

# Addukte der Ethene $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = Si, Ge, Sn) mit LiR und $\text{RN}_3$ : Wie rasch bilden sie sich?<sup>☆</sup>

N. Wiberg \*, T. Passler, S. Wagner

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

Eingegangen am 20 August 1999; eingegangen in revidierter Form am 17 November 1999

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

## Abstract

Unsaturated compounds  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (E = Si, Ge, Sn) are formed as short-lived intermediates by reaction of  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  with LiR via  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (X = electronegative substituent; R = organyl) and — in the absence of trapping reagents — react with  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  and LiR (as long as present) under formation of cyclobutanes  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$  as well as adducts  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  of  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  and LiR. In the presence of an excess of organyl or silyl azides  $\text{RN}_3$ , as well as lithium organyls or silyls LiR, which indeed act as very active trapping reagents for  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  with formation of [3 + 2] cycloadducts  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{RN}_3$  and adducts  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ , the formation of cyclobutanes and adducts is suppressed in the first case, whereas adducts are formed exclusively in the second case. As a result of determination of relative amounts of the products, formed by addition of  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  to two different trapping reagents LiR and LiR' or LiR and  $\text{RN}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , relative rates of the reactions of LiR or  $\text{RN}_3$  with the silene  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  are determined. Hereafter the insertion reactivity of LiR and the [3 + 2] cycloaddition reactivity of  $\text{RN}_3$  decreases when the bulkiness of R increases (decreasing reactivity in the order  $\text{LiMe} > \text{Li}^n\text{Bu} > \text{LiPh} > \text{Li}^i\text{Bu}$ ;  $\text{LiMe} > \text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2 > \text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ ;  $\text{Me}_3\text{SiN}_3 > {}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3 > {}^t\text{Bu}_2\text{HSiN}_3 > {}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3 > \text{Ph}_3\text{SiN}_3 > {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ). The influences of electronic effects are obviously smaller than those of steric effects (decreasing reactivity in the order  $\text{LiC}(\text{SiClMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2 > \text{LiC}(\text{SiBrMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2 > \text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ ;  ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3 > {}^t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$ ;  $\text{Me}_3\text{CN}_3 > \text{Me}_3\text{SiN}_3$ ).

## Zusammenfassung

Ungesättigte Verbindungen des Typs  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (E = Si, Ge, Sn) bilden sich als kurzlebige Zwischenstufen bei der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  mit LiR über  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (X = elektronegativer Substituent; R = Organyl). In Abwesenheit von Fängerreagenzien reagieren diese mit  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  und LiR (solange vorhanden) unter Bildung sowohl von Cyclobutanen  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$  als auch von Addukten  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  aus  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  und LiR. In Anwesenheit sowohl eines Überschusses an Organyl- oder Silylaziden  $\text{RN}_3$  als auch an Lithiumorganyle oder -silylen LiR, welche als sehr aktive Fängerreagenzien mit  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  [3 + 2]-Cycloaddukte  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{RN}_3$  und Addukte  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  bilden, entstehen in ersterem Falle nur untergeordnet Cyclobutane und Addukte, in letzterem Falle ausschließlich Addukte. Aus der Bestimmung der relativen Produktmengen, die bei der Addition von  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  an zwei verschiedene Fängerreagenzien LiR und LiR' oder LiR und  $\text{RN}_3$  in Ether gebildet werden, lassen sich die relativen Geschwindigkeiten der Reaktionen von LiR oder  $\text{RN}_3$  mit dem Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  bestimmen. Hiernach nimmt die Insertionsgeschwindigkeit von LiR und die [3 + 2]-Cycloadditions geschwindigkeit von  $\text{RN}_3$  ab, wenn die Sperrigkeit von R ansteigt (abnehmende Reaktivität in der Reihe  $\text{LiMe} > \text{Li}^n\text{Bu} > \text{LiPh} > \text{Li}^i\text{Bu}$ ;  $\text{LiMe} > \text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2 > \text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ ;  $\text{Me}_3\text{SiN}_3 > {}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3 > {}^t\text{Bu}_2\text{HSiN}_3 > {}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3 > \text{Ph}_3\text{SiN}_3 > {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ). Der Einfluß von elektronischen Effekten ist offensichtlich kleiner als der von sterischen Effekten (abnehmende Reaktivität in Richtung  $\text{LiC}(\text{SiClMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2 > \text{LiC}(\text{SiBrMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2 > \text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ ;  ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3 > {}^t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$ ;  $\text{Me}_3\text{CN}_3 > \text{Me}_3\text{SiN}_3$ ). © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

**Keywords:** Silaethene; Germaethene; Stannaethene; Insertionen; [3 + 2]-Cycloadditionen; relative Reaktionsgeschwindigkeiten

<sup>☆</sup> See Ref. [1].

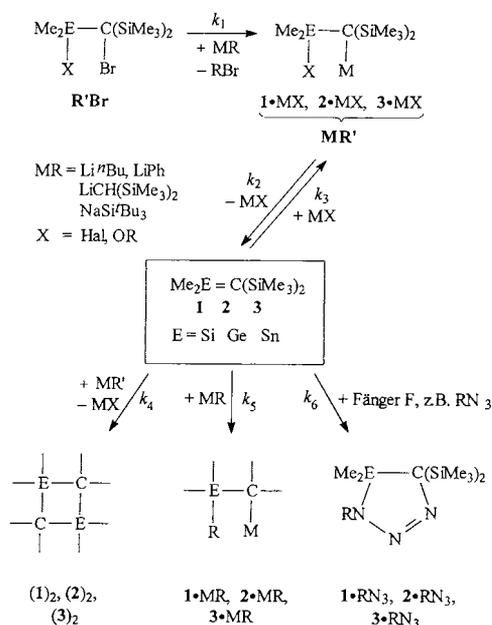
\* Corresponding author. Tel.: +49-89-21807456; fax: +49-89-21807865.

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

## 1. Einleitung

In einer vorstehenden Publikation [2] wurde aufgezeigt, daß die Reaktionen der Brommethane  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X} =$  elektronegativer Rest wie Hal, OPh) mit äquimolaren Mengen an Alkalimetallorganyle oder -silylen  $\text{MR}$  ( $\text{R}$  z.B.  $^n\text{Bu}$ ,  $^t\text{Bu}$ , Ph,  $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ,  $\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ) in Pentan, Diethylether oder Tetrahydrofuran auf dem Wege über das Silaethen ('Silen')  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**), das Germaethen ('Germen')  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**) sowie das Stannaethen ('Stannen')  $\text{Me}_2\text{Sn}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**3**) zu Dimeren  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$  der reaktiven Intermediate **1**, **2** und **3** bzw. zu Addukten  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  von  $\text{MR}$  an die Zwischenprodukte **1**, **2** und **3** führen. In Anwesenheit reaktiver Fänger für **1**, **2**, **3** (z.B. Organyl- und Silylazide) entstehen darüber hinaus bzw. ausschließlich Abfangprodukte der ungesättigten Verbindungen.

Das Schema 1 faßt die besprochenen Reaktionen der Brommethane mit  $\text{MR}$  zusammen ( $k$  = Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte). Ersichtlicherweise bildet der Ersatz von Br der Brommethane  $\text{Me}_2\text{EBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  gegen M der Metallorganyle und -silyle  $\text{MR}$  den einleitenden Reaktionsschritt. Dieser erfolgt sehr rasch, so daß wohl in der Regel gilt:  $k_1 > k_{2,6}$  [2]. Das sich anschließende, durch  $k_2$  und  $k_3$  bzw.  $K = k_2/k_3$  bestimmte Gleichgewicht  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \rightleftharpoons \mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3} + \text{MX}$  liegt nach bisherigen Ergebnissen unabhängig von der Art des Elements E und des elektronegativen Substituenten sowie auch des genutzten Solvens auf der Seite von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  [2].



Schema 1. Bildung und Thermolyse von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  in Ab- oder Anwesenheit von Fängern für **1**, **2**, **3** ( $k_1$  bis  $k_6$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten).

Es stellte sich in diesem Zusammenhang die Frage nach den relativen Geschwindigkeiten der Addition von Metallorganyle (einschließlich  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \rightleftharpoons \text{MR}'$ ) und anderen — mit  $\text{MR}$  um **1**, **2**, **3** konkurrierenden — Fängern (insbesondere Azide  $\text{RN}_3$ ). Nachfolgend sei nunmehr zunächst auf die Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktionen von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{MR}$  in Anwesenheit zugesetzter ('externer') Fänger F (Bildung von Abfangprodukten  $\mathbf{1}\cdot\text{F}$ ,  $\mathbf{2}\cdot\text{F}$ ,  $\mathbf{3}\cdot\text{F}$ ) sowie in Abwesenheit derartiger Fänger eingegangen (als 'interne' Fänger wirken dann  $\text{MR}'$  bzw.  $\text{MR}$ ; Bildung von Dimeren (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub>, (**3**)<sub>2</sub> bzw. Addukten  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ). Anschließend wird über relative Reaktivitäten von  $\text{MR}$  sowie  $\text{RN}_3$  hinsichtlich **1** berichtet.

## 2. Geschwindigkeitsverhältnisse der Abfangreaktionen von **1**, **2** und **3**

Thermolysiert man  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \rightleftharpoons \text{MR}'$  in Anwesenheit von Fängern F, so konkurrieren diese — laut Schema 1 — mit  $\text{MX}$  und  $\text{MR}'$  um die aus den Edukten freigesetzten Intermediate **1**, **2** und **3**. Demgemäß werden die Geschwindigkeiten der Fängerreaktionen nicht nur durch die Geschwindigkeiten  $\text{RG} = k_2 c_{\text{MR}'}$  und  $\text{RG} = k_6 c_{\text{F}} c_{\mathbf{1,2,3}}$  der Bildung der Intermediate und ihrer Weiterreaktion mit den Fängern, d.h. durch die Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen  $k_2$ ,  $k_6$ ,  $c_{\text{MR}'}$ ,  $c_{\text{F}}$ , sondern auch durch die Geschwindigkeiten  $\text{RG} = k_3 c_{\text{MX}} c_{\mathbf{1,2,3}}$  sowie  $\text{RG} = k_4 c_{\text{MR}} c_{\mathbf{1,2,3}}$  der Rückbildung der Quellen  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  für **1**, **2**, **3** sowie der Bildung der 'Cyclobutane' (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub>, (**3**)<sub>2</sub>, d.h. durch die Konstanten  $k_3$ ,  $k_4$  und die Konzentration  $c_{\text{MX}}$  und  $c_{\text{MR}'}$  bestimmt. Für reaktive Fänger gilt allerdings häufig  $k_6 > k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ , so daß die Abfanggeschwindigkeiten wesentlich durch die Bildungsgeschwindigkeiten von **1**, **2**, **3** aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  festgelegt werden.

### 2.1. Reaktionen von **1**, **2**, **3** mit Fängern

Nach unseren Studien vermindert sich die Geschwindigkeit der nach  $2\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**) +  $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{LiX} \rightarrow [-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$  [(**2**)<sub>2</sub>] +  $2\text{LiX}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Fängerabwesenheit unter Bildung von (**2**)<sub>2</sub> erfolgenden Thermolyse von  $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{OME}$ , OPh; vgl. Schema 1) mit dem Reaktionsfortschritt, da die Geschwindigkeit der Rückbildung des Edukts aus **2** und  $\text{LiX}$  mit zunehmender Konzentration des Alkohols wächst ( $k_3 > k_4$ ). Trägt man demgemäß  $\ln(c/c_0)$  ( $c_0$ ,  $c$  = Eduktkonzentrationen zu Reaktionsbeginn und zu den Zeiten  $t$ ) gegen die Reaktionszeit  $t$  im Sinne einer 1. Reaktionsordnung auf, so ergibt sich anstelle einer Geraden eine Linie mit abnehmender Steigung (Abb.

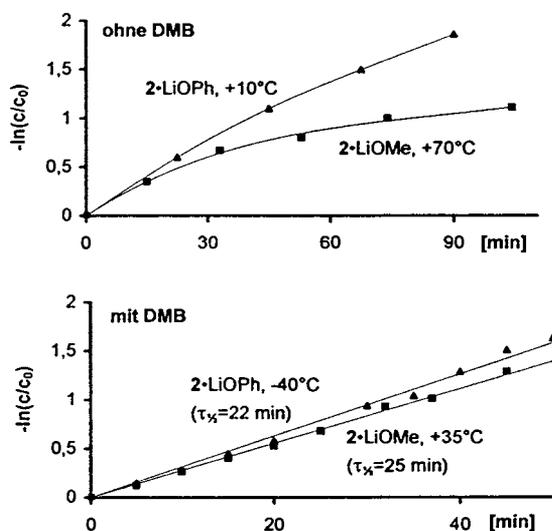


Abb. 1. Kinetik (ausgewertet nach 1. Reaktionsordnung) der Thermolyse von  $\text{Me}_2\text{GeOMe-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (2·LiOMe) und  $\text{Me}_2\text{GeOPh-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (2·LiOPh) in  $\text{Et}_2\text{O}$  ohne DMB und mit DMB in 23fachem (2·LiOMe) bzw. 15fachem Überschuß (2·LiOPh).

1). Demgegenüber erfolgen die Thermolysen von  $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (X = OMe, OPh) in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Anwesenheit von DMB im Überschuß nach 1. Reaktionsordnung unter ausschließlicher Bildung von DMB-Abfangprodukten [3] (vgl. Abb. 1;  $k_3c_{\text{MX}}c_2$ ,  $k_4c_{\text{MR}}c_2 < k_6c_{\text{F}}c_2$ ).

Der aufgezeigte Sachverhalt gilt allgemein: Die Thermolysen der Quellen  $\text{Me}_2\text{EX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  für **1**, **2**, **3** verlaufen unabhängig von den Fängern für **1**, **2**, **3** gleich rasch und nach 1. Reaktionsordnung, sofern unter vergleichbaren Bedingungen gearbeitet wird (E, M, X, Solvens, Temperatur übereinstimmend) und die Fänger genügend reaktiv sind ( $k_6 \gg k_2$ ) oder in großem Überschuß vorliegen ( $c_{\text{F}} \gg c_{\text{MX}}$ ,  $c_{\text{MR}}$ ). Die Abfanggeschwindigkeiten werden dann nur durch die Bildungsgeschwindigkeiten von **1**, **2**, **3** aus  $\text{Me}_2\text{EX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  bestimmt, die wiederum sehr stark von der Art der Quellen  $\text{Me}_2\text{EX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  und der des Solvens abhängen. Nach unseren Ergebnissen wächst die Zerfallsneigung der solvensgelösten Verbindungen  $\text{Me}_2\text{EX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  in Richtung E = Si, Ge, Sn bzw. X = OMe, OPh, F, Br bzw. Solvens = Pentan, THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  [2].

Interessanterweise erhöhen sich nach unseren Studien die Geschwindigkeiten von Abfangreaktionen, die zweistufig über polare Zwischenstufen erfolgen (z.B. Insertionen in MR, MX) bei Ersatz von Pentan durch  $\text{Et}_2\text{O}$  und von  $\text{Et}_2\text{O}$  durch THF stark, während sich in gleicher Richtung die Geschwindigkeiten von einstufig (konzertiert, synchron) verlaufenden Abfangreaktionen wie [3 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen wenig verändern. Tropft man demgemäß zu  $\text{Me}_2\text{EBr-}$

$\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  (E = Si, Ge) in  $\text{Et}_2\text{O}$  und dem reaktionsträgen Fänger  $\text{'Bu}_3\text{SiN}_3$  oder zu  $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF und dem mäßig reaktiven Fänger DMB jeweils bei  $-78^\circ\text{C}$  Butyllithium  $\text{Li}^t\text{Bu}$  in Hexan oder Phenyllithium LiPh in Cyclohexan/ $\text{Et}_2\text{O}$ , so bilden sich überwiegend oder ausschließlich die Cyclobutane (**1**)<sub>2</sub> bzw. (**2**)<sub>2</sub>, während in Pentan in ersterem und  $\text{Et}_2\text{O}$  in letzterem Falle bevorzugt  $\text{'Bu}_3\text{SiN}_3$ - bzw. DMB-Abfangprodukte entstehen [4,5]. Da die Reaktivitäten der einstufig reagierenden Fänger mit der Temperatur stärker anwachsen als die der mehrstufig reagierenden Fänger, verlaufen bei geeignet hohen Temperaturen ausschließlich die Synchronreaktionen.

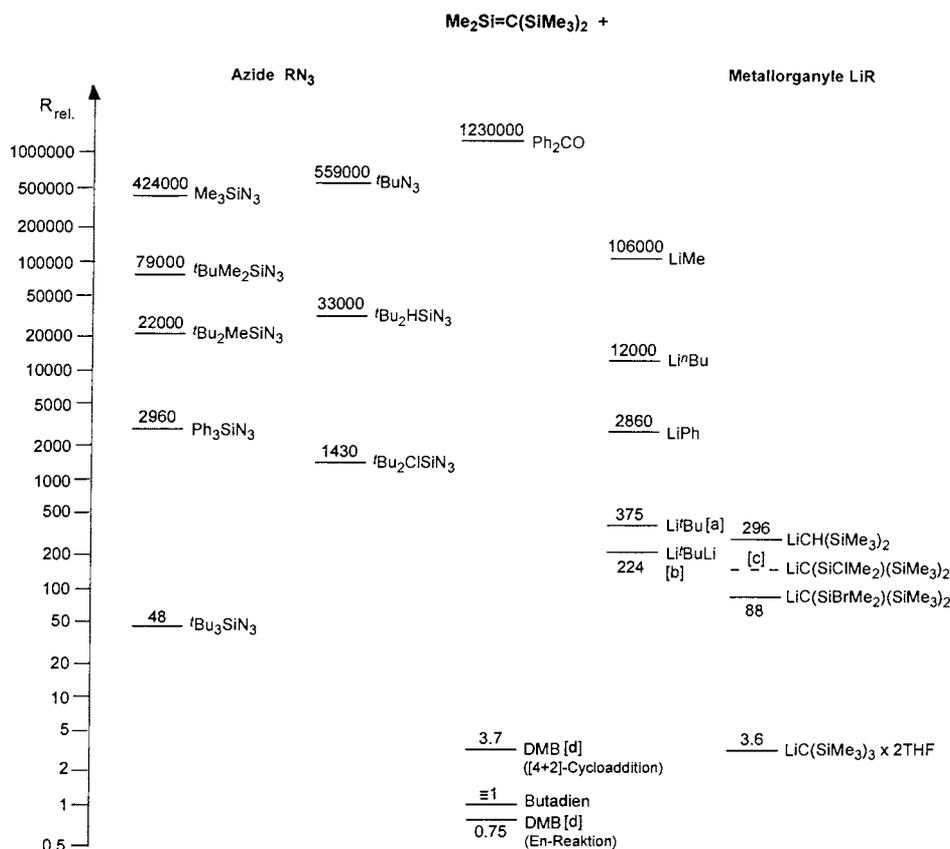
Abfangprodukte der Intermediate **1**, **2**, **3** mit Fängern bilden sich nur untergeordnet, falls diese ausgesprochen unreaktiv sind (z.B. *cis*-Pentadien) oder falls die mit den Fängern um die Intermediate konkurrierenden Metallierungsprodukte  $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$  vergleichsweise reaktiv sind (z.B.  $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF, vgl. [2] und Abschnitt 3). Man erhält dann trotz Fängeranwesenheit hauptsächlich oder ausschließlich 'Cyclobutane' ( $k_6 < k_2$ ).

## 2.2. Reaktionen von **1**, **2**, **3** mit $\text{Me}_2\text{EX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{MR}'$

Innerhalb der Gruppe der Fänger für **1**, **2** und **3** kommen den Metallierungsprodukten  $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$  mittlere Fängerqualitäten zu (vgl. [5,6] und Tabelle 1). Sie konkurrieren deshalb mit MX um die Intermediate (vgl. Schema 1). Ist MX ein besserer Fänger als  $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $k_3 > k_4$ ), so beobachtet man ein Verhalten, das der Thermolyse von  $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (X = OMe, OPh) in Abwesenheit von DMB entspricht (Abb. 1) und z.B. auch im Falle der Thermolyse von  $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{1·LiBr}$  in THF (vgl. [4]) und in Pentan (vgl. Reaktionen von  $\text{Li}^t\text{Bu}$  mit  $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  [2]) aufgefunden wird, da offensichtlich die Verbindung **1·LiBr** in THF sehr beständig ( $k_3 = \text{groß}$ ), in Pentan sehr insertionsträge ist ( $k_4 = \text{klein}$ ). Rascher als aus **1·LiBr** in THF und Pentan und zudem nach 1. Reaktionsordnung entsteht (**1**)<sub>2</sub> aus **1·LiBr** in  $\text{Et}_2\text{O}$ , so daß wohl nunmehr MX ein schlechterer Fänger als  $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$  ist ( $k_3 < k_4$  bzw. zunächst  $k_3c_{\text{MX}}c_1 < k_4c_{\text{MR}}c_1$ ). Entsprechendes gilt für die Thermolyse von **1·LiF**, **1·LiCl** und **1·LiI** in  $\text{Et}_2\text{O}$  [4]. Des weiteren wurde gefunden, daß sich die 'Cyclobutane' aus  $\text{Me}_2\text{GeX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  rascher (d.h. bei tieferen Temperaturen) als aus  $\text{Me}_2\text{SiX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bilden (gleiches X); auch erfolgt in beiden Fällen die Cyclobutanbildung in THF langsamer als in  $\text{Et}_2\text{O}$  [2,4,7]. Schließlich entstehen die Cyclobutane aus  $\text{Me}_2\text{EBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  rascher, aus  $\text{Me}_2\text{EOPh-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  langsamer als aus  $\text{Me}_2\text{EF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (gleiches E).

Tabelle 1

Relative Geschwindigkeiten (Reaktivitäten)  $R_{\text{rel.}}$  der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**) (erzeugt aus  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ ) mit Aziden und Metallorganylanen (Referenz ist Butadien mit  $R_{\text{rel.}} \equiv 1$ )



[a] H-Übertragung aus  $\text{Li}^t\text{Bu}$ . [b] In Pentan;  $t\text{Bu}$ -Übertragung aus  $\text{Li}^t\text{Bu}$ . [c] Nur qualitativ bestimmt; offensichtlich Reaktivitätserhöhung mit wachsender Elektronegativität von X. [d] Relative Reaktivität von DMB zu Butadien vgl. Lit. [3].

### 2.3. Reaktionen von **1**, **2**, **3** mit MR

Alkalimetallorganyle MR stellen reaktive Fänger für **1**, **2** und **3** dar ( $k_5 = \text{groß}$ ), doch ist ihre aktuelle Konzentration während des Zutropfens zu Lösungen von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{R}'\text{Br}$  wegen ihrer sehr hohen Metallierungsgeschwindigkeiten ( $k_1 > k_2$ ) klein ( $c_{\text{MR}} = \text{klein}$ ). Die Mengen der durch Addition von MR an die Intermediate **1**, **2** und **3** hervorgehenden Addukte  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  (Übergang in  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  möglich [2]) wird hiernach durch die — temperaturabhängigen — Konstanten  $k_1, k_2, k_3, k_4$  und die Konzentrationen  $c_{\text{R}'\text{Br}}, c_{\text{MR}}, c_{\text{MR}}$  bestimmt. Wie u.a. gefunden wurde ([2,7,8]) bilden sich im Zuge der Synthese von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  aus MR und  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  unter vergleichbaren Bedingungen wachsende Mengen an  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  in Richtung  $\text{MR} = \text{LiPh} < \text{Li}^n\text{Bu}$  und  $\text{R}'\text{Br} = \text{Me}_2\text{SiX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2 < \text{Me}_2\text{GeX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2 < \text{Me}_2\text{SnX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie  $\text{Me}_2\text{EOPH}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2 < \text{Me}_2\text{EF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2 < \text{Me}_2\text{EBR}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ .

### 3. Relative Reaktivitäten von MR sowie $\text{RN}_3$ hinsichtlich **1**

Nicht nur die durch  $k_2$  charakterisierten Bildungsgeschwindigkeiten von **1**, **2** und **3** aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ , sondern auch die durch  $k_6$  charakterisierten Geschwindigkeiten der Abfangreaktionen sind sehr unterschiedlich. Dies konnten wir anhand relativer Geschwindigkeiten der [4 + 2]Cycloadditionen und En-Reaktionen organischer Diene und Ene an **1**, **2**, **3** [3] sowie anhand relativer Geschwindigkeiten der Insertion von **1** in EH-Bindungen von ROH, RSH,  $\text{RNH}_2$  usw. [9] bereits zeigen. In ersteren Fällen ergab sich hierbei eine vergleichbare Reaktivitätsfolge der Diene und Ene hinsichtlich **1**, **2** und **3** [3]. Die Tabelle 1 gibt nun relative Geschwindigkeiten (Reaktivitäten)  $R_{\text{rel.}}$  der Insertion von **1** in die Li-C-Bindung von lithiumorganischen Verbindungen LiR sowie der [3 + 2]Cycloaddition von **1** an Organyl- und Silylazide  $\text{RN}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  wieder, bezogen auf die Geschwindigkeit der [4 + 2]-Cycloaddition von **1** an

Butadien (vgl. Schema 1; zum Vergleich ist auch  $R_{rel}$  für die [2 + 2]-Cycloaddition von **1** und  $Ph_2CO$  sowie für die [4 + 2]-Cycloaddition und En-Reaktion von **1** und DMB unter gleichen Bedingungen wiedergegeben). Es ist anzunehmen, daß die aufgefundene Reaktivitätsfolge der Fänger auch hinsichtlich **2** und **3** zutrifft.

Ersichtlicherweise sind alle untersuchten Fänger  $RN_3$  und LiR hinsichtlich **1** reaktiver als Butadien (rel. Reaktivitätsunterschiede zwischen reaktionsfreudigen und -trägen Fängern  $RN_3$  sowie LiR bis zu 15 000). Sie sind unter den Fängern für **1** zu den reaktiveren zu zählen (reaktionsfreudige und -träge Diene und Ene setzten sich bis zu ca. 3 000mal rascher und bis zu ca. 0.05mal langsamer als Butadien mit **1** um; rel. Reaktivitätsunterschiede somit bis zu ca. 60 000 [3]).

Die Reaktivität sowohl von MR als auch  $RN_3$  sinkt mit wachsender Sperrigkeit von R ( $LiMe > Li^iBu > LiPh > Li^iBu$ ;  $LiMe > LiCH(SiMe_3)_2 > LiC(SiMe_3)_3$ ;  $Me_3SiN_3 > ^iBuMe_2SiN_3 > ^iBu_2HSiN_3 > ^iBu_2MeSiN_3 > Ph_3SiN_3 > ^iBu_3SiN_3$ ). Die Ergebnisse sprechen für die Bedeutung der Knüpfung einer Bindung zwischen R der Organyle LiR bzw. des R-benachbarten N-Atoms der Azide  $RN_3$  und dem ungesättigten Si-Atom in **1** im Zuge der Bildung der aktivierten Komplexe (erstere Reaktionen verlaufen mehrstufig, letztere einstufig über aktivierte Komplexe [2]). Neben diesen *sterischen* spielen aber auch *elektronische* Effekte eine Rolle, wobei erstere Effekte offensichtlich ausschlaggebender sind (z.B. wächst die Basizität von  $R^-$  der Metallorganyle MR anders als deren Reaktivität in Richtung  $LiPh < LiMe < Li^iBu < Li^iBu$ ). Doch dürfte die Abnahme der Fängerqualitäten in Richtung  $LiC(SiClMe_2)(SiMe_3)_2 > LiC(SiBrMe_2)(SiMe_3)_2 > LiC(SiMe_3)_3$  bzw.  $LiR'/THF > LiR'/Et_2O > LiR'/Pentan$  und  $^iBu_2MeSiN_3 > ^iBu_2ClSiN_3$  elektronische Ursachen haben. Die unerwartet hohe Fängerqualität des vergleichsweise sperrigeren Azids  $^iBuN_3$  kann möglicherweise damit erklärt werden, daß in aktivierten Komplexen aus **1** und Organylaziden die Bindungsbeziehungen des N-Atoms am Azidende bereits stärker ausgeprägt sind als in aktivierten Komplexen aus **1** und Silylaziden (bezüglich der aktivierten Komplexe vgl. [2]).

#### 4. 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  $Li^iBu$  in Hexan, LiPh in Benzol/ $Et_2O$  bzw. Cyclohexan/ $Et_2O$ ,  $Me_3SiN_3$ ,  $Ph_2CO$ , 1,3-Dimethylbutadien (DMB). Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert:  $Me_2EX-CBr(SiMe_3)_2$  [4,7,8],  $^iBuN_3$  [10],  $^iBuMe_2SiN_3$  [11],

$^iBu_2MeSiN_3$  [5],  $^iBu_2HSiN_3$  [5],  $^iBu_2ClSiN_3$  [5],  $^iBu_3SiN_3$  [12],  $Ph_3SiN_3$  [13].

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  $(M^+ - Me)$ -Peaks sowie deren Isotopenmuster.

#### 4.1. Reaktionen von $Me_2EBr-CBr(SiMe_3)_2$ ( $E = Si, Ge$ ) mit MR in organischen Solvenzien bei variablen Temperaturen in Anwesenheit von $RN_3$

Man tropft zu einer auf  $T^\circ C$  gekühlten Lösung von  $x$  mmol  $Me_2EBr-CBr(SiMe_3)_2$  ( $x = 0.3$  bis 1.0) und  $nx$  mmol  $RN_3$  ( $n = 1$  bis 20;  $R = ^iBu, Me_3Si, ^iBuMe_2Si, ^iBu_2MeSi, ^iBu_2HSi, ^iBu_2ClSi, ^iBu_3Si$ ) in Pentan, Diethylether, Tetrahydrofuran  $x$  mmol LiPh in Cyclohexan/Diethylether, LiMe in Diethylether,  $Li^iBu$  in Hexan oder  $Li^iBu$  in Pentan, erwärmt auf Raumtemperatur, kondensiert alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, versetzt den Rückstand mit 5 ml Pentan, trennt Ungelöstes ab und vermisßt die Probe zur Ausbeutebestimmung der Produkte nach Ersatz von Pentan durch  $C_6D_6$  NMR-spektroskopisch (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben, vgl. [2,4,5,7] sowie weiter unten). Zur Isolierung und Charakterisierung gebildeter thermolabiler Dihydrotriazole = [2 + 3]-Cycloaddukte von  $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$  und  $RN_3$  müssen letztere Operationen bei genügend tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Andernfalls entstehen Folgeprodukte der [2 + 3]-Cycloaddukte. Tabelle 2 gibt einige der mit  $Me_2SiBr-CBr(SiMe_3)_2$  durchgeführten Reaktionen — zusammen mit gebildeten Produkten **1**· $RN_3$  sowie deren Folgeprodukten — wieder. Bezüglich weiterer Umsetzungen sowie auch Reaktionen mit  $Me_2GeX-CBr(SiMe_3)_2$  vgl. [7].

##### 4.1.1. Reaktion von $Me_2SiBr-CBr(SiMe_3)_2$ und $^iBu_2HSiN_3$ mit $Li^iBu$

Zu einer auf  $-78^\circ C$  gekühlten Lösung von 0.328 g (0.873 mmol)  $Me_2SiBr-CBr(SiMe_3)_2$  und 0.170 g (0.873 mmol)  $^iBu_2HSiN_3$  in 12 ml  $Et_2O$  (A) bzw. von 0.370 g (0.983 mmol)  $Me_2SiBr-CBr(SiMe_3)_2$  und 0.940 g (5.07 mmol)  $^iBu_2HSiN_3$  (B) tropft man 0.880 bzw. 0.983 mmol  $Li^iBu$  in 0.5 ml Hexan. Laut  $^1H$ -NMR bei tiefen Temperaturen bildet sich hierbei eine Substanz, bei der es sich offensichtlich um das [2 + 3]-Cycloaddukt von  $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$  und  $^iBu_2HSiN_3$  handelt. — [ $^1H$ -NMR ( $Et_2O, -40^\circ C, iTMS$ ):  $\delta = 0.136$  (s; 2  $SiMe_3$ ), 0.327 (s;  $SiMe_2$ )], das aber oberhalb  $-10^\circ C$  unter [2 + 3]-Cycloreversion in  $(Me_3Si)_2CN_2$  (Identifizierung: [5]) und das Silanimin  $Me_2Si=NSiH^iBu_2$  zerfällt, das quantitativ dimerisiert (A) oder  $^iBu_2HSiN_3$  addiert (B).

Tabelle 2

Ausbeuteprozente (%) der gebildeten Produkte nach Zugabe von  $x$  mmol MR (LiPh in  $C_6H_{12}/Et_2O$ , LiMe in  $Et_2O$ , Li<sup>n</sup>Bu in  $C_6H_{14}$ , Li<sup>n</sup>Bu in  $C_3H_{12}$ ) zu  $x$  mmol  $Me_2SiBr-CBr(SiMe_3)_2$  und  $y$  mmol  $RN_3$  (Molverhältnis  $n = x$  zu  $y$ ) in Pentan Pe, Diethylether  $Et_2O$  oder Tetrahydrofuran THF ( $c$  = Konzentration von vorgelegtem  $Me_2SiX-CBr(SiMe_3)_2$ ) bei  $T^\circ C$  und Erwärmung des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur<sup>a</sup>

MR	RN <sub>3</sub>	Molv. $n$	Solvens	$c$ (mol l <sup>-1</sup> )	T (°C)	Produkte (%)		
						R <sup>n</sup> Br	1•RN <sub>3</sub>	
LiMe	Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	1/12	Et <sub>2</sub> O	0.03	-78	5	95 <sup>b</sup>	
		1/12	THF	0.03	-78	6	94 <sup>b</sup>	
Li <sup>n</sup> Bu	'Bu <sub>2</sub> MeSiN <sub>3</sub>	1/12	Et <sub>2</sub> O	0.06	-78	18	82	
		'BuN <sub>3</sub>	1/3	Et <sub>2</sub> O	0.04	-78	0	100
	Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	1/11	Pe	0.03	-78	4	96 <sup>b</sup>	
		'Bu <sub>2</sub> MeSiN <sub>3</sub>	1/3	Et <sub>2</sub> O	0.06	-78	0	100
		1/3	THF		0.05	-78	0	100
	'Bu <sub>2</sub> ClSiN <sub>3</sub>	1/5	Et <sub>2</sub> O	0.07	-78	0	100 <sup>c</sup>	
			Et <sub>2</sub> O	0.07	-78	0	100 <sup>c</sup>	
		1/1	Et <sub>2</sub> O	0.07	-78	0	100 <sup>c</sup>	
			Et <sub>2</sub> O	0.07	-78	0	100 <sup>c</sup>	
'Bu <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	1/3	Et <sub>2</sub> O	0.13	-30	54	46 <sup>d</sup>		
	1/12	Et <sub>2</sub> O	0.05	-78	57	26 <sup>d</sup>		
LiPh	'Bu <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	1/20	Et <sub>2</sub> O	0.03	-78	0	100	
Li <sup>n</sup> Bu	Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	1/11	Pe	0.03	-78	0	43 <sup>e</sup>	

<sup>a</sup> Es bedeuten R<sup>n</sup>Br = 'Substitutionsprodukte'  $Me_2SiR-CBr(SiMe_3)_2$  mit R = Me, <sup>n</sup>Bu, 'Bu, 1•RN<sub>3</sub> = Dihydrotriazole oder deren Folgeprodukte.

<sup>b</sup> Zerfall des [2+3]-Cycloaddukts 1•Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> um -15°C unter *Isomerisierung* zu [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NSiMe<sub>2</sub>]C(N<sub>2</sub>)SiMe<sub>3</sub> und [2+3]-*Cycloreversion* zu (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>Si=NSiMe<sub>3</sub> im Reaktionsverhältnis 5: 1 (Et<sub>2</sub>O), 0.7: 1 (THF), 1: 1 (Pe); Me<sub>2</sub>Si=NSiMe<sub>3</sub> bildet mit überschüssigem Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> das Insertionsprodukt Me<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [5].

<sup>c</sup> Zerfall von 1•'BuXSiN<sub>3</sub> bei -10°C (X = H) bzw. -70°C (X = Cl) unter [2+3]-Cycloreversion zu (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>Si=NSiX<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub> [→ Dimeres in Azidabwesenheit ( $n = 1/1$ ) oder [2+3]-Cycloaddukt in Azidanwesenheit ( $n = 1/5$ )].

<sup>d</sup> Zerfall von 1•'Bu<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> < -70°C unter [2+3]-Cycloreversion zu (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>Si=NSi<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub> (→ [2+3]-Cycloaddukt mit 'Bu<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> [5]). Im Falle des Ansatzes bei -78°C bilden sich zusätzlich 17% (1)<sub>2</sub>.

<sup>e</sup> Bezüglich des Zerfalls von 1•Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> vgl. [b] (Isomerisierung zu Cycloreversion ca. 1: 1). Zudem bilden sich 27% einer nicht identifizierten Substanz des Typus Me<sub>2</sub>SiX-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = -0.370$  (s; CH), 0.147 (s; 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.540 (s; SiMe<sub>2</sub>); X möglicherweise N<sub>3</sub> oder Br). Es verbleiben 30% Me<sub>2</sub>SiR-CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Nach Erwärmen der Reaktionslösung **A** auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Versetzen des Rückstands mit 5 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren von Pentan und Umkristallisieren des Rückstands aus Methanol erhält man 1,3-Bis(di-tert-butylsilyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclo-disilazan [-Me<sub>2</sub>Si-NSiH<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in farblosen, viereckigen Säulen, Schmp. 119–201°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = 0.439$  (s; 2 SiMe<sub>2</sub>), 1.068 (s; 4 'Bu), 3.89 (s; 2 SiH). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = 6.59$  (2 SiMe<sub>2</sub>), 20.08 (4 CMe<sub>3</sub>), 28.79 (4 CMe<sub>3</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, eTMS):  $\delta = 2.11$  (2 SiH<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>), 6.92 (2 SiMe<sub>2</sub>). — MS:  $m/z = 373$  (M<sup>+</sup> - 'Bu; 100%). — Analyse (C<sub>20</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>, M<sub>r</sub> = 430.97). Ber. C 55.74, H 11.69, N 6.50, gef. C 56.03, H 10.62, N 6.43.

Nach Erwärmen der Reaktionslösung **B** auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im Hochvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in 5 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (LiBr), Abkondensieren von Pentan und Umkristallisieren des Rückstands aus Pentan erhält man 3-(Di-tert-butylsilyl)-4,4-dimethyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-sila-1-cyclopenten Me<sub>2</sub>Si=NSiH<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>'Bu<sub>2</sub>HSiN<sub>3</sub> in farblosen Nadeln, Schmp. 115–117°C. — <sup>1</sup>H-NMR

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = 0.248$  (s; SiMe<sub>2</sub>), 1.128 (s; 4 'Bu), 3.98 (s; 2 SiH). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = 2.45$  (SiMe<sub>2</sub>), 20.28 (4 CMe<sub>3</sub>), 28.47 (4 CMe<sub>3</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, eTMS):  $\delta = 4.24$  (2 SiH<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>), 5.44 (SiMe<sub>2</sub>). — MS:  $m/z = 400$  (M<sup>+</sup>; 18%), 343 (M<sup>+</sup> - 'Bu; 42%). — Analyse (C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, M<sub>r</sub> = 400.82): Ber. C 53.93, H 11.06, N 13.99; gef. C 52.89, H 10.31, N 13.39.

#### 4.1.2. Reaktion von Me<sub>2</sub>SiBr-CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 'Bu<sub>2</sub>ClSiN<sub>3</sub> mit Li<sup>n</sup>Bu

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.299 g (0.794 mmol) Me<sub>2</sub>SiBr-CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 0.180 g (0.819 mmol) 'Bu<sub>2</sub>ClSiN<sub>3</sub> in 12 ml Et<sub>2</sub>O (**A**) bzw. von 0.354 g (0.940 mmol) Me<sub>2</sub>SiBr-CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 1.090 g (4.959 mmol) 'Bu<sub>2</sub>ClSiN<sub>3</sub> in 13 ml Et<sub>2</sub>O (**B**) tropft man 0.794 bzw. 0.944 mmol Li<sup>n</sup>Bu in 6 ml Hexan. Laut <sup>1</sup>H-NMR zerfällt das hierbei wohl gebildete [2+3]-Cycloaddukt von Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 'Bu<sub>2</sub>ClSiN<sub>3</sub> bereits unterhalb -70°C unter [2+3]-Cycloreversion in (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> (Identifizierung: [5]) und das Silanimin Me<sub>2</sub>Si=NSiCl<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>, das quantitativ dimerisiert (**A**) oder 'Bu<sub>2</sub>ClSiN<sub>3</sub> addiert (**B**).

Nach Erwärmen der Reaktionslösung **A** auf Raumtemperatur Abkondensieren aller im

Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Versetzen des Rückstands mit 5 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (LiBr), Abkondensieren von Pentan und Umkristallisieren aus Benzol erhält man *1,3-Bis(di-tert-butylchlorsilyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan* [ $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NSiCl}^t\text{Bu}_2-$ ]<sub>2</sub> in farblosen Stäbchen, Schmp. 211–213°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = 0.627$  (s; 2 SiMe<sub>2</sub>), 1.090 (s; 4 <sup>t</sup>Bu). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = 7.80$  (2 SiMe<sub>2</sub>), 23.18 (4 CMe<sub>3</sub>), 28.23 (4 CMe<sub>3</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, eTMS):  $\delta = 7.54$  (2 SiMe<sub>2</sub>), 15.39 (2 SiCl<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>). — MS:  $m/z = 441$  (M<sup>+</sup> – <sup>t</sup>Bu; 35%).

Nach Erwärmen der Reaktionslösung **B** auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstands in 5 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (LiBr), Abkondensieren von Pentan und Umkristallisieren des Rückstands aus 1:1 Et<sub>2</sub>O/Pentan erhält man *3-(Di-tert-butylchlorsilyl)-4,4-dimethyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-sila-1-cyclopenten* Me<sub>2</sub>Si=NSiCl<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>ClSiN<sub>3</sub> in farblosen Stäbchen, Schmp. 150–153°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = 0.548$  (s; SiMe<sub>2</sub>), 1.136 (s; 4 <sup>t</sup>Bu). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = 4.18$  (SiMe<sub>2</sub>), 23.27 (4 CMe<sub>3</sub>), 27.67 (4 CMe<sub>3</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, eTMS):  $\delta = 8.24$  (SiMe<sub>2</sub>), 20.03 (2 SiCl<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>): — MS:  $m/z = 468$  (M<sup>+</sup>; 13%), 411 (M<sup>+</sup> – <sup>t</sup>Bu; 12%). — Analyse (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>; M<sub>r</sub> = 469.72): Ber. C 46.03, H 9.02, N 11.92; gef. C 45.23, H 8.74, N 10.91.

#### Anmerkung

Tropft man zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 1.11 mmol Me<sub>2</sub>SiBr–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und ca. 1.20 mmol <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>HSiN<sub>3</sub> in 10 ml Et<sub>2</sub>O zunächst 1.11 mmol Li<sup>n</sup>Bu in 2 ml Hexan, dann 1.73 mmol <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>ClSiN<sub>3</sub> in 2 ml Et<sub>2</sub>O, so enthält die auf Raumtemperatur erwärmte Reaktionslösung nach Ersatz von Et<sub>2</sub>O zunächst durch Pentan (Abfiltrieren von LiBr), dann durch C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> — laut <sup>1</sup>H-NMR — 10% Me<sub>2</sub>Si=NSiH<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>HSiN<sub>3</sub> und 60% [ $-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NSiH}^t\text{Bu}_2-$ ]<sub>2</sub> (Identifizierung s. oben) sowie 30% Me<sub>2</sub>Si=NSiH<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>ClSiN<sub>3</sub> [<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS):  $\delta = 0.392$  (s; SiMe<sub>2</sub>), 1.109/1.153 (s; 2 <sup>t</sup>Bu/2 <sup>t</sup>Bu), 3.89 (s; SiH)].

#### 4.2. Charakterisierung von Produkten aus Reaktionen von Me<sub>2</sub>EX–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit MR Vgl. [2]

##### 4.2.1. Thermolyse von Me<sub>2</sub>SiBr–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Anwesenheit zweier Fänger für Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Zur Bestimmung der relativen Reaktivitäten von LiR bzw. RN<sub>3</sub> sowie Ph<sub>2</sub>CO und DMB hinsichtlich Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, erzeugt bei –78°C in Et<sub>2</sub>O, verfährt man nach drei unterschiedlichen Methoden: Bei den Methoden **A** und **B** werden zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 0.134 g (0.356 mmol) Me<sub>2</sub>SiBr–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Anwesenheit zweier Azide RN<sub>3</sub> bzw. einem Azid RN<sub>3</sub> und Ph<sub>2</sub>CO oder DMB in

5–12 ml Et<sub>2</sub>O 0.356 mmol Li<sup>n</sup>Bu in Hexan getropft. Dann erwärmt man im Falle **A** die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur, kondensiert alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, gibt 5 ml Pentan zum Rückstand und filtriert Ungelöstes (LiBr) ab. Im Falle von **B** wird das Reaktionsgemisch einige Zeit bei –78°C belassen. Anschließend kondensiert man bei –50°C alle im Hochvakuum flüchtigen Anteile ab und versetzt den Rückstand bei –78°C mit 3 ml Et<sub>2</sub>O. Bei Methode **C** werden zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von zwei unterschiedlichen Lithiumorganyle MR bzw. von einem Lithiumorganyl MR und einem Azid RN<sub>3</sub> in 6–12 ml Et<sub>2</sub>O 0.095 g (0.252 mmol) Me<sub>2</sub>SiBr–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 2 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Nach Zugabe von 1 ml MeOH erwärmt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Nach Ersatz von Et<sub>2</sub>O durch Pentan wird Ungelöstes (LiBr) abfiltriert.

Art und relative Mengen der im Zuge nach **A**, **B** und **C** gebildeten Produkte wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch — nach Ersatz des Pentans durch C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> und/oder Et<sub>2</sub>O — durch Integration geeigneter Produktprotonensignale bestimmt (im Falle **B** bei tiefer Temperatur), wobei die NMR Lösungsmittel so gewählt wurden, daß es zu keiner Überlagerung der Protonensignale im Silylbereich kommen konnte. Auch wurden die beiden Fängerkonzentrationen so gewählt, daß die Mengen der gebildeten Produkte NMR-spektroskopisch gut bestimmbar waren. Sofern das Produkt eines Fängers (z.B. Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>; vgl. Tabelle 2) mehrere Folgeprodukte liefert, wurden die Mengen letzterer addiert, sofern ein Fänger (z.B. DMB [4]) mehrere Abfangprodukte liefert, wurde die Menge nur eines Produkts berücksichtigt.

Um möglichst konstante Fängerkonzentrationen zu gewährleisten, wurden die Fänger in großem Überschuß hinsichtlich der Menge an Me<sub>2</sub>SiBr–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eingesetzt. Andernfalls rechnete man mit mittleren Fängerkonzentrationen. Auch wurde im Falle der Reaktionen in Anwesenheit zweier Lithiumorganyle LiR<sup>1</sup> und LiR<sup>2</sup> die Menge der als Lithierungsmittel hinsichtlich Me<sub>2</sub>SiBr–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wirkenden Komponente, z.B. LiR<sup>1</sup>, von der Gesamtmenge des eingesetzten Lithiumorganyls (LiR<sup>1</sup>) abgezogen.

Die relative Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktivität) für die Bildung des Produkts I (aus **1** und Fänger I) hinsichtlich der Bildung des Produkts II (aus **1** und Fänger II) wurde aus den in Tabelle 3 wiedergegebenen relativen Produktmengen P<sub>rel</sub>(I) und P<sub>rel</sub>(II) unter Berücksichtigung der auf **1** (≡ 1) bezogenen relativen Fängermengen F<sub>rel</sub>(I) und F<sub>rel</sub>(II) folgendermaßen berechnet: R<sub>rel</sub>(I) zu R<sub>rel</sub>(II) = P<sub>rel</sub>(I)/F<sub>rel</sub>(I) zu P<sub>rel</sub>(II)/F<sub>rel</sub>(II). Auf diese Weise ergibt sich für die relativen Geschwindigkeiten der Reaktionen von Ph<sub>2</sub>CO und <sup>t</sup>BuN<sub>3</sub> mit Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**) (vgl. Tabelle 3): R<sub>rel</sub>(Ph<sub>2</sub>CO) zu R<sub>rel</sub>(<sup>t</sup>BuN<sub>3</sub>) = 1.87/2.04 zu 1/2.40 = 2.2:1.0. Die auf diese Weise aus den Werten der Tabelle

3 für MR, RN<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>CO und DMB berechneten und auf  $R_{\text{rel}}(\text{Butadien}) \equiv 1$  bezogenen relativen Reaktionsgeschwindigkeiten (Reaktivitäten) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Anmerkungen

(i) Eine Abschätzung der relativen Reaktivitäten von  $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Me}_2\text{SiMe-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$  bezüglich **1** lieferte die Umsetzung von 0.551 mmol  $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (aus 0.551 mmol  $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und 0.551 mmol LiPh in Et<sub>2</sub>O bei –110°C nach einer halbstündigen Reaktionszeit) mit 2.341 mmol  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$  in 10 ml Et<sub>2</sub>O bei –90°C. Laut <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) enthält die auf Raumtemperatur erwärmte und mit 1 ml MeOH versetzte Reaktionslösung dann (**1**)<sub>2</sub> als Produkt der Reaktion von **1** mit  $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (mittlere Menge 0.551/2 = 0.275 mmol) sowie  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$  (mittlere Menge 2.341 – [<sup>3</sup>/<sub>4</sub> × 0.551]: 2 = 2.134 mmol) im Ausbeuteverhältnis 3: 1. Hieraus berechnet sich  $R_{\text{rel}}[\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2]$  zu  $R_{\text{rel}}[\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3] = 3/0.275: 1/2.134 = 23: 1$ . — (ii) (**1**)<sub>2</sub> bildet sich aus  $\text{Me}_2\text{SiCl-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  rascher als aus  $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (vgl. Tabelle 1), was — sofern die LiX-Eliminierung in beiden Fällen vergleichbar rasch erfolgt — auf eine höhere Reaktivität in ersterem Falle hinsichtlich **1** als in letzterem Falle deutet. Da  $\text{Me}_2\text{SiOR-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  offensichtlich hohe Fängerqua-

litäten bezüglich **1** aufweist (vgl. [2]),  $\text{Me}_2\text{SiMe-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  dagegen geringe Fängerqualitäten (vgl. Tabelle 1), nimmt die Reaktivität von  $\text{Me}_2\text{SiX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  bezüglich **1** wohl u.a. mit steigender Elektronegativität von X zu. — (iii)  $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{LiR}'$  liefert im Solvens Et<sub>2</sub>O und Anwesenheit von DMB im Überschuß ausschließlich DMB-Abfangprodukte, in THF ausschließlich das Cyclobutan (**1**)<sub>2</sub>. Offensichtlich ist also die Insertionstendenz von LiR' in THF größer als in Et<sub>2</sub>O.

#### 4.3. Kinetiken der Zerfälle von $\text{Me}_2\text{EX-CM}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = Si, Ge) (gemeinsam mit O. Schieda und Ch.-K. Kim)

Man thermolysiert in evakuierten, abgeschlossenen NMR-Rohren Lösungen von  $\text{Me}_2\text{EX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ , erzeugt aus  $\text{Me}_2\text{EX-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in organischen Solvenzen und äquimolaren Mengen Alkalimetallorganen LiR bei ausreichend niedrigen Temperaturen, in Ab- oder Anwesenheit von DMB bei einer vorgegebenen Zersetzungstemperatur. Die zeitliche Abnahme der Menge an  $\text{Me}_2\text{EX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw. zeitliche Zunahme der Menge an 'Cyclobutanen' (**1**)<sub>2</sub> und (**2**)<sub>2</sub> oder DMB-Abfangprodukten [3] wird dann <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tabelle 3

Bestimmung relativer Reaktionsgeschwindigkeiten (Reaktivitäten) zweier Fänger I und II hinsichtlich  $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**), erzeugt aus  $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und LiR (= einer der Fänger oder Li<sup>n</sup>Bu, falls kein LiR-Fänger anwesend) in Et<sub>2</sub>O bei –78°C<sup>a</sup>

Reakt. Typ	Fänger I/II <sup>b,c</sup>	$F_{\text{rel}}(\text{I}):F_{\text{rel}}(\text{II})$ Menge <b>1</b> $\equiv$ 1	Gefunden $P_{\text{rel}}(\text{I}):P_{\text{rel}}(\text{II})$
B <sup>d</sup>	Ph <sub>2</sub> CO/Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	3.81:4.22	2.62:1
A	Ph <sub>2</sub> CO/BuN <sub>3</sub>	2.04:2.40	1.87:1
A	<sup>t</sup> BuN <sub>3</sub> /Me <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub>	2.66:2.51	1.40:1
A	<sup>t</sup> BuN <sub>3</sub> / <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> MeSiN <sub>3</sub>	2.14:26.16	2.08:1
A	<sup>t</sup> BuN <sub>3</sub> / <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> HSiN <sub>3</sub>	1.29:17.28	1.26:1
A	<sup>t</sup> BuN <sub>3</sub> / <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ClSiN <sub>3</sub>	0.93:20.00	18.20:1
B <sup>e</sup>	<sup>t</sup> BuMe <sub>2</sub> SiN <sub>3</sub> / <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> MeSiN <sub>3</sub>	6.01:5.66	3.81:1
A	Ph <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub> / <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> MeSiN <sub>3</sub>	9.56:1.19	1.08:1
C	Ph <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub> /LiDisyl	0.91:4.82	1.89:1
C	<sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub> /LiDisyl	23.29:1.91	2.23:1
C	LiDisyl/DMB	0.90:20.00	3.36:1 <sup>f</sup>
A	<sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiN <sub>3</sub> /DMB	19.67:19.63	13.00:1 <sup>f</sup>
C	LiDisyl/LiTrisyl	0.72:9.37	6.32:1
C	LiPh/LiDisyl	1.15:5.17	2.15:1
C	Li <sup>n</sup> Bu/LiPh	3.95:4.95	3.35:1
C	LiPh/Li <sup>n</sup> Bu	5.45:4.45	9.34:1
C <sup>g</sup>	Li <sup>n</sup> Bu/Li <sup>n</sup> Bu	1.63:17.74	4.92:1
C	LiMe/Li <sup>n</sup> Bu	4.93:23.64	1.84:1

<sup>a</sup> Aufgeführt sind die vorgegebenen relativen Fängermengen  $F_{\text{rel}}(\text{I})$  und  $F_{\text{rel}}(\text{II})$ , bezogen auf die Menge an  $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2 = \text{Menge an } \mathbf{1} \equiv 1$ , sowie die gefundenen relativen Produktmengen  $P_{\text{rel}}(\text{I})$  und  $P_{\text{rel}}(\text{II})$ .

<sup>b</sup> LiDisyl = LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; LiTrisyl = LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> × 2THF.

<sup>c</sup> Bezüglich der relativen Reaktivität von  $\text{Me}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$  vgl. Abschnitt 4.

<sup>d</sup> NMR-Meßtemperatur –40°C.

<sup>e</sup> NMR-Meßtemperatur –15°C.

<sup>f</sup> [4+2]-Cycloaddukt von **1** mit DMB. Im Falle des LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/DMB-Ansatzes entsteht zusätzlich (**1**)<sub>2</sub> in Spuren.

<sup>g</sup> Solvens = Pentan.

## Anerkennung

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

## Literatur

- [1] 132. Mitteilung über Silicium und seine Gruppenhomologen. Zugleich 57. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 131. (56.) Mitteilung: Ref. [2].
- [2] N. Wiberg, T. Passler, S. Wagner, K. Polborn, J. Organomet. 598 (2000) 292.
- [3] N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, Chem. Eur. J. 4 (1998) 2571 und dort zit. Lit.
- [4] (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.
- [5] N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, Chem. Ber. 120 (1987) 1203.
- [6] (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.
- [7] (a) N. Wiberg, Ch.-K. Kim, Chem. Ber. 119 (1986) 2966, 2980. (b) N. Wiberg, J. Organomet. Chem. 373 (1984) 141.
- [8] N. Wiberg, S.-K. Vasisht, Angew. Chem. 103 (1991) 105; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 93.
- [9] N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, Z. Naturforsch. Teil B 42 (1987) 1062.
- [10] J. Miller, Tetrahedron Lett. 34 (1975) 2959.
- [11] D. Parker, L. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 618.
- [12] (a) M. Weidenbruch, H. Pesel, Z. Naturforsch. Teil B 33 (1978) 1465. (b) L. Sommer, P. Nowakowski, J. Organomet. Chem. 178 (1979) 895.
- [13] (a) J. Thayer, R. West, Inorg. Chem. 3 (1964) 406. (b) N. Wiberg, B. Neruda, Chem. Ber. 99 (1966) 740.