1 126.3(4), Si2–C1–Si3 123.0(4), Si2–O1–C19 127.8(5), C7/C11/C15–Si3–C11/C15/C7 109.5 (Mittelwert).

$^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe kommt erwartungsgemäß in einem langen $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -C-Abstand zum Ausdruck (Si₃-C1 = 1.961 Å; zum Vergleich: SiC in $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CH} = 1.895$ Å [18]). Die Summe der drei SiCSi-Winkel beträgt in **B** 354.7° , was einer trigonal-planaren Si₃C-Anordnung (Winkelsumme = 360°) bereits sehr nahe kommt (zum Vergleich: Winkelsumme bei Tetraedersymmetrie = 328.5° , in $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CH} = 342.0^\circ$ [18]).

6.4.2. Strukturbestimmung

Enraf–Nonius CAD4 Diffraktometer, Mo K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å. Vermessen wurde ein Kristall von ca. $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ mm³ bei $T = 293(2)$ K. *Kristallographische Daten*: C₂₅H₄₆F₆O₃Si₃, $M_r = 522.81$, tetragonal, Raumgruppe P4₂C₁: $a = 20.095(6)$, $b = 20.095(6)$, $c = 14.464(3)$ Å, $\alpha = 90.00(2)$, $\beta = 90.00(2)$, $\gamma = 90.00(2)^\circ$, $V = 5840.7(27)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.189$ g cm⁻³, $\mu = 0.203$ mm⁻¹, $F(000) = 2256$. *Datensammlung* ω -Scans, $\theta = 2$ – 22° Index-Bereiche $0 \leq h \leq 21$, $0 \leq k \leq 21$, $0 \leq l \leq 15$. 3887 Reflexe gemessen, 1996 unabhängig, 1633 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. *Strukturlösung*: Programm SHELXS 86, Verfeinerung SHELXL 93 mit voller Matrix gegen F^2 , 314 Parameter, 0 Restriktionen, $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0660$, $wR2 = 0.1770$, $R1$ (alle Daten) = 0.0777, $wR2 = 0.1899$, GOF = 1.054; Restelektronendichte 0.342 und -0.197 e Å⁻³.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Ausgabe

der Hinterlegungsnummer CSD-405495 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der beschriebenen Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Wiberg, Ch.M.M. Finger, T. Passler, S. Wagner und K. Polborn, *Z. Naturforsch.*, **51b** (1996).
- [2] N. Wiberg und G. Wagner, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 1455; 1467.
- [3] N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, **6** (1987) 32.
- [4] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, H.-W. Lerner und S. Dick, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 471.
- [5] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, P. Mikulicic und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **511** (1996) 239. N. Wiberg und H.-S. Hwang-Park, *J. Organomet. Chem.*, **519** (1996) 107.
- [6] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.*, **273** (1984) 141 und dort zit. Lit.
- [7] M. Weidenbruch, H. Flott und B. Ralle, *Z. Naturforsch. Teil B.*, **38** (1983) 1062. M. Weidenbruch und H. Flott, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 368.
- [8] D. Seyferth, R.L. Lambert und E.M. Hanson, *J. Organomet. Chem.*, **24** (1970) 647. R.L. Merker und M.J. Scott, *J. Organomet. Chem.*, **4** (1965) 98. M.A. Cook, C. Eaborn, A.E. Inkes und D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **24** (1970) 529.

- [9] C. Eaborn, D.A.R. Happer und K.D. Safa, *J. Organomet. Chem.*, **191** (1980) 355.
- [10] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, *Chem. Ber.*, **114** (1981) 2087, 3505, 3518.
- [11] N. Wiberg, in N. Auner und J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry II*, VCH, Weinheim, 1995, S. 367.
- [12] A.G. Brook und M.A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.*, **39** (1996) 71.
- [13] P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 2268 und dort zit. Lit.
- [14] N. Wiberg und G. Wagner, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 1455.
- [15] M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und M. Streichen, *J. Organomet. Chem.*, **141** (1977) 9.
- [16] N. Wiberg und K. Schurz, *J. Organomet. Chem.*, **341** (1988) 145.
- [17] R.J. Wroczynski, L.D. Iroff und K. Mislow, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 4236.
- [18] C. Eaborn, P.B. Hitchcock und P.D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.*, **269** (1984) 235.