

Dimere der Ethene $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$): Auf welchem Wege entstehen sie aus $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$? Wie sind sie strukturiert?☆

N. Wiberg *, T. Passler, S. Wagner, K. Polborn

Department Chemie der Universität München, Butenandtstrasse 5-13 (Haus D), D-81377 Munich, Germany

Eingegangen am 20 August 1999; akzeptiert am 16 November 1999

Dedicated to Professor Dr Heinrich Vahrenkamp on the occasion of his 60th birthday.

Abstract

Alkali metal organyls or silyls MR (e.g. LiMe, LiⁿBu, LiⁱBu, LiPh, LiCH(SiMe₃)₂, LiC(SiMe₃)₃, NaSiⁱBu₃) convert equimolar amounts of bromomethanes $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ with $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ and electronegative substituents X (e.g. F, Br, OPh) in organic solvents (e.g. pentane, diethyl ether, tetrahydrofuran) (i) by a very fast Br/M exchange into the ‘metalation products’ $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$, which thermolyze under formation of ‘cyclobutanes’ $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$, and (ii) to a lesser extent by X/R exchange into ‘substitution products’ $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$. As shown by trapping experiments, the unsaturated compounds $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ play the role of short-lived intermediates in both reactions. They are formed from $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ by MX elimination and add the present alkalimetal compounds $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{MR}'$ or MR, respectively. The products $\text{Me}_2\text{ER}'-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ with $\text{R}' = \text{C}(\text{EXMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2$, obtained in this way, eliminate MX under formation of the mentioned ‘cyclobutanes’. On the other hand, the compounds $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ convert unreacted $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ under formation of $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$. Relative rates of both the metalation reactions and the salt eliminations are determined. X-ray structure analyses of $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) prove their 1,3-dielementacyclobutane structure with planar four-membered ECEC rings.

Zusammenfassung

Alkalimetallorganyle oder -silyle MR (z.B. LiMe, LiⁿBu, LiⁱBu, LiPh, LiCH(SiMe₃)₂, LiC(SiMe₃)₃, NaSiⁱBu₃) verwandeln äquimolare Mengen von Brommethanen $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ und elektronegativen Substituenten X (z.B. F, Br, OPh) in organischen Lösungsmitteln (z.B. Pentan, Diethylether, Tetrahydrofuran) (i) durch einen sehr raschen Br/M-Austausch in ‘Metallierungsprodukte’ $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$, welche unter Bildung von ‘Cyclobutanen’ $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$ thermolysieren, und (ii) in einem geringeren Ausmaß durch X/R-Austausch in ‘Substitutionsprodukte’ $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$. Wie Abfangversuche gezeigt haben, spielen die ungesättigten Verbindungen $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in beiden Reaktionen die Rolle von kurzlebigen Zwischenstufen. Sie bilden sich aus $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ durch MX-Eliminierung und addieren die anwesenden Alkalimetallverbindungen $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{MR}'$ bzw. MR. Die auf diesem Wege gebildeten Produkte $\text{Me}_2\text{ER}'-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{R}' = \text{C}(\text{EXMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2$ eliminieren MX unter Bildung der erwähnten ‘Cyclobutane’. Andererseits überführen die Verbindungen $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ noch nicht umgesetztes $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Bildung von $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$. Sowohl die relativen Geschwindigkeiten der Metallierungsreaktionen als auch die der Salzeliminierungen wurden bestimmt. Die Röntgenstrukturanalysen von $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) beweisen deren 1,3-Dielementacyclobutanstruktur mit planaren 4-gliedrigen ECEC-Ringen. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Silaethene; Germaethene; Stannaethene; Insertionen; [3 + 2]-Cycloadditionen; Röntgenstrukturanalysen

☆ See Ref. [1].

* Corresponding author. Tel.: +49-89-21807456; fax: +49-89-21807865.

E-mail address: niw@cup.uni-muenchen.de (N. Wiberg)

1. Einleitung

Wie D. Seyferth und J.L. Lefferts im Jahre 1974 fanden [2], reagieren $\text{Me}_2\text{SiCl-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Me}_2\text{GeBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{Me}_2\text{SnCl-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit einer äquimolaren Menge der Lithiumverbindung $\text{LiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in Ether im Zuge des Erwärms des Solvens von -115°C auf Raumtemperatur unter Bildung der 1,3-Disila-, 1,3-Digerma- und 1,3-Distannacyclobutane $[\text{-Me}_2\text{E-C}(\text{SiMe}_3)_2\text{-}]_2$ (E = Si, Ge, Sn). Wir konnten dann in den Folgejahren zeigen, daß letztere ‘Cyclobutane’ ganz allgemein entstehen, wenn man zu den Brommethanen $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (X insbesondere Halogen, OPh) in Pentan, Diethylether oder Tetrahydrofuran bei -78°C Alkalimetallorganyle oder -silyle MR (insbesondere Li^nBu , LiPh , $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$, NaSi^nBu_3) in organischen Medien tropft und anschließend das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt [3–5]. Als reaktive Zwischenstufen konnten wir hierbei das Silaethen (‘Silen’) $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) [3], das Germaethen (‘Germen’) $\text{Me}_2\text{Ge=C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) [4] sowie das Stannaethen (‘Stannen’) $\text{Me}_2\text{Sn=C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) [5] nachweisen.

Und zwar bilden sich nach unseren eingehenden Studien [3–5] im Sinne des Schema 1, Reaktionen (a) und (b), zunächst unter Austausch von Br gegen M sehr rasch, d.h. selbst unterhalb -78°C , die ‘Metallierungsprodukte’ $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$, welche unter MX-Abspaltung — d.h. *thermischer Salzeliminierung* — bei unterschiedlichen, von E, M, X und dem Solvens abhängigen Temperaturen in **1**, **2** oder **3** übergehen. Letztere Intermediate lassen sich in Anwesenheit geeigneter Reaktanden wie Alkalimetallorganylen, Ketonen, Aziden, organischen Dienen und Enen in stabile

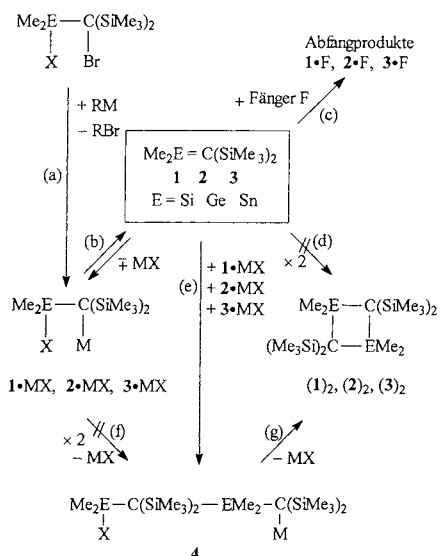
Folgeprodukte (Insertionsprodukte, [2 + 2]-, [3 + 2]-, [4 + 2]-Cycloaddukte, En-Reaktionsprodukte) überführen (Schema 1, Reaktion (c)), während sie in Abwesenheit derartiger ‘chemischer Fänger’ zu den Dimeren (**1**)₂, (**2**)₂ und (**3**)₂ abreagieren.

Die Bildung von (**1**)₂, (**2**)₂ und (**3**)₂ könnte im Sinne des Schema 1 einerseits durch Dimerisierung (d) der gemäß (a, b) gebildeten Verbindungen **1**, **2** und **3**, andererseits aber auch durch Insertion (e) der ungesättigten Verbindungen $\text{Me}_2\text{E=C}(\text{SiMe}_3)_2$ in die MC-Bindungen von $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ erfolgen, wobei sich die Insertionsprodukte $\text{Me}_2\text{EX-C}(\text{SiMe}_3)_2\text{-EMe}_2\text{-C}(\text{SiMe}_3)_2\text{M}$ (**4**) auf dem Wege (g) unter MX-Eliminierung cyclisierten. Da die intermediäre Existenz von **1**, **2** und **3** durch Abfangen der ungesättigten Verbindungen mit reaktiven Fängern wie etwa Aziden eindeutig nachweisbar ist (vgl. [3–5] sowie unten), muß der ebenfalls denkbare, im Schema 1 wiedergegebene Weg (f) und (g) der Bildung von (**1**)₂, (**2**)₂ und (**3**)₂ entgegen früheren Vorstellungen [3] unter allen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

Im Zuge der Dimerisierung der Moleküle **1**, **2** und **3** bleibt die Symmetrie der Molekülorbitale nicht erhalten. Die Reaktion kann demgemäß nach den Regeln von Woodward und Hoffmann [6] nicht als Synchronprozeß ablaufen, sondern sie muß in Stufen erfolgen, z.B. $2 \text{Me}_2\text{E=C}(\text{SiMe}_3)_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{E}^+\text{-C}(\text{SiMe}_3)_2\text{-EMe}_2\text{-C}^-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \rightarrow (\text{1})_2, (\text{2})_2 \text{ oder } (\text{3})_2$. Wie wir nun kürzlich wahrscheinlich machen konnten, führt die thermische Cycloreversion der [4 + 2]-Cycloaddukte aus **1**, **2** und **3** mit Anthracen im Lösungsmittel Benzol über freies Silen, Germen und Stannen direkt zu den Dimeren [7].

Es stellte sich in diesem Zusammenhang nicht nur die Frage nach den Strukturen von (**1**)₂, (**2**)₂ und (**3**)₂, sondern insbesondere auch die Frage nach dem Mechanismus der Bildung von (**1**)₂, (**2**)₂ und (**3**)₂ im Zuge der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$. Tatsächlich sprechen die unten geschilderten Studien dafür, daß sich die Dimeren im Zuge der thermischen Salzeliminierung nicht durch Dimerisierung von $\text{Me}_2\text{E=C}(\text{SiMe}_3)_2$ auf dem Wege (d), sondern hälftig aus $\text{Me}_2\text{E=C}(\text{SiMe}_3)_2$ und hälftig aus $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ auf den Wegen (e) und (g) des Schema 1 bilden.

Berichtet wird nachfolgend über Produkte und Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktionen von $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MR, dann über die Thermolysen der hierbei gewonnenen Verbindungen $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ in An- und Abwesenheit von Fängern für **1**, **2**, **3** (Bildung von ‘Dimeren’ und/oder Abfangprodukten), schließlich über den röntgenstrukturanalytisch geklärten Bau der Dimeren. Eine nachstehende Veröffentlichung [8] beschäftigt sich des weiteren mit der Reaktivität der durch thermische Salzeliminierung intermediär erzeugten ungesättigten Verbindungen $\text{Me}_2\text{E=C}(\text{SiMe}_3)_2$ hinsichtlich Metallorganylen und Aziden.



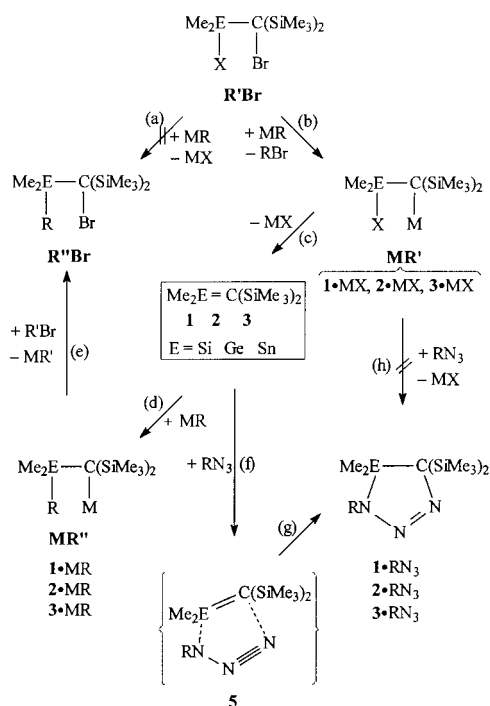
Schema 1. Zur Bildung von (**1**)₂, (**2**)₂, (**3**)₂ aus $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und MR (X z. B. Hal, OPh; MR z.B. Li^nBu , LiPh , $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$, NaSi^nBu_3).

2. Produkte und Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktionen von $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MR

Tropft man zu Lösungen der Brommethane $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = Si, Ge, Sn; X = elektronegativer Rest wie F, Cl, Br, I, OPh, OMe) in Pentan, Diethylether oder Tetrahydrofuran Lösungen mit äquimolaren Mengen an Alkalimetallorganyle MR wie LiMe , Li^nBu , Li^iBu , LiPh , $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$, NaSi^iBu_3 , so entstehen nach unseren Studien einerseits unter *Austausch von Br gegen M* 'Metallierungsprodukte' $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ (Schema 2, Reaktion (b)), die sich — wie oben besprochen — in Cyclobutane (**1**)₂, (**2**)₂, (**3**)₂ umwandeln, andererseits zusätzlich unter *Austausch von X gegen R* 'Substitutionsprodukte' $\text{Me}_2\text{ER-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (Schema 2, Reaktion (a)). Zudem beobachtet man gegebenenfalls einen *Austausch von M* der gemäß Schema 2, Reaktion (b) gebildeten Metallierungsprodukte *gegen R* der zugleich gebildeten Organylbromide RBr, wobei 'Organylierungsprodukte' $\text{Me}_2\text{EX-CR}(\text{SiMe}_3)_2$ entstehen.

2.1. Bildung der Metallierungsprodukte

Die Bildung der Metallierungsprodukte $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ aus $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und MR (vgl. Schema 1, Reaktion (a)) erfolgt in der Regel rascher als die Bildung der Cyclobutane, Substitutions- und Organylierungsprodukte. Nach unseren Studien wird die



Schema 2. Zur Bildung von $\text{Me}_2\text{ER-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{RN}_3$ aus $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und MR in Ab- und Anwesenheit von RN_3 (MR z.B. Li^nBu , LiPh ; X z.B. Br, F; RN_3 z.B. $^i\text{BuN}_3$, Me_3SiN_3 , $^i\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$, $^i\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$, $^i\text{Bu}_3\text{SiN}_3$).

Metallierungsgeschwindigkeit für $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit elektronegativen Substituenten X durch die Art sowohl des Reaktionsmediums als auch des Metallorganyls mitbestimmt (vgl. Tabelle 2): Sie ist in Pentan kleiner, in THF größer als in Et_2O ; auch stellt LiPh ein wirkungsvolleres Metallierungsmittel dar als Li^nBu . Sowohl elektronische als auch sterische Effekte beeinflussen die Metallierungsaktivität von MR, wie aus folgender Reihe aufgefundener Metallierungsgeschwindigkeiten hervorgeht: $\text{LiPh} > \text{Li}^n\text{Bu}$, $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2 > \text{NaSi}^i\text{Bu}_3 > \text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Li}^n\text{Bu} > \text{Li}^i\text{Bu}$ (vgl. Tabelle 2). Einen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Br/M-Austauschs hat auch der Substituent X in $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$. So wird $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ unter vergleichbaren Bedingungen deutlich rascher als $\text{Me}_2\text{SiBu-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ metalliert (vgl. Tabelle 2).

Über die *Strukturen der Metallierungsprodukte* in Substanz bzw. in Lösung liegen bisher keine Ergebnisse vor. Sie dürften aber den bekannten Strukturen von donorhaltigen und -freien Metallorganyle des Typs $^i\text{Bu}_2\text{SiX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ [9], $\text{Me}_2\text{SiX-CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^i\text{Bu}_2)$ [9] und $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ [10] entsprechen. Hiernach sollten Lithiumorganyle $\text{Me}_2\text{EX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF, Et_2O bzw. Pentan die in Schema 3 wiedergegebenen Strukturen **6**, **7** bzw. **8** aufweisen.

2.2. Bildung der Substitutionsprodukte

Der *Mechanismus* des Austauschs von X gegen R besteht nach unseren neueren Ergebnissen (vgl. Abschnitt 3) nicht in einer assoziativ-aktivierten Verdrängung von X^- gegen R^- am Zentrum E der betreffenden Brommethane $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion; vgl. Schema 2, Reaktion (a)), sondern in einem — für Si-, Ge- und Sn-Zentren unüblichen — dissoziativ-aktiviert verlaufenden Ersatz von X^- gegen R^- am Zentrum E der aus $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und MR durch Br/M-Austausch zunächst gebildeten Alkalimetallorganyle $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion; vgl. Schema 2, Reaktionen (b), (c) und (d)). Die Weiterreaktion der auf diese Weise gebildeten Verbindungen $\text{Me}_2\text{ER-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ erfolgt dann im Zuge eines ebenfalls raschen Austauschs von M gegen Br noch unmetallierter Edukte $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$; hierbei bilden sich die weniger basischen Alkalimetallorganyle $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ neben den Substitutionsprodukten $\text{Me}_2\text{ER-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. Schema 2, Reaktion (e)). Allerdings unterbleibt letztere Umwandlung im Falle von Addukten $\text{Me}_2\text{ER-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ mit sperrigen Resten R wie z.B. ^iBu (vgl. Tabelle 2). Es sei auch angemerkt, daß Li^iBu in Et_2O ausschließlich unter Addition von LiH (gebildet nach $\text{Li}^i\text{Bu} \rightarrow \text{LiH} + \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$), in Pentan unter Addition von Li^iBu an die SiC-Doppelbindung reagiert. Mit **2** setzt sich Li^iBu in Et_2O hauptsächlich unter Li^iBu -Addition um [4].

Das *Ausmaß* der Substitutionsreaktion hängt naturgemäß von den Geschwindigkeiten der Bildung und des Zerfalls der Metallierungsprodukte $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie von der Geschwindigkeit der MR-Addition an **1**, **2**, **3** ab [8]: Geringe Mengen an Substitutionsprodukt entstehen bei rascher Metallierung und/oder langsamer Reaktion von **1**, **2**, **3** (aus $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$) mit MR und umgekehrt. Demgemäß führt etwa die Einwirkung von LiPh (sehr gutes Metallierungsmittel, mittelmäßiger Fänger [8]) auf $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O bei -78°C zu keinem Substitutionsprodukt, während die Einwirkung von Li^nBu bzw. Li^iBu (gutes bzw. schlechtes Metallierungsmittel; guter bzw. sehr schlechter Fänger [8]) auf $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in Pentan bei -78°C ausschließlich (Li^nBu) bzw. teilweise (Li^iBu) Substitutionsprodukte liefert (vgl. Tabelle 2).

Die im Hinblick auf die Synthese von $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ aus $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und MR unerwünschte Nebenreaktion der Bildung von $\text{Me}_2\text{ER-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ läßt sich nach unseren Studien mehr oder weniger unterdrücken (i) durch Arbeiten bei niedrigen Umsetzungstemperaturen und kleinen Reaktandenkonzentrationen, (ii) durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel (THF besser als Et_2O und Et_2O besser als Pentan), (iii) durch Einsatz geeigneter Vorstufen der Bildung von $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ (X = F, I besser als Br, Cl) und — wie erwähnt — (iv) durch Nutzung geeigneter, rasch unter Br/M-Austausch (LiPh besser als Li^nBu) sowie langsam unter X/R-Austausch (Li^iBu , $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$, NaSi^iBu_3 besser als LiPh, Li^nBu) reagierender Metallorganyle MR (vgl. Tabelle 2 und [8]).

2.3. Bildung der Organylierungsprodukte

Organylierungsprodukte entstehen immer dann, wenn die Organylierung mit RBr rascher als der Zerfall der betreffenden Metallierungsprodukte in (**1**)₂, (**2**)₂, (**3**)₂ erfolgt (Methylierung bei -78°C ; Butylierung ab ca. -45°C ; keine Phenylierung; bezüglich der Zerfallsgeschwindigkeit von $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ s. unten). *tert*-Butylbromid $^t\text{BuBr}$ protoniert die gebildeten Metallorganyle $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{ER-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ mehr oder weniger rasch unter Eliminierung von Isobuten (vgl. Abschnitt 6): Isobuten kann sich dann seinerseits mit **1**, **2**, **3** unter En-Reaktion umsetzen [11]. Mit Li^iBu reagiert $^t\text{BuBr}$ — zumindest in Pentan — nicht, wie schon aus der Synthesemöglichkeit von Li^iBu aus Li und $^t\text{BuCl}$ in Pentan bei Raumtemperatur folgt [12]. Aus den dargelegten Gründen nutzt man als Metallierungsmittel für $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in Pentan bzw. Et_2O mit Vorteil Li^nBu sowie LiPh, in THF Li^nBu und zudem auch $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie NaSi^iBu_3 (LiPh zersetzt THF [12]).

3. Produkte und Geschwindigkeitsverhältnisse der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anoder Abwesenheit von Fängern für **1**, **2** und **3**

3.1. Anwesenheit von Metallorganylen oder Aziden als Fängern

Für den in Schema 2 postulierten Mechanismus der Bildung der Substitutionsprodukte (Reaktionen (b), (c), (d), (e)) spricht insbesondere der Befund, daß bei Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MR in organischen Medien bei -78°C in Anwesenheit geeigneter Azide RN_3 als Fänger für **1**, **2** und **3** [8] — anders als in deren Abwesenheit — keine ‘Substitutionsprodukte’ $\text{Me}_2\text{ER-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ entstehen, sondern ausschließlich [3 + 2]-Cycloaddukte **1**· RN_3 , **2**· RN_3 und **3**· RN_3 der Azide RN_3 mit **1**, **2** und **3** (vgl. Schema 2, Reaktion (f) und (g)) [5,13]. Somit muß die angesprochene Substitution von X gegen R über die freien ungesättigten Verbindungen **1**, **2** und **3** verlaufen, die unter MX-Eliminierung aus $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ hervorgehen und MR unter Bildung von $\text{Me}_2\text{ER-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ oder — konkurrierend hierzu — RN_3 unter Bildung von **1**· RN_3 , **2**· RN_3 und **3**· RN_3 addieren. Die erwähnten, nach den Regeln von Woodward und Hoffmann [6] symmetriee-laubten [3 + 2]-Cycloadditionen von **1**, **2** und **3** mit RN_3 erfolgen offensichtlich im Sinne des Schemas 2 als Synchronreaktionen über aktivierte Komplexe **5** (eine direkte Reaktion von $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ mit RN_3 ist nach den Ergebnissen von Konkurrenzabfangversuchen auszuschließen [8]).

Wegen der hohen Fängerqualitäten vieler Reaktanden MR wie LiMe, Li^nBu , LiPh kommen für eine wirkungsvolle Konkurrenz naturgemäß nur sehr effektive Partner wie etwa Azide Me_3CN_3 , Me_3SiN_3 , $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$, $^t\text{Bu}_2\text{HSiN}_3$, $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in Frage [8]. Hinsichtlich MR geringerer Fängerqualitäten, z.B. Lithiumorganylen mit sperrigen Resten R, wirken aber auch trägere Reaktanden als konkurrierende Fänger. Demgemäß bilden sich beim Erwärmen etherischer, auf -78°C gekühlter Lösungen von $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und zugleich überschüssigem Disyllithium $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bzw. 2,3-Dimethylbutadien (DMB) auf dem Wege über $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ nebeneinander die Abfangprodukte von **1** mit $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bzw. DMB [8], darüber hinaus das Cyclobutan (**1**)₂. Da DMB nachgewiesenermaßen [11] nicht mit $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$, sondern mit dem daraus hervorgehenden Silen **1** reagiert, muß im Sinne des oben Gesagten Entsprechendes für $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ oder — allgemein — für Azide und Lithiumorganyle gelten [8].

3.2. Abwesenheit von Fängern

Die Lage des sich nach der Bildung von $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ einstellenden *Gleichgewichts* zwi-

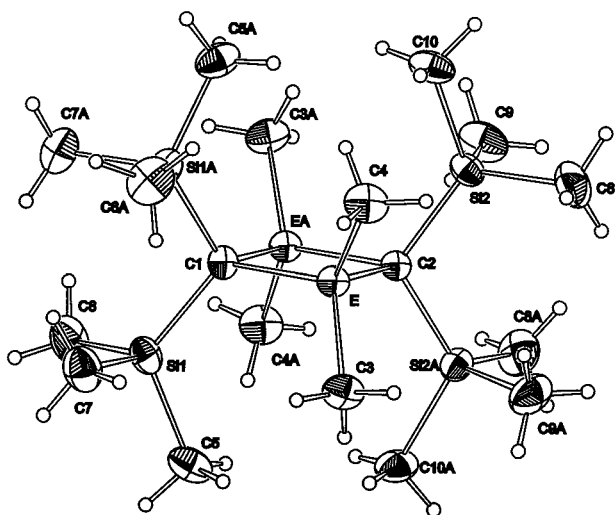


Abb. 1. Strukturen von (1)₂, (2)₂ und (3)₂ (E = Si, Ge, Sn) im Kristall (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 25%; Lokalsymmetrie: C_{2v}). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für (1)₂, (2)₂, (3)₂ (Atomnumerierung vgl. Abb. 1); die Verbindungen weisen eine 2-zählige Achse durch C1 und C2 auf

(1) ₂ , (2) ₂ , (3) ₂	E = Si	E = Ge	E = Sn
<i>Bindungslängen</i>			
E–C1	1.914(3)	2.009(6)	2.218(6)
E–C2	1.914(2)	2.010(6)	2.207(6)
E–C3	1.870(3)	1.967(6)	2.134(7)
E–C4	1.873(3)	1.949(6)	2.142(7)
Si1–C1	1.900(2)	1.899(5)	1.882(5)
Si2–C2	1.899(2)	1.894(5)	1.877(5)
E–EA	2.612(2)	2.779(2)	3.080(1)
C1–C2	2.799(2)	2.904(2)	3.176(2)
<i>Bindungswinkel</i>			
C1–E–C2	94.0(1)	92.5(2)	91.8(2)
E–C2–EA	86.1(1)	87.5(3)	88.5(3)
E–C1–EA	86.0(2)	87.5(3)	87.9(3)
E–C1–Si1	119.3(1)	118.4(1)	117.2(1)
E–C2–Si2	119.2(1)	118.1(1)	116.1(1)
C1–E–C3	114.4(1)	114.5(2)	115.4(2)
C1–E–C4	117.6(1)	118.1(2)	116.8(2)
C3–E–C4	100.4(1)	100.7(3)	101.5(3)
Si1–C1–Si1A	106.2(2)	107.5(4)	109.7(4)
Si2–C2–Si2A	106.2(2)	108.2(4)	110.4(4)
E–C1–EA–C2	0.0	0.0	0.0

Me₂EX–CM(SiMe₃)₂ in Et₂O um **1** sowie **2** weniger (z.B. 'Bu₃SiN₃ [13]) oder nicht konkurrieren (z.B. *cis*-Pentadien [11]). In den allerletzten Fällen bilden sich nur Abfangprodukte in Anwesenheit von Quellen, die — wie die Addukte von **1**, **2**, **3** mit Anthracen (vgl. Abschnitt 1) — die ungesättigten Verbindungen **1**, **2** und **3** bei weit höheren Temperaturen als Me₂EX–

CM(SiMe₃)₂ in Freiheit setzen [7]. Die meisten Metallorganyle MR sind hinsichtlich **1**, **2** und **3** jedoch additionsfreudiger als Me₂EX–CM(SiMe₃)₂, und es entstehen als Folge der Zugabe von Me₂EX–CBr(SiMe₃)₂ zur doppelten Menge LiR in organischen Medien ausschließlich die Alkalimetallorganyle Me₂ER–CLi(SiMe₃)₂, welche nach der Methanolyse Verbindungen des Typs Me₂ER–CH(SiMe₃)₂ liefern.

5. Strukturen von (1)₂, (2)₂ und (3)₂

Die Dimeren (1)₂, (2)₂ und (3)₂ lassen sich aus Ether bzw. Benzol in Form farbloser Kristalle gewinnen, die bei 215, 226, 250°C schmelzen (vgl. Ref. [2]: 208–210°C, 225–226°C, 248–250°C) und luft- sowie hydrolysestabil sind. Die Molekülstrukturen der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen sind in Abb. 1, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tabelle 1 wiedergegeben (bezüglich der Struktur von (1) vgl. auch [15]). Wie aus Abb. 1 hervorgeht bilden die 'Cyclobutane' [–Me₂E–C(SiMe₃)₂–]₂ Rauten, deren Ecken abwechselnd mit EMe₂- und C(SiMe₃)₂-Gruppen besetzt sind. Eine 2-zählige Achse verläuft jeweils durch die Kohlenstoffatome C1 und C2. Die E–C–Abstände sind innerhalb der Ringe der Dimeren jeweils etwas größer als außerhalb der Ringe, die äußeren Si–C_{Ring}-Abstände in (1)₂, (2)₂ und (3)₂ miteinander vergleichbar. Die Winkel an den Silicium-, Germanium- bzw. Zinnatomen der Cyclobutanringe haben größere, die an den Kohlenstoffatomen kleinere Werte als 90°. Die transannularen E–E-Abstände sind sogar kürzer als die transannularen C–C-Abstände. Der Torsionswinkel E–C1–E–C2 beträgt 0°, d.h. die Ringe weisen keine Faltung auf. Der Grundkörper [–H₂Si–CH₂–]₂ zeigt dagegen einen Si–C–Si–C-Diederwinkel von 25° [16]. Die endocyclischen Ringwinkel nehmen in Richtung CSiC, CGeC, CSnC ab und in Richtung SiCSi, GeCGe, SnCSn zu, die exocyclischen Winkel CEC sind kleiner als die exocyclischen Winkel SiCSi und beide Winkel kleiner als der Tetraederwinkel (im Grundkörper [–H₂Si–CH₂–]₂ betragen die Winkel HSiH und HCH 108.5 und 108.3° [16]).

6. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Natrium/Benzophenon oder K/Na-Legierung getrocknet und von Luft befreit. Zur Verfügung standen Pentan, Et₂O, THF, 'BuOMe, MeOH (über Molekularsieb), LiMe in Et₂O, LiⁿBu in Hexan, LiⁱBu in Pentan, LiPh in Benzol/Et₂O bzw. Cyclohexan/Et₂O. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Me₂SiX–CBr(SiMe₃)₂

[3], $\text{Me}_2\text{GeX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ [4], $\text{Me}_2\text{SnBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ [5], $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ [9], $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$ [17], NaSi^iBu_3 [18].

Die NMR-Spektren wurden mit Multikerninstrumenten der Fa. Jeol FX90 Q (^1H , ^{13}C , ^{29}Si : 89.55/22.49/17.75 MHz) und GSX 270 (^1H , ^{13}C , ^{29}Si : 270.17/67.94/53.67 MHz) aufgenommen. Zur Überprüfung der Molekülmassen der isolierten Verbindungen dienten die M^+ - sowie $(\text{M}^+ - \text{Me})$ -Peaks sowie deren Isotopenmuster. Die Produkttrennungen erfolgten durch präparative HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule: 21.2 mm \times 250 mm, Zorbax C18; Fluß 21 ml min^{-1} , Refraktometrie).

6.1. Reaktionen von $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) mit MR in organischen Solvenzien bei variablen Temperaturen

Man tropft zu einer auf T_1 ($^\circ\text{C}$) gekühlten Lösung von x mmol $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I, OPh, OMe}$) in y ml Solvens (Pentan, Diethylether, Tetrahydrofuran; $x/y = c$) nx mmol LiPh in Cyclohexan bzw. Benzol/ Et_2O , LiMe in Et_2O , Li^iBu in Hexan, Li^iBu in Pentan, $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O , $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$ in Et_2O oder NaSi^iBu_3 in THF ($n = \text{Molverhältnis von } \text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2 \text{ zu MR}$). In einigen Fällen verfährt man auch invers und tropft zu MR in einem auf T_1 ($^\circ\text{C}$) gekühlten organischen Solvens das Brommethan $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ im gleichen Solvens. Hierauf beläßt man das Reaktionsgemisch bei der gleichen bzw. einer höheren Temperatur T_2 ($^\circ\text{C}$) eine Zeit von t Minuten oder erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Nunmehr wird das Reaktionsgemisch bei T_2 ($^\circ\text{C}$) oder Raumtemperatur mit einer kleinen Menge Methanol versetzt. Anschließend erwärmt man die auf T_2 ($^\circ\text{C}$) gekühlten Gemische auf Raumtemperatur. Die Art und Ausbeute jedes gebildeten Produkts wird anschließend NMR-spektroskopisch bestimmt, wobei die Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben erfolgt. Bezüglich der erzielten Ergebnissen vgl. Tabelle 2. Mit in die Tabelle wurden zu Vergleichszwecken einige Umsetzungen mit LiPh und Li^iBu mit aufgenommen, die bereits an anderen Stellen [3–5,13] — zusammen mit der Produktidentifizierung — veröffentlicht wurden. Bezüglich der bei Umsetzungen von LiMe, Li^iBu , $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$ mit $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ gewonnenen Produkte vgl. Abschnitt 6.2.

Anmerkungen: (i) Tropft man zu gekühlten Lösungen (-78°C) von 0.30 mmol $\text{Me}_2\text{SiX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F, Br}$) in 10 ml Et_2O 0.30 mmol LiPh in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Et}_2\text{O}$ (Bildung von $\text{Me}_2\text{SiX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$) und gibt dann 0.70 mmol Li^iBu zu, so enthalten die auf Raumtemperatur erwärmten Reaktionslösungen — laut $^1\text{H-NMR}$ — im Falle $\text{X} = \text{F}$ (Zers. um 10°C) die Substanz $\text{Me}_2\text{SiF-}$

$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ neben nicht identifizierten Verbindungen (wohl En-Reaktionsprodukte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Isobuten $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ [11]), im Falle $\text{X} = \text{Br}$ (Zers. um -78°C) praktisch nur $(\mathbf{1})_2$ (Identifizierung der Verbindungen: [3]). Offensichtlich erfolgt die Deprotonierung von Li^iBu gemäß $\text{Li}^i\text{Bu} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$ durch $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -78°C in Et_2O noch sehr langsam. — (ii) Die Reaktion von $\text{Me}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Pentan}$ bzw. $\text{Me}_2\text{GeOPh-CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Et}_2\text{O}$ mit Li^iBu (Molverhältnis 1:2) führt im Zuge des Erwärms von -78°C auf $+25^\circ\text{C}$ auf dem Wege über $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (Zers. um 10°C) und $\text{Me}_2\text{Si}^i\text{Bu-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (keine Zers.) bzw. über $\text{Me}_2\text{GeOPh-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (Zers. um -40°C) zu 100% $\text{Me}_2\text{Si}^i\text{Bu-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und zu 41% $\text{Me}_2\text{GeOPh-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ neben $(\mathbf{2})_2$ und Produkten von $\mathbf{2}$ mit $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (Tabelle 2, Nr. 39, 51). Somit reagiert $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Pentan rascher mit Li^iBu als mit $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\rightarrow (\mathbf{1})_2$) oder mit Li^iBu ($\rightarrow \text{Me}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$), $\text{Me}_2\text{GeOPh-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O langsamer mit Li^iBu ($\rightarrow \text{Me}_2\text{Ge}^i\text{Bu-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$) als mit $\text{Me}_2\text{GeOPh-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\rightarrow (\mathbf{2})_2$) und zugleich Li^iBu ($\rightarrow \text{Me}_2\text{GeOPh-CH}(\text{SiMe}_3)_2$) und $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (aus der Reaktion mit Li^iBu).

6.2. Charakterisierung von Produkten aus Reaktionen von $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MR ($\text{R} = \text{Me, }^i\text{Bu, CH}(\text{SiMe}_3)_2, \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; vgl. hierzu auch [3,4].

6.2.1. $\text{Me}_2\text{SiBr-CMe}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{SiOMe-CMe}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.222 g (0.591 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml THF tropft man 0.591 mmol LiMe in 0.4 ml Et_2O . Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Zugabe von 5 ml Pentan zum Rückstand filtriert man Unlösliches (LiBr) ab. Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich 9% $\text{Me}_2\text{SiMe-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [19]) und 91% *1-(Bromdimethylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)ethan* $\text{Me}_2\text{SiBr-CMe}(\text{SiMe}_3)_2$ (Charakterisierung im Gemisch mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.101$ (s; 2 SiMe_3), 0.523 (s; SiMe_2), 1.003 (s; CMe); (Et_2O , iTMS): $\delta = 0.177$ (s; 2 SiMe_3), 0.635 (s; SiMe_2), ? (s; CMe). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.06$ (2 SiMe_3), 5.56 (SiMe_2), 14.26 (CMe), 22.68 (CMe). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 3.93$ (2 SiMe_3), 30.45 (SiMe_2). — MS: $m/z = 295/297$ [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$; 41%], 231 [$\text{M}^+ - \text{Br}$; 29%]. — *Anmerkungen:* (1) Da sich $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \mathbf{1}\text{-LiBr}$ bereits bei -78°C unter Bildung von $(\mathbf{1})_2$ zersetzt, muß die Methylierung von $\mathbf{1}\text{-LiBr}$ durch MeBr rascher als die Zersetzung von $\mathbf{1}\text{-LiBr}$ erfolgen. — (2) Versetzt man die Reaktionslösung mit MeOH, so bildet sich neben $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}$ *1-(Dimethylmethoxysilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)ethan*

Tabelle 2

Ausbeuteprozente (%) der gebildeten Produkte nachfolgender Operationen: (i) Zugabe von MR (LiPh in C₆H₁₂/Et₂O oder C₆H₆/Et₂O, LiMe in Et₂O, LiⁱBu in C₆H₁₄, LiⁱBu in C₅H₁₂, LiCH(SiMe₃)₂ in Et₂O, LiC(SiMe₃)₃ × 2THF in Et₂O, NaSiⁱBu₃ in THF) zu Me₂EX-CBr(SiMe₃)₂ (Molverhältnis *n*; die inverse Zugabe von Me₂EX-CBr(SiMe₃)₂ zu MR wird durch ein *i* nach *n* angezeigt) in Pentan Pe, Diethylether Et₂O, Tetrahydrofuran THF (*c* = Konzentration von vorgelegtem Me₂EX-CBr(SiMe₃)₂ oder — bei inverser Zugabe — von MR) bei T₁ (°C), (ii) Erwärmung auf T₂ (°C) und *t* (min) Belassen bei T₂ (°C) (beim Aufwärmen auf Raumtemperatur keine Zeitangaben), (iii) Methanolyse, (iv) Erwärmung auf Raumtemperatur (25°C). Es bedeuten R'Br = Edukte = Me₂EX-CBr(SiMe₃)₂ (nach Methanolyse auch als Me₂EOMe-CBr(SiMe₃)₂), MR' = Me₂EX-CM(SiMe₃)₂ (liegt nach Methanolyse als Me₂EX-CH(SiMe₃)₂ (X = F, OMe, OPh) oder Me₂EOMe-CH(SiMe₃)₂ vor), *c*Bu = 'Cyclobutane' [-Me₂E-C(SiMe₃)₂]-, R''Br und R''H = 'Substitutionsprodukte' Me₂ER-CBr(SiMe₃)₂ und Me₂ER-CH(SiMe₃)₂

Nr.	MR ^a	Edukte R'Br		Molverh. <i>n</i>	Solvens	<i>c</i> (mol l ⁻¹)	T ₁ /T ₂ ^b (°C)	<i>t</i> (min)	Produkte (%)							
		E	X						R'Br	MR' ^c	<i>c</i> Bu	R''Br ^d	R''H			
1	LiPh	Si	F	1	Et ₂ O	0.03	-78/-78	60	0	100	0	0	0			
2				2	Et ₂ O	0.03	-78/-78	60	0	0	0	0	100			
3				1	Et ₂ O	0.03	-125/-90	15	0	94	6	0	0			
4				1	Et ₂ O	0.03	-30/-30	15	0	0	77	23	0			
5				1	Et ₂ O	0.03	-100/-100	15	0	100	0	0	0			
6				1	Et ₂ O	0.03	-78/-78	30	0	69	31	0	0			
7				1	Et ₂ O	0.03	-60/-60	120	0	0	89	11	0			
8				1	Et ₂ O	0.03	-30/-30	15	0	0	69	31	0			
9				2	Et ₂ O	0.03	-78/-78	15	0	0	0	0	100			
10				1	Pe	0.03	-30/-30	15	0	0	35	65	0			
11	LiMe	Ge	F	1	Et ₂ O	0.01	-120/-110	30	0	8	76	16	0			
12				1	Et ₂ O	0.01	-120/-78	10	0	0	61	39	0			
13				1	Et ₂ O	0.13	-100/+25	0	0	90	5	5				
14				1	THF	0.02	-78/+25	0	91 ^e	0	9	0				
15				Li ⁱ Bu	Si	F	1	Et ₂ O	0.03	-78/-78	60	0	100	0	0	
16							2	Et ₂ O	0.03	-78/-78	60	0	0	0	0	100
17							1	THF	0.03	-78/-78	60	0	100	0	0	0
18							1	Et ₂ O	0.03	-78/-78	30	0	37	31	32	0
19							1	THF	0.03	-110/-100	30	0	100	0	0	0
20							1	Et ₂ O	0.03	-110/-100	120	41	59	0	0	0
21	2	Pe	0.03				-100/-100	360	79	0	0	10	11			
22	1	THF	0.03				-78/-78	120	0	88	12	0	0			
23	1	Et ₂ O	0.03				-78/-78	60	0	41	37	22	0			
24	1	Pe	0.03				-78/-78	60	0	0	0	94	6			
25	1	Et ₂ O	0.10	-78/+25	0	0	63	37	0	0						
26	1	Et ₂ O	0.30	-78/+25	0	0	53	47	0	0						
27	1	Et ₂ O	0.60	-78/+25	0	0	40	60	0	0						
28	Li ⁱ Bu	Si	I	1	Et ₂ O	0.03	-78/-78	30	0	96	4	0	0			
29				1	Et ₂ O	0.03	-78/-78	360	0	62	38	0	0			
30				1	Et ₂ O	0.23	-78/-78	60	0	100	0	0	0			
31				1	Et ₂ O	0.18	-78/-78	60	0	100	0	0	0			
32				1	Et ₂ O	0.03	-78/-78	60	90	10	0	0	0			
33				1	Et ₂ O	0.01	-120/-110	30	22	11	34	26	7			
34				1	Et ₂ O	0.01	-120/-90	30	0	0	58	42	0			
35				1	Et ₂ O	0.02	-120/-78	30	0	0	48	52	0			
36				1	Et ₂ O	0.01	-78/50 ^f	60	0	0	100	0	0			
37				1	Et ₂ O	0.04	-78/100 ^f	60	0	0	100	0	0			
38	Li ⁱ Bu	Si	F	1	Pe	0.04	-100/+25	0	100 ^g	0	0	0				

Tabelle 2

Nr.	MR ^a	Edukte R'Br		Molverh. <i>n</i>	Solvens	<i>c</i> (mol l ⁻¹)	<i>T</i> ₁ / <i>T</i> ₂ ^b (°C)	<i>t</i> (min)	Produkte (%)					
		E	X						R'Br	MR' ^c	<i>c</i> Bu	R''Br ^d	R''H	
39	Li ⁱ Bu	Si	F	2	Pe	0.04	-100/+25		0	0	0	0	100 ^g	
40			Br	1	Pe	0.03	-78/-78	10	79	16	0	0	5	
41					1	Pe	0.03	-78/-78	45	54	33	1	0	12 ^h
42					1	Pe	0.03	-78/-78	75	39	43	2	0	16 ^h
43					1	Pe	0.03	-78/-78	300	36	40	4	0	20 ^h
44					2	Pe	0.03	-78/-78	75	3	67	2	0	28 ^h
45					3	Pe	0.03	-78/-78	75	0	65	2	0	31 ^h
46					2i	Pe	0.17	-78/-78	5	33	34	3	0	31
47					3i	Pe	0.25	-78/-78	5	0	26	7	0	67
48					3	Pe	0.11	-78/-78	960	0	0	10	0	90 ⁱ
49	LiDisyl	Ge	Br	2i	Et ₂ O	0.09	-78/-78	30	0	0	19	0	70 ^h	
50			Br	2i	Et ₂ O	0.09	-50/-50	30	0	0	19	0	81 ^h	
51			OPh	2	Et ₂ O	0.02	-78/+25		0	^j	24	0	0	
52			Br	1	Et ₂ O	0.07	-78/-78	10	0	80	20	0	0	
53	LiTrisyl	Si	Br	4i	Et ₂ O	0.33	-78/+25		0	0	0	0	100	
54				1	Et ₂ O	0.08	-78/-78	20	53	30	17	0	0	
55				2	Et ₂ O	0.09	-78/+25		0	0	100	0	0	
56				4	Et ₂ O	0.06	-78/+25		0	0	82	0	18	
57	NaSi ⁱ Bu ₃	Si	F	1	Pe	0.01	-78/±0		0	100	0	0	0	
58			Br	1	THF	0.03	-78/-78	75	0	99	1	0	0	
59			Br	1	Et ₂ O	0.03	-78/-78	75	3	97	0	0	0	
60		Ge	F	1	Et ₂ O	0.04	-78/±0		0	100	0	0	0	

^a LiDisyl = LiCH(SiMe₃)₂; LiTrisyl = LiC(SiMe₃)₂ × 2THF.

^b *Metallierungsgeschwindigkeit* für Me₂EX-CBr(SiMe₃)₂ (Br/M-Austausch; vgl. auch [3,4]): Sie sinkt für die Metallierungsreagenzien in Richtung LiPh > LiⁱBu, LiCH(SiMe₃)₂ > NaSiⁱBu₃ > LiC(SiMe₃)₃ bzw. LiⁱBu > LiⁱBu (vgl. z.B.: Nr. 5, 20, 23, 52, 59, 54 bzw. Nr. 24, 41), für die Solvenzen in Richtung THF > Et₂O > Pe (vgl. z.B. Nr. 19, 20, 21).

^c *Zerfallsgeschwindigkeit* für Me₂EX-CLi(SiMe₃)₂ (vgl. auch [3,4,8]): τ_{1/2} (Me₂SiX-CLi(SiMe₃)₂ in Et₂O ca. 1 h) (i) für X = Hal bei 10°C (F), -90°C (Cl), -80°C (Br), -50°C (I), (ii) für X = OR bei -100°C (R = Tos), -10°C (PO(Ph)₂), 30°C (PO(OPh)₂), >120°C (Ph), >>120°C (Me) und (iii) für X = SPh bei 10°C. Die Zerfallshalbwertzeiten verkleinern sich in Richtung Me₂SiX-CLi(SiMe₃)₂ > Me₂GeX-CLi(SiMe₃)₂ [τ_{1/2} (Et₂O) für EX = SiOMe/GeOMe = sehr groß bei 120°C/25 min bei 35°C, SiOPh/GeOPh = groß bei 120°C/22 min bei -40°C, SiF/GeF = 77 min bei 8°C/klein bei -78°C, SiBr/GeBr = 75 min bei -78°C/sehr klein bei -78°C] und in Richtung Pentan < THF < Et₂O (vgl. Nr. 22, 6, 23, 41, 42, 43).

^d *Substitutionsgeschwindigkeit* für Me₂EX-CLi(SiMe₃)₂ (X/R-Austausch; vgl. auch [3,4]): vgl. für Abhängigkeit (i) vom Solvens Nr. 22, 23, 24, (ii) von der Eduktkonzentration Nr. 25, 26, 27, (iii) von der Reaktionstemperatur Nr. 6, 7, 8, (iv) vom Metallierungsmittel Nr. 6, 23, 52, (v) vom Substituenten X Nr. 18, 23, 29 sowie 34, 35.

^e Keine Methanolyse; isoliert als Me₂SiBr-CMe(SiMe₃)₂.

^f Nach Abkondensation von ⁱBuBr.

^g Protoniert durch ⁱBuBr.

^h Geringe Mengen (<5%) an entstandenen Produkten aus Isobuten und **1**, **2** [11] nicht berücksichtigt. Bei Nr. 49 zudem eine nicht identifizierbare Substanz in 11% Ausbeute (Me₂GeH-CH(SiMe₃)₂?).

ⁱ Me₂SiH-CH(SiMe₃)₂

^j 41% als Me₂GeOPh-CH(SiMe₃)₂, 35% als En-Reaktionsprodukte von Me₂Ge=C(SiMe₃)₂ mit Isobuten Me₂C=CH₂ [4].

$\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.114$ (s; SiMe_2), 0.158 (s; 2 SiMe_3), 1.052 (s; CMe), 3.18 (s OMe). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = -0.86$ (SiMe_2), 0.61 (2 SiMe_3), ? (CMe), 49.98 (OMe), 12.90 (CMe). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 3.07$ (2 SiMe_3), 18.98 (2 SiMe_2).

6.2.2. $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.417 g (1.11 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Et_2O tropft man 3.33 mmol Li^tBu in 2.2 ml Pentan und beläßt die Reaktionsmischung 16 h bei -78°C . Nach Zugabe von 1 ml MeOH , Erwärmen der Mischung auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Zugabe von 5 ml Pentan zum Rückstand filtriert man Unlösliches (LiBr) ab. Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich 10% ($\mathbf{1}$)₂ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [3]) und 90% farbloses *Dimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methan* $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = -0.890$ (d; $^3J_{\text{SiHCH}} = 0.9$ Hz; Si_3CH), 0.128 (s; 2 SiMe_3), 0.147 ($^3J_{\text{SiHSiMe}} = 3.9$ Hz; SiMe), 0.191 (d; $^3J_{\text{SiHSiMe}} = 3.9$ Hz SiMe), 4.34 (m; C_3SiH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = -0.45$ (SiMe_2), 2.06 (Si_3C), 2.58 (2 SiMe_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 0.12$ (SiMe_2), 0.31 (2 SiMe_3).

6.2.3. $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (gemeinsam mit *O. Schieda*)

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.760 mmol Li^tBu in 7 ml Pentan tropft man 0.210 g (0.558 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 3 ml Pentan. Nach Zugabe von 1 ml MeOH erwärmt man die Mischung auf Raumtemperatur. Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich 7% ($\mathbf{1}$)₂ sowie 26% $\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [3]) und 67% $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile (LiBr), Abkondensation aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Zugabe von 1 ml $\text{MeOH}/1$ ml $^t\text{BuOMe}$ zum Rückstand trennt man durch präparative HPLC mit MeOH als mobiler Phase. Retentionszeiten: 6.2 min ($\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 11.5 min ($\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 32.5 min ($\mathbf{1}$)₂. — (*tert-Butyl-dimethylsilyl*)[*bis(trimethylsilyl)methan*] $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, farblose Flüssigkeit, Sdp. $100^\circ\text{C}/\text{Hochvak}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.693$ (s; Si_3CH), 0.147 (s; SiMe_2), 0.169 (s; 2 SiMe_3), 0.883 (s; Si^tBu); (Et_2O , $i\text{TMS}$): $\delta = -0.707$ (s; Si_3CH), 0.040 (s; SiMe_2), 0.165 (s; 2 SiMe_3), 0.862 (s; Si^tBu). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = -1.84$ (Si_3CH), -0.09 (SiMe_2), 4.46 (2 SiMe_3), 27.54 (CMe_3), ? (CMe_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = 0.78$ (2 SiMe_3), 6.29 (SiMe_2). — MS: $m/z = 274$ [M^+ ; 1%], 259 [$\text{M}^+ - \text{Me}$; 13%], 217 [$\text{M}^+ - ^t\text{Bu}$; 100%]. — Analyse ($\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{Si}_3$, $M_r = 274.7$). Ber. C 56.79, H 12.48; gef. C 56.90, H 12.60. — Anmerkung: Versetzen von 0.12 g (0.38

mmol) $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Pentan bei -100°C mit 0.76 mmol Li^tBu in 0.44 ml Pentan führt nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur — laut $^1\text{H-NMR}$ — ausschließlich zu $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$.

6.2.4. $\text{Me}_2\text{Ge}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

(Gemeinsam mit Ch.-K. Kim): Vgl. [4].

6.2.5. $\text{Me}_2\text{Si}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.445 g (2.675 mmol) $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ in 8 ml Et_2O tropft man 0.250 g (0.664 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 2 ml Et_2O . Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur, Zugabe von 1 ml MeOH , Abkondensation aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Zugabe von 5 ml Pentan zum Rückstand filtriert man Ungelöstes (LiBr) ab. Laut $^1\text{H-NMR}$ erfolgt quantitative Bildung von *Dimethyl[bis(trimethylsilyl)methyl]silan* $\text{Me}_2\text{Si}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, das nach Abkondensieren des Pentans als gelbes Öl zurückbleibt. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = -0.400$ (s; 2 Si_3CH), 0.142 (s; 4 SiMe_3), 0.292 (s; SiMe_2); (Et_2O , $i\text{TMS}$): $\delta = -0.375$ (s; 2 Si_3CH), 0.160 (s; 4 SiMe_3), 0.297 (s; SiMe_2). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 4.10$ (4 SiMe_3), 5.22 (SiMe_2), 5.42 (2 Si_3CH). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , $e\text{TMS}$): $\delta = -0.536$ (4 SiMe_3), 0.341 (SiMe_2). — MS: $m/z = 361$ [$\text{M}^+ - \text{Me}$; 10%], 273 [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_4$; 24%], 217 [$\text{M}^+ - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; 100%]. — Analyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Si}_5$, $M_r = 376.95$). Ber. C 50.98, H 11.76; gef. C 51.86, H 10.75%.

6.2.6. $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{SiOVi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer auf -115°C gekühlten Lösung von 0.207 g (0.551 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 6 ml Et_2O tropft man 0.550 mmol LiPh in 1 ml $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{Et}_2\text{O}$. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Belassen bei -115°C und anschließendem Erwärmen auf -90°C gibt man zur Reaktionsmischung 0.881 g (2.341 mmol) $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$ in 10 ml Et_2O zu, erwärmt auf Raumtemperatur, gibt 1 ml MeOH zu, kondensiert alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, setzt 5 ml Pentan zum Rückstand und filtriert Unlösliches (LiBr) ab. Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich 75% ($\mathbf{1}$)₂ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [3]), 25% $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und Spuren von $\text{Me}_2\text{SiOVi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. Die Trennung des Gemischs erfolgt nach Abkondensation von Pentan und Zugabe von 2 ml $\text{MeOH}/2.5$ ml $^t\text{BuOMe}$ durch präparative HPLC mit MeOH als mobiler Phase. Retentionszeiten: 8.2 min ($(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$), 32.6 min ($\text{Me}_2\text{SiOVi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 36.0 min ($\mathbf{1}$)₂, 41.0 min $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. {*Dimethyl[tris(trimethylsilyl)methyl]silyl*}*bis(trimethylsilyl)methan* $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]-$

Tabelle 3

Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturanalysen von (1)₂, (2)₂ und (3)₂

	(1) ₂	(2) ₂	(3) ₂
Summenformel	C ₁₈ H ₄₈ Si ₆	C ₁₈ H ₄₈ Ge ₂ Si ₄	C ₁₈ H ₄₈ Sn ₂ Si ₄
Molmasse (g mol ⁻¹)	433.10	522.10	614.30
Temperatur (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Mo–K _α (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallgröße (mm)	0.53 × 0.33 × 0.20	0.33 × 0.47 × 0.47	0.53 × 0.40 × 0.33
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c	C2/c
a (Å)	15.057(6)	15.173(7)	15.505(4)
b (Å)	11.395(4)	11.454(6)	11.676(2)
c (Å)	18.226(4)	18.327(8)	18.310(5)
α (°)	90.00(2)	90.00(4)	90.00(2)
β (°)	119.70(2)	119.58(3)	119.91(2)
γ (°)	90.00(3)	90.00(4)	90.00(2)
Volumen (Å ³)	2716(2)	2770(2)	2873(1)
Z	4	4	4
Dichte (ber.) (Mg m ⁻³)	1.059	1.252	1.420
Absorptionskoeff. (mm ⁻¹)	0.309	2.345	1.907
F(000)	960	1104	1248
θ-Bereich (°)	2.30–22.97	2.29–23.04	2.25–22.98
Index-Bereiche	–16 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 20	–16 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 20	–16 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 20
Gesammelte Reflexe	1967	2007	2064
Unabhängige Reflexe	1895	1935	1990
Parameter	118	118	118
GOF	1.119	0.562	1.105
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0394	0.0625	0.0526
wR ₂	0.1099	0.1766	0.1318
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0.245	1.354	1.360

CH(SiMe₃)₂, farbloser Festkörper. — ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = –0.010 (s; Si₃CH), 0.300 (s; 2 SiMe₃), 0.341 (s; 3 SiMe₃), 0.504 (s; SiMe₂); (Et₂O, iTMS): δ = 0.264 (s; 2 SiMe₃), 0.335 (s; 3 SiMe₃), 0.496 (s; SiMe₂), ? (Si₃CH). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 5.42 (Si₃CH), 6.95 (3 SiMe₃), 7.82 (2 SiMe₃), 8.01 (Si₄C), 10.63 (SiMe₂). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = –1.06 (2 SiMe₃), 0.67 (3 SiMe₃), 2.62 (SiMe₂). — MS: m/z = 433 [M⁺ – Me; 18%], 289 [M⁺ – CH(SiMe₃)₂; 58%], 217 [M⁺ – C(SiMe₃)₃; 100%]. — Analyse (C₁₉H₅₂Si₆, M_r = 449.13). Ber. C 50.81, H 11.67; gef. C 51.11, H 11.72.

1,1,3,3-Tetramethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-vinyl-1,3-disilabutan Me₂SiOVi–C(SiMe₃)₂–SiMe₂–CH(SiMe₃)₂, farbloser Festkörper. — ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = –0.438 (s; Si₃CH), 0.204 (s; 2 SiMe₃), 0.234 (s; 2 SiMe₃), 0.319 (s; SiMe₂), 0.327 (s; SiMe₂), 5.15–6.07 (m; CH=CH₂); (Et₂O, iTMS): δ = 0.152 (s; 2 SiMe₃), 0.193 (s; 2 SiMe₃), 0.264 (s; SiMe₂), 0.268 (s; SiMe₂), ? (Si₃CH, CH=CH₂). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 2.59 (2 SiMe₃), 3.37 (2 SiMe₃), 5.00 (SiMe₂), 5.72 (SiMe₂), 7.72 (Si₃CH), ? (Si₃CH), 116.0 (=CH₂), 138.2 (=CH). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = –1.17 [(Me₃Si)₂CHSi], –0.12 [(Me₃Si)₂CSi₂], 4.62 (CSiMe₂C), 5.66 (OSiMe₂C). — MS: m/z = 476 [M⁺; 6%], 461 [M⁺ – Me; 25%]. — Anmerkung: Das für die Bildung von Me₂SiOVi–C(SiMe₃)₂–SiMe₂–

CH(SiMe₃)₂ aus Me₂SiBr–CLi(SiMe₃)₂ benötigte LiOVi entsteht offensichtlich durch Spaltung des an LiC(SiMe₃)₃ × 2THF gebundenen Tetrahydrofurans mit anwesendem LiPh (besonders aktiv gegen THF) gemäß C₄H₈O + LiPh → CH₂=CH₂ + PhH + LiOCH=CH₂ [20].

6.3. Reaktionen von Me₂EBr–CBr(SiMe₃)₂ (E = Si, Ge) mit MR in organischen Solvenzien bei variablen Temperaturen in Anwesenheit von RN₃ [8]

6.4. Kristallstrukturen von (1)₂, (2)₂, (3)₂

Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle wurden im Falle von (1)₂ und (3)₂ durch Kristallisation aus Et₂O in Form farbloser Parallelepipede, im Falle von (2)₂ durch Kristallisation aus C₆H₆ in Form farbloser Platten erhalten. Für die Strukturbestimmungen wurde ein Mach 3 Gerät der Fa. Nonius genutzt. Die Strukturösungen erfolgten mit SHELXS-86 und wurden mit SHELXL-93 (mit voller Matrix gegen F²) verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden in anisotroper Beschreibung verfeinert, H-Atome unter Einschluß berechneter Atomlagen, die mit einem Reitermodell und fixierten isotropen U_i-Werten in die Verfeinerung einbezogen wurden. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die

kristallographischen Daten der beschriebenen Strukturen sind als 'supplementary publication' Nos. CCDC-132634 für (1)₂, CCDC-132635 für (2)₂ und CCDC-132633 für (3)₂ hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K. [e-mail:deposit@ccdc.cam.ac.uk]

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Untersuchungen mit Sach- und Personalmitteln.

Literatur

- [1] 131. Mitteilung über Silicium und seine Gruppenhomologen. Zugleich 56. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 130. (55) Mitteilung: Ref. [7]. 129. Mitteilung: N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stößer, H. Schnöckel. *Angew. Chem.* 111 (1999) 2745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 2563. 54. Mitteilung: Ref. [11].
- [2] (a) D. Seyferth, J.L. Lefferts, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6237. (b) D. Seyferth, J.L. Lefferts, *J. Organomet. Chem.* 116 (1976) 257.
- [3] (a) N. Wiberg, G. Preiner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 328. (b) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2087, 3518. (c) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3505. (d) N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 141.
- [4] N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2966, 2980. (b) N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 373 (1984) 141.
- [5] N. Wiberg, S.-K. Vasisht, *Angew. Chem.* 103 (1991) 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 93.
- [6] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.
- [7] N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, K. Polborn, *J. Can. Chem.* (in press).
- [8] N. Wiberg, T. Passler, S. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 598 (2000) 304.
- [9] (a) N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1455, 1467. (b) N. Wiberg, G. Wagner, G. Reeber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 6 (1987) 35.
- [10] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* 103 (1991) 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 324.
- [11] N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2571, und dort zit. Lit.
- [12] J.L. Wardell, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, pp. 43–83.
- [13] N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1203.
- [14] N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 9.
- [15] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, S.M. El-Hamruni, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *Organometallics* 18 (1999) 45.
- [16] B. Rempfer, G. Pfafferoth, H. Oberhammer, N. Auner, J.E. Boggs, *Acta Chem. Scand.* A42 (1988) 352.
- [17] (a) R.L. Merker, M.J. Scott, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 98. (b) M. Cook, C. Eaborn, A. Jukes, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) 647.
- [18] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* 542 (1997) 1.
- [19] D. Seyferth, R. Lamberth, H. Hanson, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) 647.
- [20] R.B. Bates, L.M. Kroposki, D.E. Potter, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 560.