

## UNGESÄTTIGTE SILICIUM- UND GERMANIUMVERBINDUNGEN

### XVI \*. STABILISIERUNG DES LABILEN SILAETHENS $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ DURCH ADDUKTBILDUNG MIT DONOREN. REAKTIVITÄT VON $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{NMe}_3$

NILS WIBERG\* und HUBERT KÖPF

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Juni 1986)

#### Summary

Silaethene  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (1), unstable at  $-100^\circ\text{C}$  with regard to dimerization, forms an adduct  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{NMe}_3$  (3) with trimethyl amine, metastable at  $0^\circ\text{C}$ . It decomposes thermally to give 1 and  $\text{NMe}_3$  and can, therefore, serve as a source of 1. With 1 as an intermediate, the adduct 3 reacts with butadiene, cyclopentadiene, 2,3-dimethylbutadiene,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ,  $^t\text{BuN}_3$ , isobutene or acetone giving either cycloadducts or ene reaction products. Adduct 3 reacts with ROH ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$ ) to yield insertion products, probably by way of a proton adduct of 3, but not via 1. Other donors (D) of which  $\text{NMe}_3$  is an example form adducts  $1 \cdot \text{D}$ , producing a new class of silicon compounds. As the Lewis basicity of D, relative to 1, decreases ( $\text{F}^- > \text{NMe}_3 > \text{NEt}_3 > \text{Br}^- > \text{THF}$ ), the resistance to decomposition of the adducts  $1 \cdot \text{D}$  to the dimer of 1 and D also decreases.

#### Zusammenfassung

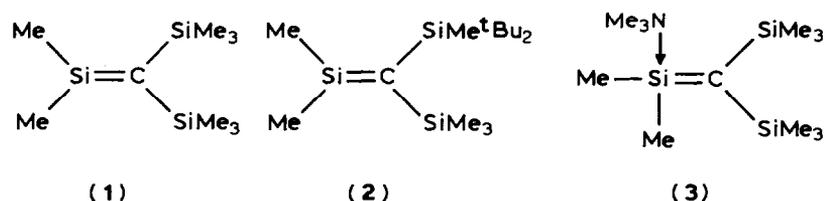
Das bei  $-100^\circ\text{C}$  rasch dimerisierende Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (1) bildet mit Trimethylamin ein bis  $0^\circ\text{C}$  metastabiles Addukt  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{NMe}_3$  (3), welches thermisch wieder in 1 und  $\text{NMe}_3$  zerfallen kann und somit eine Quelle für 1 darstellt. Auf dem Wege über 1 bildet 3 mit Butadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ,  $^t\text{BuN}_3$ , Isobuten oder Aceton Cycloaddukte bzw. En-Reaktionsprodukte. Nicht über freies 1, sondern wohl über ein Protonenaddukt von 3 reagiert 3 mit ROH ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$ ) zu Insertionsprodukten. Entsprechend  $\text{NMe}_3$  addiert 1 andere Donoren D unter Bildung von Addukten  $1 \cdot \text{D}$ , einer neuen Klasse von Siliciumverbindungen. Die Lewis-Basizität von D bezüglich

\* Zugleich LXVIII. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. XV. (LXVII.) Mitteilung: N. Wiberg und Ch.-K. Kim, Chem. Ber., 119 (1986) Heft 10.

1 sinkt in der Reihe  $F^- > NMe_3 > NEt_3 > Br^- > THF$ . In gleicher Reihenfolge nimmt die Tendenz der Addukte  $1 \cdot D$  zum Zerfall in das Dimere von 1 und D zu.

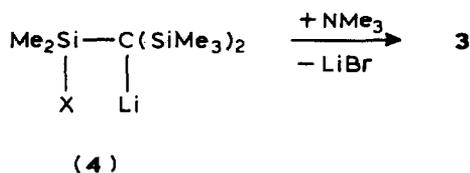
## Einleitung

Wie wir kürzlich zeigen konnten [1], verwandelt sich das labile, selbst bei  $-100^\circ C$  sehr rasch dimerisierende Silaethen 1 [2] nach Ersatz von zwei Methyl- durch sperrigere tertiäre Butylgruppen in ein bei Raumtemperatur metastabiles Silaethen (2). Nunmehr wurde gefunden, dass sich das ungesättigte System 1 auch durch Addition von Trimethylamin "stabilisieren" lässt (Bildung von 3):



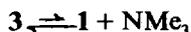
## Darstellung und Eigenschaften des Trimethylamin-Addukts 3

Das farblose, kristalline, in organischen Medien wie Diethylether, Benzol, Pentan gut lösliche Addukt 3 (Fp.  $50-55^\circ C$ , Zers.) entsteht durch Zersetzung der Silaethenquelle 4 [2] in Diethylether bei  $-78^\circ C$  ( $X = Br$ ) oder  $-10^\circ C$  ( $X = F$ ) in Anwesenheit von  $NMe_3$ :



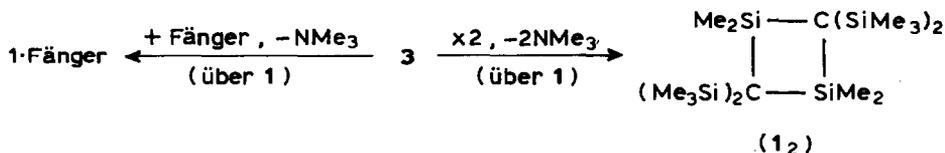
Das Addukt 3, für dessen wiedergegebene Struktur NMR-Spektren und die röntgenstrukturanalytisch gesicherte Konstitution des Tetrahydrofuran-Addukts des stabilen Silaethens 2 [3] sprechen, hydrolysiert leicht unter Bildung von 5 (Schema 1) und wird von Sauerstoff angegriffen; es ist unterhalb  $0^\circ C$  metastabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur nur sehr langsam (in Wochen) unter Abspaltung von  $NMe_3$  in das Dimere  $1_2$  des Silaethens 1 (siehe unten).

3 vermag sich in Umkehrung seiner Bildung aus 1 und  $NMe_3$  thermisch gemäss



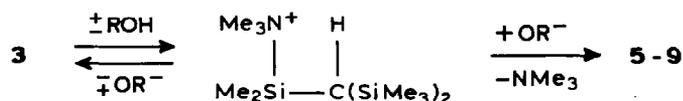
in die Adduktpartner aufzuspalten. Z.B. sublimiert 3 – laut Verbindungsmassenspektrum der Gasphase – unter Dissoziation in 1 und  $NMe_3$ . Auch erfolgt die thermische Zersetzung von 3 in das Dimere  $1_2$  sowie  $NMe_3$  auf dem Wege über freies 1, wie u.a. aus der stark thermolysehemmenden Wirkung von überschüssigem  $NMe_3$  folgt. Darüberhinaus verlaufen die zu Produkten  $1 \cdot$  Fänger führenden

Umsetzungen von **3** mit Fängern für **1** in der Regel auf dem Wege über freies **1**:



Im Zuge einer dissoziativen Substitution von  $\text{NMe}_3$  bilden sich etwa gemäss Schema 1 mit Butadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien, *N*-Trimethylsilylbenzophenonimin sowie *t*-Butylazid die Cycloaddukte **10**, **11**, **12**, **16**, **17** sowie **18** und mit 2,3-Dimethylbutadien, Isobuten sowie Aceton die En-Reaktionsprodukte **13**, **14**, **15** sowie **19**. Dementsprechend führen Konkurrenzabfangversuche unabhängig davon, ob **3** oder eine andere Quelle für **1** (vgl. [2,4]) verwendet wird, zu übereinstimmenden Produktausbeuten. Z.B. reagiert ein äquimolares Gemisch von Isobuten und Butadien bzw. von Cyclopentadien und Butadien mit **3** und anderen **1**-Quellen jeweils zu **14** und **10** im Molverhältnis 7/3 bzw. zu **11** und **10** im Molverhältnis 14/5; auch setzt sich Dimethylbutadien mit **1** und anderen **1**-Quellen zu **12** und **13** jeweils im Molverhältnis 4/1 und mit *N*-Trimethylsilylbenzophenonimin zu **16** und **17** jeweils im Molverhältnis 3/2 um (Solvens:  $\text{Et}_2\text{O}$ ).

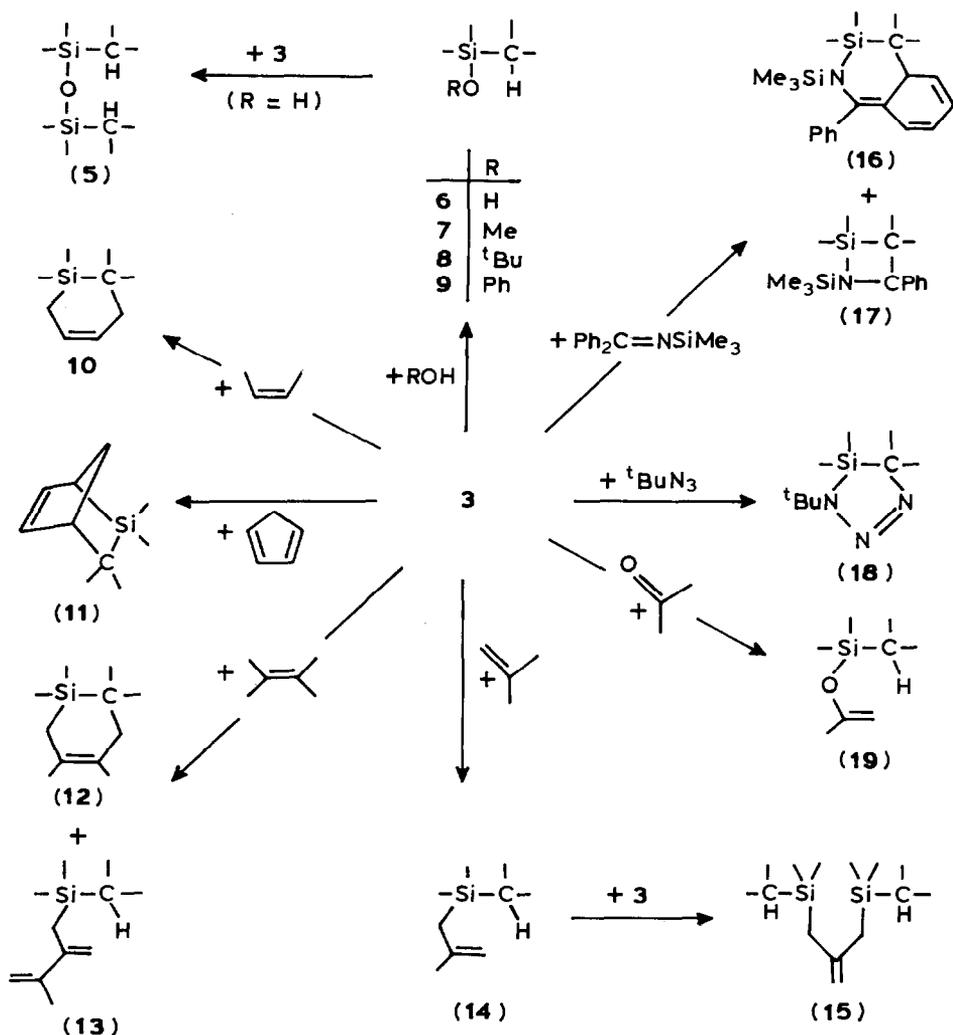
Letzteres gilt offensichtlich nicht für Umsetzungen von **3** mit Wasser und Alkoholen (z.B. Bildung der Produkte **5-9**, Schema 1). Z.B. reagiert ein äquimolares Gemisch von Methanol und *t*-Butanol bzw. Phenol mit **1** (erzeugt aus **17** in  $\text{Et}_2\text{O}$  [4]) zu **7** und **8** bzw. **9** im Molverhältnis 100/33 bzw. 100/1 [5], während sich die gleichen Gemische mit **3** zu **7** und **8** bzw. **9** im Molverhältnis 100/11 bzw. 100/12 umsetzen. Dies entspricht einer, auf Methanol bezogenen, Reaktivitätsminderung des weniger sauren *t*-Butanols bzw. Reaktivitätssteigerung des saureren Phenols. Die gebildeten, als Insertionsprodukte klassifizierbaren Verbindungen **5-9** entstehen demzufolge nicht im Zuge einer Dissoziation von **3** in **1** und  $\text{NMe}_3$  über das freie Silaethen **1**, welches nach bisherigen Ergebnissen [5] wie folgt mit ROH reagiert:  $\mathbf{1} + \text{ROH} \rightleftharpoons \mathbf{1} \cdot \text{ROH} \rightarrow \mathbf{5-9}$ . Als einleitender Reaktionsschritt der Umsetzung von ROH mit **3** erscheint aufgrund der beobachteten ROH-Reaktivitäten ein Protonenübergang von ROH nach **3** möglich:



Weniger wahrscheinlich ist eine assoziative Substitution von  $\text{NMe}_3$  in **3** durch ROH als erster Reaktionsschritt:  $\mathbf{3} + \text{ROH} \rightleftharpoons \text{NMe}_3 + \mathbf{1} \cdot \text{ROH} (\rightarrow \mathbf{5-9})$ , und zwar wegen des vergleichsweise raschen Ablaufs der Gesamtreaktion (**3** reagiert mit ROH wesentlich rascher als etwa mit 2,3-Dimethylbutadien) bei einer sehr ungünstigen Gleichgewichtslage des ROH/ $\text{NMe}_3$ -Austauschs (s.unten).

### Darstellung und Eigenschaften anderer Addukte von **1** mit Donoren

In analoger Weise wie Trimethylamin addiert **1** andere Donoren D. Zunehmende (abnehmende) Lewis-Basizität des Donors bezüglich **1** verschiebt naturgemäss das Gleichgewicht  $\mathbf{1} + \text{D} \rightleftharpoons \mathbf{1} \cdot \text{D}$  zunehmend nach rechts (links), was eine Erhöhung (Erniedrigung) der Stabilität des Addukts  $\mathbf{1} \cdot \text{D}$  zur Folge haben muss. So ist etwa

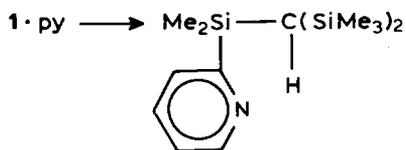


SCHEMA 1. Reaktionen von 3 (alle Reaktionen verlaufen unter Abspaltung von  $\text{NMe}_3$ ; die Me- und  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen an Si und C wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

das Addukt von 1 mit Fluorid  $\text{F}^-$  sehr stabil (Zerfall erst bei erhöhter Temperatur), während das Addukt mit Triethylamin  $\text{NEt}_3$  bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  zerfällt. Noch instabiler als letzterer Komplex ist das Addukt von 1 mit Tetrahydrofuran (THF): bei der Zersetzung der Silaethenquelle 4 in Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  in Anwesenheit von THF lässt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nur die Bildung des 1-Dimeren 1<sub>2</sub> nachweisen\*. Die Lewis-Basizität der Donoren bezüglich 1 nimmt also in der Reihe  $\text{F}^- > \text{NMe}_3 > \text{NEt}_3 > \text{THF}$  ab.

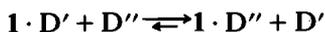
\* Wie aus der Isolierbarkeit eines THF-Addukts des stabilen Silaethens 2 folgt [3], liegt das Gleichgewicht  $1 + \text{THF} \rightleftharpoons 1 \cdot \text{THF}$  auf der Adduktseite, doch ist die Gleichgewichtskonzentration an freiem Silaethen bei  $-78^\circ\text{C}$  bereits so hoch, dass die Dimerisierung von 1, eine bimolekulare Reaktion, rasch erfolgt.

Verfügt der Donor über reaktive Funktionen, so können beim Zerfall von  $1 \cdot D$  statt des 1-Dimeren  $1_2$  andere Folgeprodukte entstehen, und die Adduktstabilität wird dann nicht mehr ausschliesslich durch die Lewis-Basizität der Donoren bestimmt. Z.B. zersetzt sich das intensiv rote Addukt  $1 \cdot \text{py}$  von  $1$  mit der – verglichen mit  $\text{NMe}_3$  – stärkeren Lewis-Base Pyridin  $\text{py}$  bereits unterhalb  $0^\circ\text{C}$  in das Insertionsprodukt  $20$  des Silaethens  $1$  in eine CH-Bindung von Pyridin:



20

Ausser über Stabilitäten lassen sich die relativen Lewis-Basizitäten von Donoren bezüglich  $1$  auch durch Verdrängungsreaktionen ermitteln: der stärkere Donor  $D''$  substituiert den schwächeren Donor  $D'$ :



Wie gefunden wurde, lässt sich in  $1 \cdot \text{Br}^-$  das Bromid wirkungsvoll durch Triethylamin, Trimethylamin und Pyridin aber nicht durch THF ersetzen. Eine Verdrängung von Trimethylamin in  $1 \cdot \text{NMe}_3$  (3) durch Triethylamin erfolgt nicht. Fluorid wird in  $1 \cdot \text{F}^-$  durch Trimethylamin teilweise substituiert, das Gleichgewicht  $1 \cdot \text{F}^- + \text{NMe}_3 \rightarrow 1 \cdot \text{NMe}_3 + \text{F}^-$  liegt jedoch auf der linken Seite. Demnach ergibt sich aus den Verdrängungsreaktionen die gleiche Reihenfolge von Lewis-Basizitäten der Donoren bezüglich  $1$  wie aus den Thermolysereaktionen von  $1 \cdot D$ :  $\text{F}^- > \text{NMe}_3 > \text{NEt}_3 > \text{Br}^- > \text{THF}$ .

Diethylether ist offenbar ein schwächerer Silaethen-Donor als THF, wie daraus folgt, dass von  $2$  zwar ein THF- aber kein  $\text{Et}_2\text{O}$ -Addukt isolierbar ist. Ähnlich schwache Donoren wie  $\text{Et}_2\text{O}$  sind naturgemäss Wasser und Alkohole  $\text{ROH}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{tBu}, \text{Ph}$ ), weshalb das weiter oben angesprochene Gleichgewicht  $1 \cdot \text{NMe}_3 + \text{ROH} \rightleftharpoons 1 \cdot \text{ROH} + \text{NMe}_3$  wohl weitgehend auf der linken Seite liegt.

### Schlussbetrachtung

Die Fähigkeit ungesättigter Siliciumverbindungen ("Silene") wie  $1$ , selbst schwache Lewis-Basen (z.B. THF [3]) unter Bildung von Donoraddukten ("Silenaten"), einer neuen Verbindungsklasse der Siliciumchemie, zu addieren, weist auf eine vergleichsweise hohe Lewis-Acidität ungesättigter Siliciumatome hin. Da Silene durch Donoraddition stabilisiert und gespeichert werden (s.oben), stellt die Silenatbildung eine Möglichkeit zur "Isolierung" instabiler Silene dar. Allerdings wandeln sich Silenate mit kleinen Substituenten an den Doppelbindungsatomen (z.B. Fluorid-Addukt von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ ) in unerwünschter Weise ohne Zwischenbildung von freiem Silen im Zuge assoziativer Austauschreaktionen in Dimere der zugrundeliegenden Silene um. Ausreichend sperrige Donoren dürften aber auch Silene mit kleinen Substituenten in dissoziativ zerfallende Silenate überführen.

## Experimentelles

NMR-Spektren: JEOL FX 90Q (Angaben in  $\delta$  gegen TMS intern ( $^1\text{H}$ ) oder extern ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ )). Massenspektren: Varian CH 7.

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden präpariert: **4** [2].

### Darstellung und Thermolyse von $1 \cdot \text{NMe}_3$ (**3**)

**Darstellung von 3.** Zu 2.0 mmol **4** ( $\text{X} = \text{Br}, \text{F}$ ) in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  (gewonnen aus 2.0 mmol  $\text{Me}_2\text{SiXCBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 2.0 mmol BuLi in Hexan bei  $-90^\circ\text{C}$  [2]) werden bei  $-196^\circ\text{C}$  4.0 mmol  $\text{NMe}_3$  kondensiert. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur bei gleichzeitigem Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rückstands in 20 ml Pentan, Abfiltrieren des Niederschlags (LiBr) und Abkondensieren des Pentans im Hochvakuum verbleibt das Trimethylamin-Addukt  $1 \cdot \text{NMe}_3$  (**3**) in ca. 95% Ausbeute. Farbloser Festkörper. Schmp.  $50-55^\circ\text{C}$ , Zers.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ): 0.027 (s, 2SiMe<sub>3</sub>), 0.357 (s, SiMe<sub>2</sub>), 2.518 (s, NMe<sub>3</sub>). (Pentan): 0.049 (s, 2SiMe<sub>3</sub>), 0.370 (s, SiMe<sub>2</sub>), 2.300 (s, NMe<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$ ): 3.057 (s, SiMe<sub>2</sub>), 7.902 (s, 2SiMe<sub>3</sub>), 48.26 (s, NMe<sub>3</sub>), 56.45 (s, =C $\backslash$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$ ):  $-2.810$  (s, 2SiMe<sub>3</sub>), 36.88 (s,  $\text{Si}=\text{C}$ ). MS (70 eV);  $m/z$  216 (33%,  $1^+$ ), 201 (31%,  $1^+ - \text{Me}$ ), 73 (100%, SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 59 (13%, NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>). Darüberhinaus erscheinen Massenpeaks des aus **3** durch Hydrolyse in Spuren gebildeten Produkts **5** bei 435 ( $5^+ - \text{Me}$ ), 217 ( $\text{Me}_2\text{Si} - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2^+$ ), 129 ( $\text{Me}_2\text{Si} - \text{CHSiMe}_2^+$ ). Die Intensitäten letzterer Peaks nehmen im Laufe der Messung ab. Zur weiteren Charakterisierung von **3** vgl. Umsetzungen weiter unten.

**Anmerkungen.** (i) Die Bildung von **3** aus **4** und  $\text{NMe}_3$  erfolgt wesentlich rascher als die Zersetzung von **4** in das Dimere von **1** und LiX (z.B. 40%iger Zerfall von **4** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) bei  $-78^\circ\text{C}$  nach 30 Min in Abwesenheit von  $\text{NMe}_3$  [2], 100%ige Bildung von **3** bei  $-78^\circ\text{C}$  nach 30 Min in Anwesenheit von  $\text{NMe}_3$ ; praktisch noch kein Zerfall von **4** ( $\text{X} = \text{F}$ ) bei  $-10^\circ\text{C}$  in Abwesenheit von  $\text{NMe}_3$  [2], Bildung von **3** bei  $-10^\circ\text{C}$  in Anwesenheit von  $\text{NMe}_3$ ). (ii) In Anwesenheit eines grossen (20fachen) Überschusses an  $\text{NMe}_3$  bildet sich aus **4** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (gewonnen durch Reaktion von  $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}/\text{NMe}_3$  mit BuLi bei  $-90^\circ\text{C}$  [2]) statt **3** ausschliesslich  $1_2$ . (iii) Beim Versetzen einer Lösung des Fluorid-Adduktes  $1 \cdot \text{F}^-$  (Kation =  $\text{Li}(12\text{-Krone-4})_n^+$ ; siehe unten) in  $\text{Et}_2\text{O}$  mit überschüssigem  $\text{NMe}_3$  bildet sich gemäss  $1 \cdot \text{F}^- + \text{NMe}_3 \rightarrow 1 \cdot \text{NMe}_3 + \text{F}^-$  das Amin-Addukt  $1 \cdot \text{NMe}_3$ . Das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite.

**Thermolyse von 3.** Beim Stehenlassen einer 0.5 M Lösung von **3** in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur bildet sich langsam – nach höherer als der 1. Reaktionsordnung – unter Abspaltung von  $\text{NMe}_3$   $1_2$  [2] (laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt der Umsatz nach 3 h 4%, nach 60 h 23%, nach 121 h 30%, nach 3 Wochen nahezu 100%). Beim Erwärmen einer 0.5 M Lösung von **3** in  $\text{NMe}_3$  (abgeschlossenes Gefäss) auf  $120^\circ\text{C}$  bildet sich langsam – nach 1. Reaktionsordnung ( $k$  ca.  $4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  $\tau_{1/2}$  ca. 4.3 h) –  $1_2$  [2].

### Darstellung und Thermolyse von $1 \cdot \text{NEt}_3$

Zu 1.3 mmol **4** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  (gewonnen aus 1.3 mmol (0.498 g)  $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 1.3 mmol BuLi in Hexan bei  $-90^\circ\text{C}$ )

tropft man bei  $-100^{\circ}\text{C}$  2.6 mmol  $\text{NEt}_3$  in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Es bildet sich ein farbloser Niederschlag ( $\text{LiBr}$ ). Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung bei  $-80^{\circ}\text{C}$  hat sich das Dimere  $\mathbf{1}_2$  von  $\mathbf{1}$  in 60% sowie das Triethylamin-Addukt  $\mathbf{1} \cdot \text{NEt}_3$  in 40% gebildet ( $\delta$  0.005 (s,  $2\text{SiMe}_3$ ), 0.333 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), verdeckt ( $\text{NEt}_3$ )). Der Anteil an  $\mathbf{1}_2$  in der Reaktionslösung erhöht sich bei  $-78^{\circ}\text{C}$  langsam auf Kosten von  $\mathbf{1} \cdot \text{NEt}_3$  (Zerfallshalbwertszeit von  $\mathbf{1} \cdot \text{NEt}_3$  bei  $-50^{\circ}\text{C} < 10$  min). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung nur noch  $\mathbf{1}_2$ .

*Anmerkungen.* (i) Beim Erwärmen der Reaktionslösung in Anwesenheit von 2,3-Dimethylbutadien bilden sich  $\mathbf{12}$  und  $\mathbf{13}$  (s.unten) im Molverhältnis 4/1. (ii) Das Addukt  $\mathbf{1} \cdot \text{NEt}_3$  entsteht nicht durch Einwirkung von  $\text{NEt}_3$  auf  $\mathbf{3}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$ .

#### *Darstellung und Thermolyse von $\mathbf{1} \cdot \text{py}$ [6]*

Zu 3.1 mmol  $\mathbf{4}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ) in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  (gewonnen aus 3.1 mmol (1.18 g)  $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 3.1 mmol  $\text{BuLi}$  in Hexan bei  $-90^{\circ}\text{C}$ ) tropft man bei  $-100^{\circ}\text{C}$  6.2 mmol Pyridin ( $\text{py}$ ) in 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Die Lösung wird augenblicklich intensiv rot, und es bildet sich ein farbloser Niederschlag ( $\text{LiBr}$ ). Laut Reaktion mit  $\text{MeOH}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (Entfärbung der Lösung, quantitative Bildung von  $\mathbf{7}$  (s.unten)) ist das Pyridin-Addukt  $\mathbf{1} \cdot \text{py}$  quantitativ entstanden. Nach Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur entfärbt sich die Lösung im Laufe von 2 h vollständig. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum liefert die fraktionierende Destillation bei  $80^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum farbloses, flüssiges  $\mathbf{20}$  in ca. 90% Ausbeute.

Elementaranalyse: Gef.: C, 56.44; H, 9.72; N, 4.97.  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NSi}_3$  (295.7) ber.: C, 56.87; H, 9.89; N, 4.84%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $-0.048$  (s, CH),  $0.029$  (s,  $2\text{SiMe}_3$ ),  $0.384$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ). ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $-0.110$  (s, CH),  $0.090$  (s,  $2\text{SiMe}_3$ ),  $0.452$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ),  $6.674$  (m, CH=). ( $\text{CCl}_4$ ):  $-0.085$  (s, CH),  $0.063$  (s,  $2\text{SiMe}_3$ ),  $0.412$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ),  $6.710$  (m, CH=). MS (70eV):  $m/z$  295 (74%,  $\mathbf{20}^+$ ). 294 (33%,  $\mathbf{20}^+ - \text{H}$ ), 280 (100%,  $\mathbf{20}^+ - \text{Me}$ ), 264 (7%), 222 (7%), 192 (8%), 73 (17%,  $\text{SiMe}_3^+$ ).

#### *Darstellung und Thermolyse von $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$*

*Darstellung von  $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$ .* Zu 2.1 mmol  $\mathbf{4}$  ( $\text{X} = \text{F}$ ) in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  (gewonnen aus 2.1 mmol (0.65 g)  $\text{Me}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und 2.1 mmol  $\text{BuLi}$  in Hexan bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ; Abziehen aller flüchtigen Anteile vom Reaktionsgemisch im Hochvakuum bei  $-10^{\circ}\text{C}$ ; Wiederaufnahme des Rückstandes in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) gibt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  2.3 mmol 12-Krone-4 in 3 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Es bildet sich ein farbloser Niederschlag des in  $\text{Et}_2\text{O}$  nur mässig löslichen Fluorid-Addukts  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_n]^+ [\mathbf{1} \cdot \text{F}]^-$ , der abfiltriert wird.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $0.087$  (d,  $J$  0.5 Hz,  $2\text{SiMe}_3$ ),  $0.177$  (d,  $J$  7.6 Hz,  $\text{SiMe}_2$ ),  $3.7$  (s, 12-Krone-4).

*Anmerkungen.* (i) Für die Bildung des Fluoridaddukts spricht, dass sich nach Zugabe von  $\text{MeOH}$  zur etherischen Lösung von  $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$  (Kation:  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_n]^+$ ) quantitativ  $\mathbf{7}$  (s. unten) bildet. Auch konnte das entsprechende Addukt von  $\text{F}^-$  an  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$  (Kation:  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]^+$  röntgenstrukturanalytisch gesichert werden [3]). (ii) Im Zuge der beschriebenen Darstellung von  $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$  bildet sich unter Umständen das Butylierungsprodukt  $\text{Me}_2\text{SiFCBu}(\text{SiMe}_3)_2$  von  $\mathbf{4}$  und  $\text{BuBr}$  sowie das Hydrolyseprodukt  $\mathbf{5}$  von  $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$ .

*Thermolyse von  $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$ .* Das Fluorid-Addukt  $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$  (Kation:  $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_n]^+$ ) zersetzt sich bei Raumtemperatur und darüber nicht. Es ist damit wesentlich stabiler als die Verbindung  $\mathbf{4}$  ( $\text{X} = \text{F}$ ), die bereits bei Raumtemperatur zerfällt [2].

### Einwirkung von THF auf 4

Nach Zugabe von 3 ml Tetrahydrofuran (THF) zu 1 mmol 4 ( $X = \text{Br}$ ) in 12 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  lässt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kein Tetrahydrofuran-Addukt  $1 \cdot \text{THF}$  nachweisen, sondern lediglich die Bildung von  $1_2$ .

*Anmerkungen.* (i) Für die Möglichkeit der intermediären Bildung eines – rasch zerfallenden und deshalb  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachweisbaren – THF-Addukts spricht die Isolierbarkeit eines (röntgenstrukturanalytisch gesicherten) Addukts von THF an  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$  [3]. (ii) Der Zerfall von 4 ( $X = \text{Br}$ ) in  $1_2$  erfolgt in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  – wie bei intermediärer Bildung von 1 zu erwarten – nach 1. Reaktionsordnung [2]. In THF beobachtet man demgegenüber Zerfall nach höherer Reaktionsordnung [2]. Für die zwischenzeitliche Existenz von 1 auch in letzterem Falle spricht die Bildung eines Abfangproduktes von 1 als Folge der Zersetzung von THF-gelöstem 4 ( $X = \text{Br}$ ) in Anwesenheit von  $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  (bzgl. der Umsetzung von Aziden mit 1 vgl. [5]).

### Umsetzungen von 3 mit ROH ( $R = \text{H}, \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$ )

*Bildung von 5 und 6.* Lässt man eine etherische Lösung von 3 bei Raumtemperatur einige Stunden in Berührung mit feuchter Luft, so bildet sich quantitativ die Verbindung 5, die durch fraktionierende Destillation des Reaktionsgemisches bei  $140^\circ\text{C}$  im Hochvakuum als farbloses Öl erhalten wird.

Elementaranalyse: Gef.: C, 46.85; H, 11.05.  $\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{OSi}_6$  (451.1) ber.: C, 47.93; H, 11.17%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $-0.400$  (s, CH),  $0.150$  (s,  $4\text{SiMe}_3$ ),  $0.242$  (s,  $2\text{SiMe}_2$ ). ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $-0.446$  (s, CH),  $0.197$  (s,  $4\text{SiMe}_3$ ),  $0.286$  (s,  $2\text{SiMe}_2$ ).

Versetzt man 4 mmol 3 mit 20 ml THF/10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , so bildet sich eine Verbindung, bei der es sich wohl um 6 handelt. Isolierung durch fraktionierende Destillation bei  $60^\circ\text{C}$  im Hochvakuum.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $-0.600$  (s, CH),  $0.128$  (s,  $2\text{SiMe}_3$ ),  $0.190$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ). ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $-0.422$  (s, CH),  $0.170$  (s,  $2\text{SiMe}_3$ ,  $\text{SiMe}_2$ ). IR (Film):  $3508\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{OH})$ ). MS (70 eV):  $m/z = 219$  ( $6^+ - \text{Me}$ ),  $204$  ( $6^+ - 2\text{Me}$ ),  $73$  ( $\text{SiMe}_3^+$ ),  $75$  ( $\text{SiMe}_2\text{OH}^+$ ).

*Bildung von 7–9.* Eine Lösung von 0.40 mmol 3 in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei Raumtemperatur mit 1.00 mmol MeOH,  $^t\text{BuOH}$  bzw. PhOH versetzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum quantitative Bildung von 7, 8 bzw. 9. Man zieht alle bei Raumtemperatur im Ölvakuum flüchtigen Anteile ab und erhält durch fraktionierende Destillation der Rückstände bei  $40^\circ\text{C}$  7, bei  $60^\circ\text{C}$  8 bzw. bei  $90^\circ\text{C}$  9 (ca. 90% Ausbeute). Bezüglich der Charakterisierung von 7 und 9 vgl. [7]. 8: Elementaranalyse: Gef.: C, 52.98; H, 10.63.  $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{OSi}_3$  (290.7) ber.: C, 53.71; H, 11.79%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $-0.698$  (s, CH),  $0.140$  (s,  $2\text{SiMe}_3$ ),  $0.254$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ), verd. ( $^t\text{Bu}$ ). (Pentan):  $-0.550$  (s, CH),  $0.142$  (s,  $2\text{SiMe}_3$ ),  $0.250$  (s,  $\text{SiMe}_2$ ), verd. ( $^t\text{Bu}$ ).

*Konkurrenzabfangversuche.* Zu 0.3 mmol 3 in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei Raumtemperatur eine Mischung von 0.9 mmol MeOH/20  $\times$  0.9 mmol PhOH in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bzw. eine Mischung von 0.9 mmol MeOH/10  $\times$  0.9 mmol  $^t\text{BuOH}$  in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bilden sich in ersterem Falle 31% 7 und 69% 9 (relative Reaktivität = 31 zu 69/20 = ca. 9/1) in letzterem Falle 45% 7 und 55% 8 (relative Reaktivität = 45 zu 55/10 = ca. 8/1).

*Anmerkungen.* (i) Die Umsetzungen von Alkoholen mit Amin-Addukten von 1 verlaufen selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  sehr rasch, wie etwa aus dem augenblicklichen Verschwinden der Farbe nach Zugabe von MeOH zu einer etherischen, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von rotem 1·py hervorgeht. (ii) Aus den Ausbeuten der durch

Thermolyse der 1-Quelle **17** [4] in Et<sub>2</sub>O bzw. in NMe<sub>3</sub> bei 100°C in Anwesenheit von MeOH/<sup>1</sup>BuOH gebildeten Addukte **7** und **8** berechnen sich folgende relative Reaktivitäten: 3/1 (Et<sub>2</sub>O) bzw. 10/1 (NMe<sub>3</sub>).

*Umsetzungen von 3 mit Butadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien und Isobuten*

**Bildung von 10–15.** Man kondensiert oder gibt zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von 2.0 mmol **3** in 10 ml Et<sub>2</sub>O 10 mmol Butadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien bzw. Isobuten und erwärmt die Reaktionsgemische auf Raumtemperatur. Laut <sup>1</sup>H-NMR quantitative Bildung von **10**, **11**, **12** + **13** (Molverhältnis 4/1) bzw. **14**. Charakterisierung von **10–14** durch Vergleich mit authentischen Proben [2,4,8].

Nach Erwärmen von 2.0 mmol **3** und 2.0 mmol Isobuten in 10 ml Et<sub>2</sub>O bei –196°C auf Raumtemperatur enthält die Reaktionslösung – laut <sup>1</sup>H-NMR – 7% **12** [2], 45% **14** [4] und 48% **15**. Man zieht alle bei Raumtemperatur im Hochvakuum flüchtigen Anteile ab. Die fraktionierende Destillation liefert bei 90°C/Hochvak. 0.8 mmol (40%) **15**. Farblose, ölige Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): –0.650 (s, CH), 0.136 (s, 4SiMe<sub>3</sub>), 0.125 (s, 2SiMe<sub>2</sub>), verdeckt (2CH<sub>2</sub>Si), 4.400 (br, 2CH<sub>2</sub>=). (CCl<sub>4</sub>): –0.690 (s, 2CH), 0.119 (s, 4SiMe<sub>3</sub>), 0.141 (s, 2SiMe<sub>2</sub>), 2.133 (br, 2CH<sub>2</sub>Si), 4.317 (br, 2CH<sub>2</sub>=). MS (70 eV): *m/z* = 488 (2%, **15**<sup>+</sup>), 473 (8%, **15**<sup>+</sup> – Me), 415 (10%, **15**<sup>+</sup> – SiMe<sub>3</sub>), 257 (12%), 217 (85%, Me<sub>2</sub>Si – CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>), 201 (24%), 145 (8%), 130 (11%), 129 (44%), 73 (100%, SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>).

**Konkurrenzversuche.** (i) Zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von 0.4 mmol **3** in 5 ml Et<sub>2</sub>O werden 2.0 mmol Cyclopentadien gegeben und anschließend 2.0 mmol Butadien kondensiert. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur enthält die Lösung – laut <sup>1</sup>H-NMR – 22% **10** und 78% **11**.

(ii) Zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von 0.1 mmol **17** in 0.5 g NMe<sub>3</sub> werden 1.0 mmol Butadien und 1.0 mmol Isobuten kondensiert. Nach 10 h Erwärmen der Reaktionsmischung auf 100°C (abgeschlossenes Rohr) enthält die Lösung – laut <sup>1</sup>H-NMR – 30% **10** und 70% **14** neben Ph<sub>2</sub>C=NSiMe<sub>3</sub> (100%).

**Anmerkung.** Erwärmt man eine auf –78°C gekühlte Lösung von 1.5 mmol **3** und 7.5 mmol 2,3-Dimethylbutadien in 20 ml Et<sub>2</sub>O auf 0°C, so beträgt – laut <sup>1</sup>H-NMR – der Reaktionsumsatz (Bildung von **12**, **13** im Molverhältnis 4/1) nach ca. 10 min 40%.

*Umsetzungen von 3 mit N-Trimethylsilyl-benzophenonimin, t-Butylazid und Aceton*

**Bildung von 16–19.** Man gibt zu einer Lösung von 1.3 mmol **3** in 15 ml Et<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur 2.6 mmol Ph<sub>2</sub>C=NSiMe<sub>3</sub>, <sup>1</sup>BuN<sub>3</sub> bzw. Me<sub>2</sub>C=O in 5 ml Et<sub>2</sub>O. Laut <sup>1</sup>H-NMR quantitative Bildung von **16** + **17** (Molverhältnis 3/2), **18** bzw. **19**. Charakterisierung von **16–19** durch Vergleich mit authentischen Proben [4,9].

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

**Literatur**

- 1 N. Wiberg und G. Wagner, Chem. Ber., 119 (1986) 1467.
- 2 N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, Chem. Ber., 114 (1981) 3505.

- 3 N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 381; N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, 5 (1986) im Druck.
- 4 N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3518.
- 5 N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 141.
- 6 In Zusammenarbeit mit G. Preiner.
- 7 N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2087.
- 8 N. Wiberg, G. Preiner und H. Köpf, *Z. Naturforsch. in Vorbereitung.*
- 9 Doktorarbeit P. Karampatses, Universität München, 1985.