

Auf dem Weg zu einem stabilen Germaethen >Ge=C< , II¹: Erzeugung, Reaktivität und thermische Stabilisierung des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)^2$

Nils Wiberg^{*}, Hae-Sook Hwang-Park

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

Eingegangen den 14. November 1995

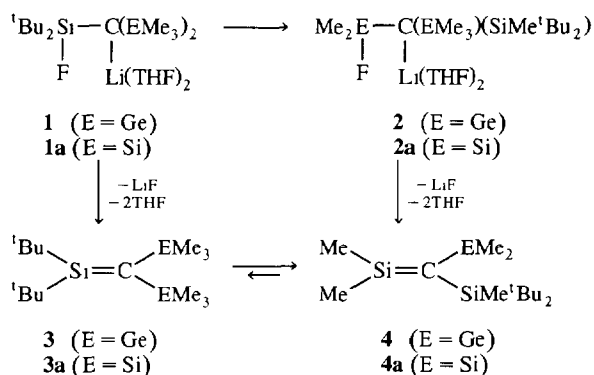
Abstract

Thermolysis of ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{GeMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$ (**1**) at 100°C in benzene and the presence of propene, butadiene, 2,3-dimethylbutadiene or isobutene leads to ene reaction products and/or [4 + 2] cycloadducts of the germaethene $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (**4**). The formation of these trapping products proves the intermediate existence of **4**. Over and above that, it indicates that the equilibrium ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{GeMe}_3)_2$ (**3**) \rightleftharpoons **4** lies at the side of **4**. Thermolysis of **1** at 100°C in benzene without traps leads to many substances. Among others, in the first thermolysis step isobutene is formed by a retroene reaction.

Keywords: Silicon; Bulky ligands; Silaethane; Diels-Alder reaction; Ene reaction; X-ray structure

1. Einleitung

Das Lithiumorganyl **1a** lagert sich im Lösungsmittel Et_2O beim Erwärmen auf 100°C gemäß Schema 1 zunächst rasch in das (bei tieferen Temperaturen isolierbare) Lithiumorganyl **2a** um, welches dann seinerseits unter Eliminierung von LiF zum Silaethen **4a** weiterreagiert [2]. Allerdings erfolgt die Bildung der ungesättigten Siliciumverbindung nur im Zuge ihrer thermischen Zersetzung. Doch ließ sich die intermediäre Existenz von **4a** durch Abfangen des Silaethens mit geeigneten Reaktanden beweisen [2]. Andererseits wandelt sich das in Et_2O gelöste Lithiumorganyl **1a** in Anwesenheit von Me_3SiCl bereits bei Raumtemperatur in das Silaethen **4a** um, welches – nach Abschleppen von koordinativ an **4a** gebundenem Tetrahydrofuran (THF) mit Benzol – in Substanz isoliert und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte [3]. Als möglicher Bildungsmechanismus bietet sich in letzterem Falle sowohl ein Weg über das Lithiumorganyl **2a** als auch ein Weg über das Silaethen **3a** an (vgl. Schema 1). Wie wir in diesem Zusammenhang



Schema 1. Erzeugung des Germa- bzw. Silaethens $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{EMe}_3)-(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (THF = Tetrahydrofuran).

feststellten [4], liegt das Gleichgewicht $\mathbf{3a} \rightleftharpoons \mathbf{4a}$ praktisch vollständig auf der Seite von **4a**. Durch Reaktion mit geeigneten Edukten (z.B. Ph_2CO) kann **3a** jedoch aus dem Gleichgewicht $\mathbf{3a} \rightleftharpoons \mathbf{4a}$ herausgefangen werden [4].

Die Synthese von **4a** regte dazu an, ein "stabiles" Germaethen **4** auf entsprechenden Wegen zu erzeugen (vgl. Schema 1), wobei zunächst noch die Frage offenstand, ob analog der Umwandlung von **3a** in **4a** auch eine Umlagerung des Silaethens **3** in das Germaethen **4** erfolgen würde trotz des damit verbundenen Übergangs

^{*} Corresponding author

¹ Ref. [1].

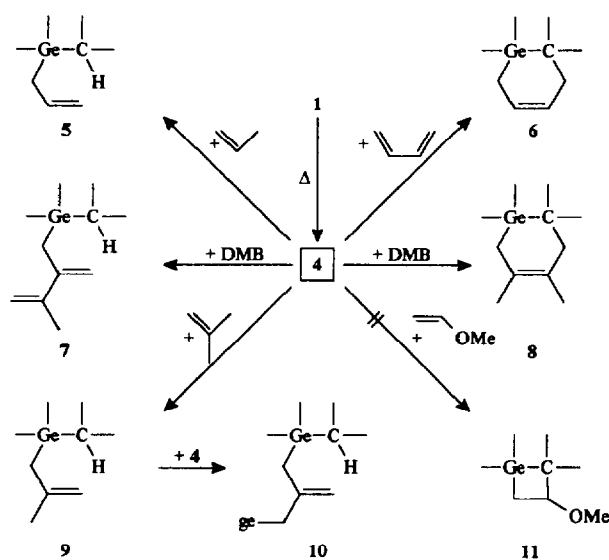
² Herrn Professor Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet.

einer thermodynamisch stabileren SiC- in eine instabilere GeC-Doppelbindung [5,6]. Wie aus Nachfolgendem hervorgeht, führt die Thermolyse der von uns zunächst dargestellten und röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindung **1** [7] in Et₂O tatsächlich zur erwünschten ungesättigten Germaniumverbindung **4**.

2. Erzeugung, Nachweis und Reaktivität des Germaethens **4**

Erwärmt man das Lithiumorganyl **1** in Benzol und Anwesenheit von Propen, Butadien, 2,3-Dimethylbutadien (DMB) oder Isobuten auf 100°C, so bilden sich neben anderen, weiter unten spezifizierten Thermolyseprodukten von **1** die im Schema 2 aufgeführten Verbindungen **5**, **6**, **7** + **8**, oder **9** + **10** in unterschiedlicher Ausbeute (**9** entsteht nur bei deutlichem Isobutenüberschuß).

Für die intermediäre Existenz des Germaethens **4** im Zuge der Bildung der Produkte **5**–**10** spricht nicht nur der Sachverhalt, daß die betreffenden Substanzen als En-Reaktionsprodukte (**5**, **7**, **9**, **10**) und [4 + 2]-Cycloaddukte (**6**, **8**) von **4** mit den eingesetzten "Fängern" gedeutet werden können, sondern auch der Befund, daß das nicht isolierbare, aber als Reaktionszwischenstufe eindeutig nachgewiesene Germaethen Me₂Ge=C(SiMe₃)₂ nach unseren Ergebnissen [8] mit Propen, Butadien, DMB oder Isobuten zu analogen Folgeprodukten abreagiert (**5**–**10** mit den Ge- bzw. C-Substituenten Me/Me bzw. SiMe₃/SiMe₃). Auch



Schema 2. Reaktivität des aus geeigneten Quellen erzeugten Germaethens Me₂Ge=C(SiMe₃)₂ (**4**) (die Ge-Substituenten Me/Me und C-Substituenten GeMe₃/SiMe^tBu₂ sind der Übersichtlichkeit halber nur durch Striche angedeutet; DMB = 2,3-Dimethylbutadien CH₂=CMe-CMe=CH₂; ge = (^tBu₂MeSi)-(Me₃Ge)CH=GeMe₂).

bildet das isolierbare, mit **4** elektronisch und sterisch verwandte Silaethen **4a** mit den betreffenden Reaktanden Abfangprodukte, die den Verbindungen **5**–**10** entsprechen (Me₂Si anstelle von Me₂Ge) [2,9]. Ferner entstehen das En- und Diels-Alder Addukt **7** und **8** unabhängig von der Quelle für **4** (**1** oder entsprechende Verbindung **1** mit TMEDA anstelle von **2** THF) in gleichem Ausbeuteverhältnis [10]. Schließlich weisen Propen und Methylvinylether hinsichtlich **4** eine ähnliche Abstufung ihrer relativen Reaktivität auf, wie hinsichtlich Me₂Ge=C(SiMe₃)₂ [8]; CH₂=CHMe verhält sich wesentlich abfangfreudiger als CH₂=CHOMe. Als Folge hiervon ist der Anteil der neben den Fängerprodukten zusätzlich gebildeten Verbindungen [(Me₂Ge=C(SiMe₃)₂-Dimere bei der Thermolyse von Me₂Ge(OPh)-CLi(SiMe₃)₂ bzw. weiter unten spezifizierte Produkte bei der Thermolyse von **1**] in ersterem Falle (CH₂=CHMe) groß [8], in letzterem (CH₂=CHOMe) klein (tatsächlich ließ sich keine Bildung von **11** nachweisen; s. unten).

Reaktanden des Germaethens **4**, die sich wie Methanol, Aceton, Benzaldehyd bereits mit **1** umsetzen [7], führen naturgemäß nicht zur Bildung von **4**-Abfangprodukten. Einen Sonderfall bietet hier Butadien, welches sowohl als Fänger für **4** wirkt (Bildung von **6**) als auch direkt mit **1** reagiert: **1** + CH₂=CH-CH=CH₂ → ^tBu₂SiF-C(GeMe₃)₂-R (**12**) mit R = CH₂-CH=CH-CH₂Li(THF)_n. Thermolysiert man **1** und Butadien im Molverhältnis 1:3 bei 100°C in Benzol, so entstehen **6** und **12** im Molverhältnis von ca. 10:1. In gewissem Sinne wirkt auch Methylvinylether sowohl hinsichtlich **1** wie **4** als Reaktand, indem **1** den Ether zunächst deprotoniert (CH₂=CH-OMe + **1** → CH₂=CLi-OMe + **13**), worauf **4** durch Insertion in die CLi-Bindung von gebildetem CH₂=CLi-OMe abgefangen wird (vgl. Exp. Teil).

3. Thermische Zersetzung des Germaethens **4**

Das Silaethen **4a** zersetzt sich in Lösung (bei Raumtemperatur langsam, bei 100°C rasch) zu einer Reihe von Produkten, über die an anderer Stelle berichtet werden soll [12]. Analoges trifft offensichtlich für das Germaethen **4** zu. Schleppt man nämlich THF aus **1** dadurch ab, daß man auf die Verbindung C₆H₆ kondensiert sowie wieder abkondensiert und diese Operation im Laufe von Tagen vielfach wiederholt, so erhält man ein Gemisch aus Verbindungen, die zum Teil den Produkten der thermischen Zersetzung von **4a** entsprechen [12] und demgemäß auf **4** als Zwischenstufe weisen.

Beim Erhitzen von **1** auf 100°C in Et₂O bilden sich zum Teil ebenfalls ähnliche Verbindungen wie im Falle der Thermolyse von **1a** bei gleicher Temperatur [2,12]. Allerdings erfolgt die Umwandlung **1** → **2** – wenn überhaupt – viel langsamer als die einleitend besproch-

NMR Bildung von **5** und **13**, ferner von "Thermolyseprodukten". Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 1 ml MeOH, erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase (Thermolyseprodukte von **1** nicht bestimmt): Retentionszeiten 13.3 min (20% **13**, Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [7]), 17.7 min (80% **5**). – (Di-tert-butylmethylsilyl)(dimethyl-2-propenylgermyl)(trimethylgermyl)methan (**7**), farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.352$ (s; GeMe_3), 0.150 (s; SiMe), 0.392/0.352 (s/s; GeMe_2), –0.193 (s; Ge_2SiCH), 1.02 (s; Si^iBu_2), 1.78/1.87 (m/m; GeCH_2), 4.85/4.98 (d/d; $J_{\text{trans}} = 3.31$ Hz; $J_{\text{cis}} = \text{klein}$; $=\text{CH}_2$), 5.79 (m; $-\text{CH}=\text{)$; (CDCl_3): $\delta = 0.313$ (s; GeMe_3), 0.106 (s; SiMe), 0.294/0.327 (s/s; GeMe_2), –0.241 (s; Ge_2SiCH), 0.970 (s; Si^iBu_2), 1.73/1.83 (m/m; GeCH_2), 4.75/4.89 (d/d; $J_{\text{trans}} = 3.31$ Hz; $J_{\text{cis}} = \text{klein}$; $=\text{CH}_2$), 5.77 (m; $-\text{CH}=\text{)$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; iTMS): $\delta = -2.38$ (SiMe), –2.86 (CH), 2.25/3.26 (GeMe_2), 5.57 (GeMe_3), 20.18/20.33 (2CMe_3), 29.55/29.79 (2CMe_3), 28.29 (GeCH_2), 136.2 ($-\text{CH}=\text{)$, 112.5 ($=\text{CH}_2$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 14.45$ (Si^iBu_2). – MS: m/z 417 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

5.2. Thermolyse von **1** in Anwesenheit von Isobuten

Man erhitzt 0.219 g (0.391 mmol) **1** und 0.775 mmol Isobuten in 0.5 ml C_6D_6 im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 16 h auf 100°C . Laut $^1\text{H-NMR}$ Bildung von **9**, **10** und **13**, ferner von "Thermolyseprodukten". Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 1 ml MeOH erfolgte die Trennung durch HPLC mit $\text{MeOH}/^i\text{BuOMe}$ als mobiler Phase [75/25 (Start) \rightarrow 50/50 (nach 30 min); Gradient, konkav, Kurve 6; **13** kommt mit der Front; bezüglich der "Thermolyseprodukte" (10%) s. unten]: Retentionszeiten u.a. 7.56 min (17% **9**), 16.29 min (73% **10**). – Di-tert-butylmethylsilyl[*dimethyl(2-methyl-2-propenyl)germyl*](trimethylgermyl)-methan (**9**), farbloses Öl, Sdp. $80^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$ – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -0.195$ (s; Ge_2SiCH), 0.169 (s; SiMe), 0.373 (s; SiMe₃), 0.411/0.441 (s/s; GeMe_2), 1.03 (s; Si^iBu_2), 1.69 (m; CCH_3), 1.89 (m; SiCH_2), 4.63–4.76 (m; $=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -1.93$ (SiMe), –1.93 (CH), 3.28/4.14 (GeMe_2), 5.83 (GeMe_3), 20.33/20.43 (2CMe_3), 29.81/29.98 (2CMe_3), 32.50 (GeCH_2), 144.3 ($=\text{C}/<$), 109.3 ($=\text{CH}_2$), 25.21 ($=\text{CCH}_3$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 14.74$ (Si^iBu_2). – $\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{Ge}_2\text{Si}$ (445.8): Ber. C 51.19, H 9.94; gef. C 50.03, H 9.85. – MS: m/z 431 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$). – (2-Methylen-1,3-propandiyl)bis{(di-

tert-butylmethylsilyl)(trimethylgermyl)methyl}dimethylgerman} (**10**), farbloser Feststoff. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -0.100$ (s; CH), 0.202 (s; SiMe), 0.406 (s; GeMe_3), 0.496/0.550 (s/s; GeMe_2), 1.05 (s; Si^iBu_2), 1.93 (m; GeCH_2), 4.62 (m; $=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -1.73$ (q; SiMe), –1.88 (d; CH), 3.46/4.39/4.48 (breit/q/q; 2GeMe_2), 6.04 (q; 2GeMe_3), 20.38/20.55 (s/s; 2CMe_3), 29.87/30.11 (q/q; 2CMe_3), 33.10 (t; GeCH_2), 146.6 (s; $=\text{C}<$), 106.6 (t; $=\text{CH}_2$). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 14.82$ (Si^iBu_2). – IR(Nujol): 1687 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$).

5.3. Thermolyse von **1** in Anwesenheit von Butadien

Man erhitzt 0.069 g (0.124 mmol) **1** und 0.3 mmol Butadien in 0.5 ml C_6D_6 im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 1 d auf 100°C . Laut $^1\text{H-NMR}$ Bildung von **6**, **12** und **13**, ferner von "Thermolyseprodukten". Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 1 ml MeOH erfolgte die Trennung durch HPLC mit $\text{MeOH}/^i\text{BuOMe} = 85/15$ als mobiler Phase (**13** kommt mit der Front; bezüglich der "Thermolyseprodukte" (15%) s. unten): Retentionszeiten u.a. 9.19 min (8% **12**), 13.5 min (77% **6**). – 6-(Di-tert-butylmethylsilyl)-1,1-dimethyl-6-(trimethylgermyl)-1-germa-3-cyclohexen (**6**), farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.169$ (s; SiMe), 0.414 (s; GeMe_3), 0.433/0.441 (s/s; GeMe_2), 1.07/1.11 (s/s; Si^iBu_2), 1.33/1.39 (m/m; GeCH_2), 2.63/2.69 (m/m; CCH_2), 5.79 (m; $\text{CH}=\text{CH}$); (CDCl_3 , iTMS): $\delta = 0.109$ (s; SiMe), 0.319 (s; GeMe_2), 0.412/0.433 (s/s; GeMe_2), 1.04/1.06 (s/s; Si^iBu_2), 1.25–1.39 (m; GeCH_2), 2.62/2.67 (m/m; CCH_2), 5.77 (m; $\text{CH}=\text{CH}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 4.64/6.34$ (GeMe_2), 11.62 (Ge_2SiC), 6.42 (GeMe_3), –3.02 (SiMe), 22.1/22.9 (2CMe_3), 31.5/31.8 (2CMe_3), 19.43 (GeCH_2), 129.8/130.4 ($\text{GeCH}_2 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2\text{C}$), 30.25 (CCH_2). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 16.05$ (Si^iBu_2). – $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{Ge}_2\text{Si}$ (443.8): Ber. C 51.43, H 9.54; gef. C 52.86, H 9.76. – MS: m/z 429 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$). – 1-(Di-tert-butylfluorsilyl)-1,1-bis-(trimethylgermyl)-3-penten (**12**, protoniert), farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.324$ (s; 2GeMe_3), 1.06 (s; Si^iBu_2), 2.08 (m; $\text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}_3$), 5.47 (m; $\text{CH}=\text{CH}$); (CDCl_3): $\delta = 0.288$ (d; $J = 0.73$ Hz; 2GeMe_3), 0.965 (s; Si^iBu_2), 2.03 (m; $\text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}_3$), 5.38/5.37 (m/m; $\text{CH}=\text{CH}$).

5.4. Thermolyse von **1** in Anwesenheit von DMB

Man erhitzt 0.166 g (0.296 mmol) **1** und 0.88 mmol DMB in 0.5 ml C_6D_6 im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 1 d auf 100°C . Laut $^1\text{H-NMR}$ Bildung von **7**, **8** und **13**, ferner von "Thermolyseprodukten".

Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 1 ml MeOH erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH/^tBuOMe = 90/10 als mobiler Phase (**13** kommt mit der Front; bezüglich der "Thermolyseprodukte" s. unten): Retentionszeiten u.a. 14.97 min (43% **7**), 17.70 min (57% **8**); das Molverhältnis **13** zu **7** + **8** beträgt 1:4 (vgl. Reaktion von **1** mit Propen).

– 1-(Di-tert-butylmethylsilyl)-2,2-dimethyl-4,5-dimethylen-1-(trimethylgermyl)-2-germahexan (**7**), farbloses Öl. – ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.390 (s; GeMe₃), 0.398/0.431 (s/s; GeMe₂), 0.180 (s; SiMe), –0.141 (s; CH), 1.03/1.04 (s/s; Si^tBu₂), 1.86 (m; CCH₃), 2.18 (m; GeCH₂), 4.91/5.08 (m/m; =CH₂); (CDCl₃): δ = 0.316 (s; GeMe₃), 0.237/0.270 (s/s; GeMe₂), 0.106 (s; SiMe), –0.241 (s; CH), 0.959/0.973 (s/s; Si^tBu₂), 1.88 (s; CCH₃), 2.04 (m; GeCH₂), 4.75/4.97 (m/m; =CH₂). – ¹³C-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 3.21/4.12 (q/q; GeMe₂), –1.36 (d; CH), 5.91 (q; GeMe₃), –1.87 (q; SiMe), 20.32/20.46 (s/s; 2CMe₃), 29.80/30.00 (q/q; 2CMe₃), 28.19 (t; GeCH₂), 144.0/146.8 (s/s; 2=C/<), 111.1/113.9 (t/t; 2=CH₂), 21.22 (CCH₃). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 14.62 (Si^tBu₂). – C₂₁H₄₆Ge₂Si (471.8): Ber. C 53.46, H 9.83; gef. C 54.69, H 10.09. – MS: m/z 457 (M⁺–CH₃). – 6-(Di-tert-butylmethylsilyl)-1,1,3,4-tetramethyl-6-(trimethylgermyl)-1-sila-3-cyclohexan (**8**), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.384 (s; GeMe₃), 0.447 (s; GeMe₂), 0.188 (s; SiMe), 1.11/1.14 (s/s; Si^tBu₂), 1.21 (m; GeCH₂), 2.72 (m; CCH₂), 1.67 (m; 2CCH₃); (CDCl₃, iTMS): δ = 0.256 (s; GeMe₃), 0.384/0.412 (s/s; GeMe₂), 0.109 (s; SiMe), 1.06/1.07 (s/s; Si^tBu₂), 1.28 (m; GeCH₂), 2.65 (m; CCH₂), 1.65 (m; 2CCH₃). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 4.52/5.73 (GeMe₂), 6.37 (GeMe₃), –3.49 (SiMe), 22.78/23.57 (2CMe₃), 31.58/32.25 (2CMe₃), 11.96 (Ge₂SiC), 26.28 (GeCH₂), 22.34/23.19 (2CCH₃), 38.69 (CCH₂), 126.7/129.0 (C=C). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 15.41 (Si^tBu₂). – C₂₁H₄₆Ge₂Si (471.8): Ber. C 53.46, H 9.83; gef. C 54.97, H 10.17. – MS: m/z 471 (M⁺ – 1).

5.5. Thermolyse von **1** in Anwesenheit von Methylvinylether

Man erhitzt 0.279 g (0.498 mmol) **1** und 0.96 mmol Methylvinylether in 0.5 ml C₆D₆ im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 72 h auf 100°C. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, Lösen des Rückstands in 0.5 ml MeOH/0.5 ml ^tBuOMe erfolgte eine Vortrennung durch HPLC [mobile Phase MeOH/^tBuOMe 65/35 (Start) → 50/50 (nach 7 min) → 65/35 (nach 25 min; Gradient, konkav, Kurven 7 bzw. 9] in

eine Fraktion aus Produkten mit einer von **1** abgeleiteten Moleküleinheit (Retentionszeit 5.19 min, Anteil 67%) und einer Fraktion aus Produkten mit zwei und drei von **1** abgeleiteten Moleküleinheiten (Retentionszeiten 5.39, 8.61, 10.61, 11.41 min; vgl. hierzu weiter unten; Anteil 33%). Die weitere Trennung der in 1 ml MeOH gelösten ersten Fraktion erfolgte dann durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 12.4 min (Fraktionsanteil 88%; **13**), 17.7 min (Fraktionsanteil 12%; Verbindung **18** mit der denkbaren Konstitution CH₂=C(OMe)–GeMe₂–CH(GeMe₃) (SiMe^tBu₂)). – (Di-tert-butylmethylsilyl)(dimethyl-1-methoxyvinylgermyl)(trimethylgermyl)methan (**18**), farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 0.215 (s; SiMe), 0.411 (s; GeMe₃), 0.526/0.580 (s/s; GeMe₂), 1.06/1.07 (s/s; Si^tBu₂), 3.21 (s; OMe), 4.28/4.48 (d/d; J = 2.2/2.4 Hz; =CH₂); (CDCl₃): δ = 0.087 (s; SiMe), 0.289 (s; GeMe₃), 0.390/0.442 (s/s; GeMe₂), 0.974/0.975 (s/s; Si^tBu₂), 3.47 (s; OMe), 4.15/4.48 (d/d; J = 2.2/2.2 Hz; =CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = –2.83 (CH), 0.18 (SiMe), 2.65/4.33 (GeMe₂) 5.11 (GeMe₃), 20.26/20.28 (2CMe₃), 29.64/29.75 (2CMe₃), 54.19 (OMe), 175.4 (=C<), 90.31 (=CH₂). Für den Strukturvorschlag **18** spricht die gute Übereinstimmung der gefundenen ¹³C-NMR-Signallagen für =C/< und =CH₂ (175.4; 90.31) des Vinylsystems mit Lagen, die sich über Substituenteninkremente berechnen (170; 92; vgl. Lit. [16]).

5.6. Thermolyse von **1** bei Raumtemperatur

Man kondensiert im Hochvakuum das Benzol einer in einem Kolben A befindlichen Lösung von 0.56 g (0.10 mmol) **1** in 25 ml Benzol in einen auf –78°C gekühlten Kolben B, der 10 mmol reines ⁿBuLi als THF-Fänger enthält. Nach Kühlung von A auf –78°C und Erwärmen von B auf Raumtemperatur wird das Benzol wieder nach A zurückkondensiert. Man wiederholt den beschriebenen Vorgang 50mal. Laut ¹H-NMR enthält die Lösung dann noch rund 5% ^tBu₂SiF–Cl(GeMe₃)₂·THF (**1** verliert bereits nach einigen Umkondensationsvorgängen die Hälfte seines koordinativ gebundenen Tetrahydrofurans) und zudem 15% **13** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [7]) sowie 80% "Thermolyseprodukte" (s. unten). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rests in Pentan, Abtrennen unlöslicher Anteile, Abziehen des Pentans und Aufnahme des Rückstands in 1 ml ^tBuOMe erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH/^tBuOMe als mobiler Phase [75/25 (Start) → 50/50 (nach 30 min) → 75/25 (nach 40 min); Gradient, konkav, Kurven 6 und 7; **13** kommt mit der Front]; Retentionszeiten 6.0 min (nicht identifiziert), 7.7 min (nicht identifiziert), 11.7 min (**16**; s.u.), 13.1 min (**19**; nicht identifiziert; vgl. Lit. [12]), 14.2 min (nicht identifiziert), 16.8 min (**10**; Iden-

tifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe; s. oben), 22.3 min (nicht identifiziert), 25.0 min [Hauptanteil; er besteht – laut Nachtrennung in $\text{CH}_3\text{CN}/^t\text{BuOMe} = 60/40$ als mobiler Phase – aus drei Verbindungen (nicht identifiziert) die – laut Retentionszeit – wie die vorausgehende und nachfolgende Fraktion aus drei von **1** abgeleiteten Moleküleinheiten bestehen], 32.7 min (nicht identifiziert). – Die NMR-Spektren der ‘‘Thermolyseprodukte’’ **16** und **19** sind zur Hälfte fast identisch mit jenen des eindeutig identifizierten ‘‘Thermolyseprodukts’’ **10**, was auf verwandte Strukturen deutet. Im ^1H - und ^{13}C -NMR treten zwei CH-Signale auf; auch erscheinen im ^{29}Si -NMR neben den $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ -Signalen im Bereich $\delta = 13\text{--}16$ ppm weitere Signale in einem anderen Bereich. Dies spricht dafür, daß an den Isobutendiyl-Rest unterschiedliche Gruppen, und zwar ein Germyl- und ein Silylrest gebunden sind. Schließlich weisen verbreiterte oder aufgespaltene NMR-Signale auf das Vorliegen von Diastereomeren, d.h. auf die Anwesenheit von mindestens zwei chiralen Zentren. Die weiter oben wiedergegebene Struktur für **16** stellt eine mögliche, mit den NMR-Spektren vereinbare Verbindungskonstitution dar (wesentlich für die Strukturzuordnung sind hier auch die ^{19}F -Kopplungskonstanten und die ^1H -NMR-Signallagen und deren Flächenverhältnisse; vgl. hierzu auch ‘‘Thermolyseprodukte’’ von **4a** [12]). – *6-Tert-butyl-1-(di-tert-butylmethylsilyl)-6-fluor-2,2-dimethyl-4-methylen-1,6,6-tris(trimethylgermyl)-2-germa-6-sila-heptan (16)*. – ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.319/0.403/0.414$ (s/s/s; 3GeMe_3), $0.515/0.578$ (s/s; GeMe_2), 0.221 (s; SiMe), $-0.100/-0.040$ (s/d; $^3J_{\text{HF}} = 3.2$ Hz; CH/CH), $1.06/1.07$ (s/s; $\text{Si}^t\text{Bu}_2/\text{Si}^t\text{Bu}$), $2.17/1.81$ (s/d; $^3J_{\text{HF}} = 8.6$ Hz; $\text{GeCH}_2/\text{SiCH}_2$), $4.27/4.82$ (d/d; $=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 3.33/4.40 + 3.38/4.46$ (GeMe_2 , 2 Diastereomere); $0.68 + 0.67$ (d + d; $^2J = 14.2 + 11.4$ Hz; Ge_2CH , 2 Diastereomere), $-1.91 + -2.08$ (GeSiCH ; 2 Diastereomere), $5.93 + 3.52$ (GeMe_3 , 2 Diastereomere), $3.02/2.98 + 3.02/2.98$ (d/d + d/d; 4J ca. 1.4 Hz; 2GeMe_3 , 2 Diastereomere), -1.80 (breit; SiMe; 2 Diastereomere), $20.32/27.03 + 20.48/30.03$ (^tBu ; 2 Diastereomere), $20.29/29.83$ (d/d; $^3J = 2.03/2J = 15.6$ Hz, SiF ^tBu), $27.76 + 28.26$ (d + d; $^2J = 15.6 + 15.8$ Hz; SiCH_2 ; 2 Diastereomere), $33.02 + 32.87$ (GeCH_2 , 2 Diastereomere), $144.5 + 144.9$ ($>/\text{C}=\text{}$; 2 Diastereomere), 108.9 ($=\text{CH}_2$). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 14.85 + 14.90$ (s + s; Si^tBu_2 ; 2 Diastereomere im Molverhältnis ca. 3:2), $28.40 + 28.38$ (d + d; $^1J_{\text{SiF}} = 300.3 + 302.7$ Hz; SiF ^tBu ; 2 Diastereomere im Molverhältnis ca. 3:2). – ^{19}F -NMR (C_6D_6 , eCFCl $_3$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = -127.4$ (SiF ^tBu).

5.7. Thermolyse von **1** bei 100°C

Man erhitzt in einem evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr eine Lösung von 0.114 g (0.203 mmol)

1 in 1 ml Et_2O 20 h auf 100°C (A) bzw. in 1 ml C_6D_6 100 h auf 60°C (B). Laut ^1H -NMR vollständige Thermolyse von **1**; es haben sich im Falle A 33% **13**, 33% **15** und 34% ‘‘Thermolyseprodukte’’, im Falle B ca. 25% **13**, 5% **14** und 70% ‘‘Thermolyseprodukte’’ gebildet (Identifizierung von **13**, **14**, **15** durch Vergleich mit authentischen Proben [7]). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum trennt man durch Zugabe von 3 ml MeOH die methanollöslichen Verbindungen **13** und **15** vom unlöslichen Rest ab (weitere Trennung von **13** und **15** durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase; Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben [7]). Die Trennung des ungelösten Rückstands (‘‘Thermolyseprodukte’’) erfolgte durch HPLC mit MeOH/ $^t\text{BuOMe}$ als mobiler Phase in analoger Weise wie die Trennung der durch Thermolyse von **1** bei Raumtemperatur erhaltenen Produkte (s. oben). Sie führt zu entsprechenden Verbindungsfractionen (s. oben; Hauptprodukt: **16**).

Dank

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

Literatur und Bemerkungen

- [1] 105. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. Zugleich 47. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 104. (46.) Mitteilung; Lit. [4].
- [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 und dort zit. Lit.
- [4] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, H.-W. Lerner und S. Dick, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 471.
- [5] Die Dissoziationsenergie von Disilen bzw. Digermen $\text{H}_2\text{E}=\text{EH}_2$ in 2 Moleküle Singulett-Silylen bzw. -Germolen: EH_2 beträgt nach ab-initio Berechnungen 270 bzw. 155 kJ mol^{-1} (π -Bindungsenergieanteile 110 bzw. 100 kJ mol^{-1}) [6].
- [6] R.S. Grev, *Adv. Organomet. Chem.*, **33** (1991) 125 und dort zit. Lit.
- [7] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, P. Mikulcik und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **511** (1996) 239.
- [8] N. Wiberg und Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 2966, 2980.
- [9] Zur Reaktion von **4a** mit DMB vgl. H.-S. Hwang-Park, *Doktorarbeit*, Universität München, 1991, S. 22.
- [10] Die Ausbeuten an En- und Diels-Alder-Produkten aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. **4a** bzw. **4** und DMB, verhalten sich wie $1:3$ [11] bzw. $1:6$ [8] bzw. $2:3$ [9] bzw. $2:3$ [Exp. Teil]. Die Ausbeutezunahme des [4+2]-Cycloaddukts läßt sich auf *elektronische Effekte* (Abnahme der Doppelbindungspolarität beim Übergang vom Sila- zum Germaethen [6] und damit Erschwerung der En-Reaktion) zurückführen. Die Ausbeuteminderung des [4+2]-Cycloaddukts aus ungesättigter Si- bzw. Ge-Verbindung und DMB beim

- Übergang von $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zu $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{EMe}_3)-(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ beruht andererseits wohl auf *sterischen Effekten* (Zunahme der räumlichen Abschirmung des ungesättigten C-Atoms und damit Erschwerung der Diels–Alder-Reaktion).
- [11] N. Wiberg, S. Wagner und G. Fischer, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1981.
- [12] N. Wiberg, H.-W. Lerner und H.-S. Hwang-Park, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [13] Die Ausbeute an **13** ist in Benzol als Thermolysemedium bei 100°C geringer als in Et_2O , in Anwesenheit des Protonenspenders $\text{CH}_2=\text{CHOMe}$ besonders hoch. Die Thermolyse von **1** in Diethylether bei Raumtemperatur führt nicht zu **13**. Die Eigendeprotonierung von **1** könnte auf dem Wege über $\text{LiCH}_2\text{CMe}_2-\text{Si}^t\text{BuF}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2$ und $\text{LiCMe}_2\text{CH}_2-\text{Si}^t\text{BuF}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2$ zu $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CH}_2-\text{Si}^t\text{BuF}-\text{CH}(\text{GeMe}_3)_2 + \text{LiH}$ führen (vgl. Zerfall von LiCMe_3 in $\text{CH}_2=\text{CMe}_2 + \text{LiH}$ sowie Thermolyseprodukt **16**).
- [14] **14** und **15** entstehen bei Raumtemperatur (Abschleppen von THF aus **1**) nicht.
- [15] N. Wiberg und M. Link, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 1231, 1241.
- [16] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1984, S. 268.