

Silylene R^*XSi ($R^* = Si^tBu_3$; $X = H, Me, Ph, Hal, R^*$): Bildung und Reaktionen[☆]

Nils Wiberg^{*}, Wolfgang Niedermayer

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

Eingegangen am 16 Oktober 2000; akzeptiert am 12 Februar 2001

Professor Dr. Marianne Baudler zum 80. Geburtstag Gewidmet

Abstract

Thermolyses of disupersilylsilanes $R^*_2SiX_2$ ($R^* = \text{supersilyl} = Si^tBu_3$; $X = H, Hal$ or H together with Me, Ph, Br) at about $160^\circ C$ lead — besides R^*X (R^*H preferred to R^*Br) — to silylenes R^*XSi ($X = H, Me, Ph, Br$), the intermediate existence of which is proven by trapping them with Et_3SiH (formation of $Et_3Si-(R^*XSi)-H$), with I_2 (formation of $I-(R^*XSi)-I$) or with $CH_2=CH-CH=CH_2$ (formation of [1+4] cycloadducts). The rate of R^*X elimination increases in direction $R^*_2SiH_2 < R^*_2SiMeH < R^*_2SiBrH$ and $R^*_2SiF_2 < R^*_2SiBr_2 < R^*_2SiI_2$. In addition, silylenes R^*XSi are produced from monosupersilylsilanides $R^*XSiHalM$ ($X = H, Ph, Hal$; $M = Na, MgHal$) by $MHal$ elimination at low temperatures and trapped by inserting them into $SiH-$ or SiM -bonds of Et_3SiH , $R^*PhClSiH$, R^*Na and $R^*XSiHalM$. Thermolyses of R^*SiX_2Na ($X = Cl, Br, I$) yield — via R^*XSi — disilanides $R^*X_2Si-(R^*XSi)-Na$ which at about $-20^\circ C$ eliminate NaX with formation of *trans*-configured disilenes $R^*XSi=SiXR^*$ as intermediates. In addition, R^*SiCl_2Na transforms into $R^*Cl_2Si-(R^*ClSi)_n-Na$ ($n = 2, 3$) which eliminates $NaCl$ with formation of cyclosilanes $(R^*ClSi)_{n+1}$. Finally, disupersilylsilanides $R^*_2SiHalLi$ eliminate LiF at room temperature or $LiCl$ at $-78^\circ C$ or $LiBr$ at $-120^\circ C$ with formation of the silylene R^*_2Si which stabilizes by formation of the silane $R^*_2SiH_2$ and the disilacyclobutane $-R^*HSi-Si^tBu_2-CMe_2-CH_2-$ in the molar ratio 1:6. Possibly, in the latter case R^*_2Si is not formed in the singlet state, as is usual with silylenes, but in the triplet state for the first time. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Silicon; Supersilyl; Silanides; Silylenes; Disilenes; Cyclosilanes

1. Einleitung

Silylene R_2Si werden seit Jahrzehnten eingehend untersucht. Bisher kennt man knapp 10 metastabile Silylene und hat viele Silylene als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen, wie den in Ref. [1] aufgeführten Übersichtsartikeln zu entnehmen ist. In den isolierbaren Silylenen ist das zweibindige Si-Atom typischerweise in einen fünfgliedrigen Ring $-X-C-C-X-Si-$ eingebunden, wobei X ein N-Atom ist (man kennt seit kurzem darüber hinaus auch ein isolierbares Silylen mit $X = C$ [1h]). Acyclische Silylene mit zweibändigem Si-

Atom ließen sich bisher nicht unter Normalbedingungen isolieren.

Die Erzeugung von Silylenen erfolgt in der Regel durch thermische oder photochemische YZ -Abspaltung aus Silanen R_2SiYZ . Thermisch eliminiert man aus R_2SiYZ vielfach Silylverbindungen $YZ = R'_3SiZ$ ($R_2SiZ-SiR'_3 + \text{Wärme} \rightarrow R_2Si + R'_3SiZ$) oder Alkalimetallhalogenide $YZ = MHal$ ($R_2SiHalM + \text{Wärme} \rightarrow R_2Si + MHal$), photochemisch Disilane $YZ = R'_3SiSiR'_3$ oder Oligosilane (z. B. $R_2Si(SiR'_3)_2 + \text{Licht} \rightarrow R_2Si + R'_3SiSiR'_3$). Die thermische Bildung von R'_3SiZ erfolgt normalerweise erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen (Bereich $300-600^\circ C$), wobei Alkoholate $R_3Si(OR)$ leichter, Chloride R_3SiCl weniger leicht als Hydride R_3SiH abgespalten werden [1]. Rascher, d. h. bei niedrigeren Temperaturen, kann die thermische Eliminierung von R'_3SiZ aus sterisch überladenen Silanen $R_2SiZ-SiR'_3$ erfolgen (z. B. $(^iPr_3Si)_2SiH-Si^iPr_3 \rightarrow$

[☆] 142. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 26. Mitteilung über sterisch überladene Verbindungen des Siliciums. 141. (25.) Mitteilung: [5].

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

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

(Pr_3Si) $_2\text{Si} + \text{Pr}_3\text{SiH}$ bei 225°C in Stunden [2]; sterische Reaktionsbeschleunigung). Entsprechendes gilt für die Eliminierung von MHal aus Silaniden R_2SiHalM , die wegen der hohen Bildungstendenz der Metallhalogenide selbst bei Fehlen raumerfüllender siliciumgebundener Substituenten in den Edukten häufig schon bei Raumtemperatur und darunter beobachtbar ist (elektronische Reaktionsbeschleunigung). Eine weitere Methode der Silylenerzeugung besteht schließlich in der Umlagerung von Disilenen gemäß $\text{R}_2\text{Si} = \text{SiR}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{SiR}$ (vgl. Lit. [1f] und [3]).

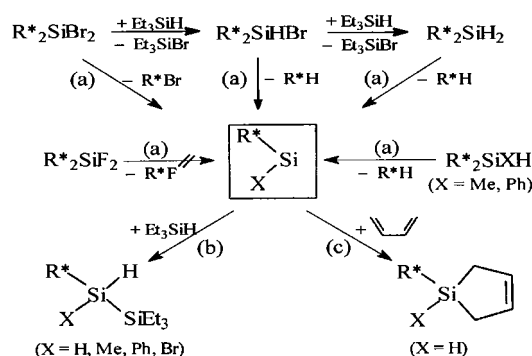
Nun konnten wir mit den Disupersilylsilanen R_2^*SiX_2 ($\text{R}^* = \text{Supersilyl} = \text{Si}^t\text{Bu}_3$; $\text{X} = \text{H, Me, Ph, Hal}$ [4]), den Alkalimetall-supersilylsilaniden $\text{R}^*\text{XSiHalM}$ ($\text{X} = \text{H, Ph, Hal}$; erhältlich durch Reaktion von $\text{R}^*\text{XSiHal}_2$ und M [5]) und den Alkalimetall-disupersilylsilaniden $\text{R}_2^*\text{SiHalM}$ (erhältlich durch Reaktion von $\text{R}_2^*\text{SiHal}_2$ und M [5]) sterisch überladene Verbindungen gewinnen, die leicht, d.h. bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen in Silylene R^*XSi und R_2^*Si überführbar sind. Die betreffenden Silylene entstehen jeweils als reaktive Zwischenprodukte; ihre intermediäre Existenz muß demzufolge durch Reaktionen mit geeigneten chemischen Fängern indirekt sichtbar gemacht werden. Typische Abfangreaktionen für Silylene stellen Insertionen in SiH -Bindungen dar, die laut ab initio Berechnungen [1,6] besonders leicht (leichter als in SiHal -Bindungen) erfolgen, darüber hinaus [1 + 2]-, [1 + 3]- und [1 + 4]-Cycloadditionen.

Nachfolgend sei nunmehr auf unsere Studien zur Erzeugung der Silylene R^*XSi und des Silylens R_2^*Si auf den genannten Wegen, auf den Nachweis ihrer intermediären Existenz und auf einige ihrer chemischen Reaktionen eingegangen (bezüglich vorläufiger Hinweise auf die zur Diskussion stehenden Silylene vgl. Refs. [7,8], bezüglich der Silylenbildung durch Umlagerung gemäß $\text{R}^*\text{HalSi} = \text{SiHalR}^* \rightarrow \text{R}^*\text{Hal}_2\text{Si} - \text{SiR}^*$ vgl. Ref. [9]).

2. Bildung und Reaktionen der Silylene R^*XSi ($\text{R}^* = \text{Si}^t\text{Bu}_3$; $\text{X} = \text{H, Me, Ph, Hal}$)

2.1. Monosupersilylsilylene R^*XSi durch Thermolyse von Disupersilylsilanen R_2^*SiX_2 ($\text{X}_2 = \text{H}_2, \text{HMe}, \text{HPh}, \text{HBr}, \text{F}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$)

Im Sinne des oben Besprochenen eliminieren die Disupersilylsilane R_2^*SiH_2 , R_2^*MeSiH , R_2^*PhSiH , R_2^*SiHBr und $\text{R}_2^*\text{SiBr}_2$ in Triethylsilan als Solvens die Silane R^*H bzw. R^*Br (im Falle von $\text{R}_2^*\text{SiBr}_2$) bereits um 160°C in Tagen (Schema 1, Gleichungen (a)). Auf die intermediäre Existenz der Silylene R^*HSi , R^*MeSi , R^*PhSi und R^*BrSi weist hierbei die Bildung der Insertionsprodukte $\text{R}^*\text{XHSi}-\text{SiEt}_3$ ($\text{X} = \text{H, Me, Ph, Br}$) der betreffenden Silylene in die SiH -Bindung von Et_3SiH

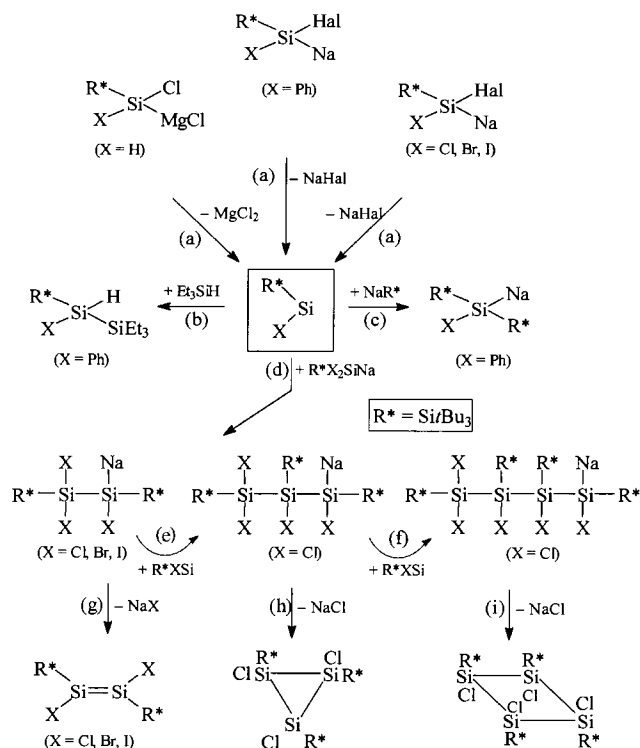


Schema 1. Bildung von R^*HSi aus Disupersilylsilanen und Silylenreaktionen.

(Schema 1, Gleichung (b)). Darüber hinaus spricht die Bildung des [1 + 4]-Cycloaddukts von R^*HSi und Butadien als Folge der Thermolyse von R_2^*SiH_2 und C_4H_6 in C_6D_6 bei 160°C für das Intermediat R^*HSi (Schema 1, Gleichung (c)). Demgegenüber verbleibt R_2^*SiF_2 auch nach wochenlanger Thermolyse bei 225°C in Et_3SiH unverändert. In diesem Zusammenhang sei die Silylenbildung durch Umlagerung von Disilenen erwähnt (s. oben und [1f], [3]), die von uns im Falle von Dihalogen-disupersilyl-disilenen nachgewiesen werden konnte [9]: $\text{R}^*\text{HalSi} = \text{SiHalR}^* + \text{Et}_3\text{SiH} \rightarrow \text{R}^*\text{Hal}_2\text{Si} - \text{SiR}^* + \text{Et}_3\text{SiH} \rightarrow \text{R}^*\text{Hal}_2\text{Si} - \text{SiHR}^*(\text{SiEt}_3)$ (Bildung von R^*XSi mit $\text{X} = \text{R}^*\text{Hal}_2\text{Si}$).

Die Geschwindigkeit der R^*MeSi -Bildung aus sterisch überladenerem R_2^*MeSiH ist etwas größer als die der R^*HSi -Bildung aus R_2^*SiH_2 (vgl. Exp. Teil). Noch rascher thermolysieren offensichtlich R_2^*PhSiH (bisher nicht eingehender untersucht) und wohl auch R_2^*SiHBr und $\text{R}_2^*\text{SiBr}_2$ unter Silylenbildung (vgl. Exp. Teil), wogegen R_2^*SiF_2 deutlich langsamer zerfällt (s. oben). Typischerweise erfolgt die R^*Br -Abspaltung ganz im Sinne des einleitend Besprochenen langsamer als die R^*H -Abspaltung mit der Folge, daß R_2^*SiHBr ausschließlich in R^*BrSi und R^*H übergeht (die Bildung von R^*BrSi erfolgt aus R_2^*SiHBr etwa gleich rasch wie die aus sterisch überladenerem $\text{R}_2^*\text{SiBr}_2$; vgl. Exp. Teil).

Die Thermolyse von R_2^*SiHBr bzw. $\text{R}_2^*\text{SiBr}_2$ in Et_3SiH wickelt sich nicht einheitlich unter Bildung von $\text{R}^*\text{H}/\text{R}^*\text{BrSi}$ bzw. $\text{R}^*\text{Br}/\text{R}^*\text{BrSi}$ gemäß Schema 1, Gleichung (a), ab, da Et_3SiH unter den Reaktionsbedingungen in einer Nebenreaktion zugleich gemäß Schema 1, oberste Reaktionsreihe, mit R_2^*SiHBr bzw. $\text{R}_2^*\text{SiBr}_2$ unter Austausch von Br gegen H und Bildung der Silane R_2^*SiH_2 in erstem bzw. R_2^*SiHBr und R_2^*SiH_2 in zweitem Falle neben Et_3SiBr reagiert. Da die Verbindungen R_2^*SiHBr bzw. R_2^*SiH_2 ihrerseits unter R^*H -Eliminierung in die Silylene R^*BrSi bzw. R^*HSi übergehen (s. oben), welche von Et_3SiH abgefangen werden, enthalten die betreffenden Thermolyselösungen neben $\text{R}^*\text{BrHSi}-\text{SiEt}_3$ zusätzlich $\text{R}^*\text{H}_2\text{Si}-\text{SiEt}_3$ als Silylenabfangprodukte (Molverhältnis im ersten Falle 1:0.6, im zweiten Falle 1:0.3).



Schema 2. Bildung von R^*XSi aus Supersilylsilaniden und Silylenreaktionen (die Reaktion von R^*HSiCl_2 und Mg (THF, 65°C) führt außer zu $(R^*HSi)_3$ und $(R^*HSi)_4$ zu $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ [11]; $R^*PhSiXNa$ geht über R^*PhSi und $R^*PhXSi-SiNaPhR^*$ in isolierbares $R^*PhSi-SiPhR^*$ über; analog Et_3SiH wirkt $R^*PhClSiH$ als Silylenfänger).

Etwas rascher als in Triethylsilan zersetzt sich $R^*_2SiBr_2$ in Benzol in Anwesenheit von Iod. Als Produkte bilden sich R^*Br , R^*SiBrI_2 , R^*I und R^*SiBr_2I im Molverhältnis 7:7:6:6. Zur Erklärung kann man annehmen, daß das aus $R^*_2SiBr_2$ neben R^*Br hervorgehende Silylen R^*BrSi mit Iod das Produkt R^*SiBrI_2 liefert und daß zugleich Iod das Silan $R^*_2SiBr_2$ — ohne Zwischenbildung eines Silylens — unter $SiSi$ -Bindungsspaltung in R^*I und R^*SiBr_2I überführt. Allerdings müsste dann I_2 das Silylen R^*BrSi etwas rascher als Et_3SiH abfangen, da anderenfalls die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit unverständlich bliebe. In diesem Zusammenhang sei auch die Umsetzung von $R^*_2SiH_2$ mit I_2 in Methylchlorid als Solvens bei 65°C erwähnt [10], die im Zuge der Bildung von $R^*_2SiI_2$ als Zwischenprodukt [4] weiter zu R^*I und R^*SiI_3 führt. Letzteres Silan könnte auf dem Wege über das mit I_2 abfangbare, aus $R^*_2SiI_2$ hervorgehende Silylen R^*ISi und/oder auf dem Wege einer $SiSi$ -Bindungsspaltung durch I_2 entstehen (die R^*Hal -Eliminierung aus $R^*_2SiHal_2$ sollte — schon wegen des wachsenden Raumbedarfs des Halogens in Richtung $Hal = F < Cl < Br < I$ — für $R^*_2SiI_2$ deutlich rascher als für $R^*_2SiBr_2$ erfolgen; vgl. hierzu die Thermolysestabilität von $R^*_2SiF_2$ oben).

Deutlich rascher als die Thermolyse von $R^*_2SiH_2$ in Anwesenheit von Triethylsilan oder Butadien und deshalb wohl nicht über das Silylen R^*HSi erfolgen die Umsetzungen von $R^*_2SiH_2$ in C_6D_6 mit S_8 bzw. N_2O zu R^*SH bzw. zu R^*H und vielen nicht identifizierten Verbindungen (vgl. Exp. Teil).

2.2. Monosupersilylsilylene R^*XSi durch Thermolyse von Supersilylsilaniden $R^*XSiHalM$ ($X = H, Ph, Hal$; $M = Na, MgHal$)

Im Sinne des einleitend Besprochenen eliminieren die Supersilylsilanide $R^*HSiCl(MgCl)$, $R^*PhSiClNa$, R^*SiCl_2Na , R^*SiBr_2Na und R^*SiI_2Na , welche durch Metallierung von R^*HSiCl_2 mit Mg von $R^*PhSiHCl$ mit NaR^* bzw. $R^*PhSiClBr$ mit Na sowie von R^*SiCl_2Br , R^*SiBr_3 bzw. R^*SiI_3 mit NaR^* zugänglich sind [11], bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ($-50^\circ C$) $MHal$ unter Bildung der Silylene R^*HSi , R^*PhSi , R^*ClSi , R^*BrSi und R^*ISi (vgl. Schema 2, Gleichungen (a)). Ihre intermediäre Existenz lässt sich durch Abfangreaktionen der betreffenden Spezies, also etwa durch Insertion der Silylene in die SiH -Bindung der Silane Et_3SiH und $R^*PhClSiH$ sichtbar machen (vgl. Schema 2, Gleichung (b)). Weitere typische Abfangreaktionen der Silylene stellen deren Insertionen in SiM -Bindungen von Silaniden dar — z. B. in die $SiNa$ -Bindung von Supersilylnatrium R^*Na oder die der Silylenquellen R^*SiCl_2Na , R^*SiBr_2Na bzw. R^*SiI_2Na (vgl. Schema 2, Gleichungen (c) und (d)).

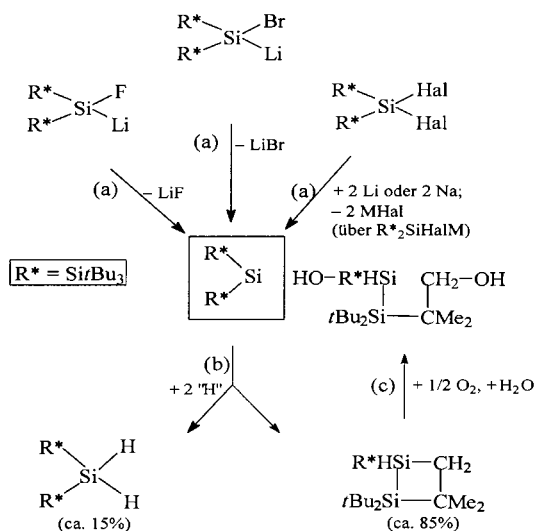
Letztgenannte Insertionen sind typische Folgereaktionen der aus Silylenquellen $R^*XSiHalM$ freigesetzten Silylene R^*XSi . Offensichtlich weisen die betreffenden Quellen sogar vergleichsweise hohe Fängerqualitäten auf. Demgemäß stabilisiert sich etwa das aus R^*SiI_2Na in Anwesenheit von Et_3SiH in THF erzeugte Silylen R^*ISi nicht unter Insertion in die SiH -Bindung und Bildung von $Et_3Si-(R^*ISi)-H$, sondern unter Insertion in die $SiNa$ -Bindung und Bildung von $R^*I_2Si-(R^*ISi)-Na$ [Schema 2, Gleichung (d)]. Das aus R^*SiCl_2Na erzeugte Silylen R^*ClSi lagert sich nach unseren Ergebnissen sogar ein-, zwei- und dreimal in die $SiNa$ -Bindung seiner Quelle unter Siliciumkettenaufbau und Bildung der Silanide $R^*Cl_2Si-(R^*ClSi)_n-Na$ ($n = 1, 2, 3$) ein (Schema 2, Gleichungen (d), (e), (f)).

Die gebildeten Di-, Tri- und Tetrasilanide (Schema 2) eliminieren im Zuge ihrer Bildung bzw. bei weiterem Erwärmen der Reaktionslösungen $NaHal$ unter Bildung von *trans*-konfigurierten Disilenen $R^*XSi-SiXR^*$ ($X = Cl, Br, I$) sowie von Cyclosilanen $(R^*ClSi)_3$ und $(R^*ClSi)_4$ (Schema 2, Gleichungen (g), (h), (i)). Allerdings entstehen die Disilene nur als Zwischenprodukte, wobei ihre intermediäre Existenz aber durch Abfangreaktionen bewiesen werden konnte [9]. In einem Falle ($X = Ph$) erwies sich das Disilen unter Normalbedin-

gungen als metastabil [7,12]: $R^*PhSi=SiPhR^*$ ließ sich demgemäß als Endprodukt der über $R^*PhSiClNa$ und $R^*PhClSi-(R^*PhSi)-Na$ führenden Reaktion von $R^*PhSiClBr$ mit Na isolieren (überschüssiges Na verwandelt das Disilen in ein Monoanion).

Die nachgewiesenen bzw. isolierten Produkte $(R^*XSi)_n$ ($n=2, 3, 4$) stützen die oben vorgestellte Hypothese ihrer Bildung auf den im Schema 2 wiedergegebenen Wegen. Äußerst unwahrscheinlich ist natürlich, daß die Verbindungen $(R^*XSi)_n$ direkt durch Oligomerisierung der Silylenintermediate entstehen, und zwar wegen der anzunehmenden geringen Stationärkonzentration von R^*XSi .

Die relativen Ausbeuten der Produkte $(R^*XSi)_n$ hängen von den relativen Geschwindigkeiten der Silylen-Insertionen in die $SiNa$ -Bindung der Silylenquellen und der der Alkalimetallhalogenid-Eliminierungen aus den Insertionsprodukten ab. So bleibt der Siliciumkettenaufbau im Falle der Thermolyse von sterisch-überladenerem R^*Si_2Na anders als der im Falle der Thermolyse von weniger sperrigem R^*SiCl_2Na schon auf der ersten Stufe stehen. Auch erfolgt die $NaCl$ -Eliminierung aus $R^*Cl_2Si-(R^*ClSi)-Na$ langsamer als aus $R^*Cl_2Si-(R^*ClSi)_n-Na$ ($n=2, 3$); denn nach Protolyse der von $-78^\circ C$ auf $+25^\circ C$ erwärmten Lösung von R^*SiCl_2Na in THF enthält letztere noch $R^*Cl_2Si-SiHClR^*$ (Protonierung des Disilanids), wogegen anstelle der protonierten Tri- und Tetrasilanide nur die Cyclosilane $(R^*ClSi)_n$ aufgefunden werden (da das Disilanid $R^*Cl_2Si-(R^*ClSi)-Na$ bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von $(R^*ClSi)_4$ zerfällt [9], bildet sich das aufgefundene Cyclo-tetrasilan wohl nur teilweise auf den Wegen (d), (e), (f) und (i) des Schema 2).



Schema 3. Bildung von R_2^*Si aus Disupersilylsilaniden und Silylenreaktionen (bzgl. der Quelle für 'H' vgl. allgemeine Ausführungen).

Einen Sonderfall stellt die zu $R^*H_2Si-SiH_2R^*$, $(R^*HSi)_3$ und $(R^*HSi)_4$ führende Umsetzung von R^*HSiCl_2 mit Mg in THF bei $65^\circ C$ dar [11]. Offensichtlich insertiert das durch Thermolyse des zunächst gebildeten Silanids $R^*HSiCl(MgCl)$ entstehende Silylen R^*HSi sowohl in die $SiMg$ -Bindung seiner Quelle als auch in die SiH -Bindung des noch unverändert vorliegenden Edukts R^*HSiCl_2 . Die isolierten Produkte $(R^*HSi)_n$ ($n=3, 4$) bzw. $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ sind dann möglicherweise Folgeprodukte der Insertionsprodukte (das aus R^*SiH und R^*HSiCl_2 hervorgehende Disilan $R^*H_2Si-SiCl_2R^*$ sollte von Mg unter den Reaktionsbedingungen zu $R^*H_2Si-SiH_2R^*$ reduziert werden [11]).

2.3. Disupersilylsilylen R_2^*Si durch Thermolyse von $R_2^*SiHalM$ ($M = Li, Na; Hal = F, Cl, Br$)

Während Lithium-fluoridisupersilylsilanid $LiSiFR_2^*$ (aus $R_2^*SiF_2$ und Li bei $25^\circ C$) bei Raumtemperatur langsam unter LiF-Eliminierung thermolysiert, zerfällt Lithiumchloridisupersilylsilanid $LiSiClR_2^*$ (aus $R_2^*SiCl_2$ und $LiC_{10}H_8$ bei $-100^\circ C$) bereits bei $-78^\circ C$ und Lithiumbromidisupersilylsilanid $LiSiBrR_2^*$ (aus $R_2^*SiBr_2$ und $LiC_{10}H_8$ bei $-130^\circ C$) bereits bei $-120^\circ C$ unter LiBr-Abspaltung. In beiden Fällen ließ sich die intermediäre Existenz der gemäß Schema 3, Gleichungen (a), zu erwartenden Bildung von Disupersilylsilylen chemisch bisher nicht durch Abfangreaktionen indirekt sichtbar machen. Sowohl in Anwesenheit von Triethylsilan als auch *cis*-Buten bildeten sich nicht die erwünschten 1,1-Additions- bzw. [1 + 2]-Cycloadditionsprodukte, sondern gemäß Schema 3, Gleichungen (b), ausschließlich Disupersilylsilan $R_2^*SiH_2$ und das Disilacyclobutan $[-R^*HSi-Si^iBu_2-CMe_2-CH_2-]$. Beide Verbindungen entstehen unabhängig von den Bedingungen der R_2^*Si -Erzeugung (niedrige oder hohe Temperaturen, THF, C_6D_6 , $C_6H_3Me_3$, Et_3SiH oder *cis*- $CH_3-CH=CH-CH_3$ als Solvens) stets im Molverhältnis von ca. 1 : 6, wobei auch in volldeutertem Benzol sowie THF stets nur $R_2^*SiH_2$ gebildet wird. Dies spricht für eine gemeinsame reaktive Vorstufe beider Produkte, nämlich Disupersilylsilylen, dessen zentrales Si-Atom sich in eine CH -Bindung seiner Substituenten einschleibt oder Wasserstoff aus Supersilylgruppen aufnimmt (s. unten). Nur am Rande sei erwähnt, daß das Disilacyclobutan oxidationsempfindlich ist und bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser gemäß Schema 3, Gleichung (c), in ein Dihydroxydisilabutan übergeht.

3. Abschließende Bemerkungen

3.1. Bildung und Reaktionen von Silylenen

Die Disupersilylsilane $R_2^*SiH_2$ und die Supersilylsilylene sowie Disupersilylsilanide $R^*XSiHalM$ sowie

$R_2^*SiHalM$ gehen, wie besprochen, unter thermischer R^*X - bzw. $MHal$ -Eliminierung in Silylene R^*XS_i und R_2^*Si über. Das wohl auf der Seite der Silane und Silanide liegende Gleichgewicht $R_2SiYZ \rightleftharpoons R_2Si + YZ$ verschiebt sich dadurch auf die Seite der Silylene, daß (i) $MHal$ aus dem Reaktionsmedium ausfällt (wohl im Falle von R_2^*SiFLi), daß sich (ii) die aus R_2SiYZ hervorgehenden Silylene unter Bildung von Folgeprodukten stabilisieren (vgl. $R_2^*SiH_2$ -Thermolyse, Exp. Teil) oder daß (iii) die gebildeten Silylene von geeigneten Reaktanden wie Et_3SiH , $CH_2=CH-CH=CH_2$, NaR^* abgefangen werden.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß die $MHal$ -Eliminierung offensichtlich in Stufen erfolgt [1] und wohl von den Silaniden $R_2SiHalM$ mit vierzähligem Silicium über Silylenoide $R_2Si(HalM)$ und Silaylide $R_2^*Si \leftarrow D$ ($D =$ Donorlösungsmittel) zu den Silylenen führt. In den Silylenoiden wirkt $HalM$ möglicherweise im Sinne von $R_2^*Si \leftarrow HalM$ (dreizähliges Silicium) wie ein Donor in den Silayliden. Offensichtlich vermögen die Silylenoide (bzw. Silaylide) teilweise direkt mit den genutzten Silylenfängern zu den isolierten Silylenabfangprodukten abzureagieren. Als Folge der hohen Raumerfüllung des Supersilylrests in den Silylenquellen dürfte letztere Reaktionsmöglichkeit in den hier beschriebenen Fällen wenig wahrscheinlich sein.

3.2. Strukturen

Silylene R_2Si stellen — laut ab-initio Berechnungen — wie Carbene R_2C gewinkelte Moleküle dar [1]. Während aber Carbene im Sinne der Formulierungen R_2C^{**} bzw. R_2C : teils einen Triplett-, teils einen Singulett-Molekülgrundzustand aufweisen (z. B. H_2C^{**} , F_2C), liegen alle bisher untersuchten Silylene im Sinne der Formulierung R_2Si : im Singulett-Molekülgrundzustand vor [1]. Der Übergang in den angeregten Triplett-Molekülzustand R_2Si^{**} erfordert eine mehr oder weniger große Anregungsenergie ΔE_{S-T} und ist mit dem Sprung eines nicht-bindenden Elektrons aus einem sp^n -Molekülorbital des Siliciums mit geringem p-Charakter ($n =$ klein) in ein p-Atomorbital des Siliciums verbunden. Der p-Charakter und damit die Energie des Orbitals der nicht-bindenden Elektronen wächst, d.h. ΔE_{S-T} sinkt wie berechnet wurde [1,6], mit abnehmender Elektronegativität der Reste R in R_2Si und wachsendem, durch raumerfüllende Gruppen R aufweitbarem $R-Si-R$ -Winkel. Beide Effekte zusammen genommen liefern für Silylene R_2Si folgenden Zusammenhang für R und ΔE_{S-T} (kJ mol^{-1}): $R = Me/\Delta E_{S-T} = -98.8$, $H/-77.5$, $SiH_3/-38.9$, $SiMe_3/-13.4$, $Si^iPr_3/+7.1$, $Si^iBu_3/+29.7$. Der Übergang des Singulett- in den Triplett-Zustand findet hierbei im Falle von $Me_2Si/H_2Si/(H_3Si)_2Si$ bei Winkeln größer $140/130/120^\circ$ statt. Somit sind raumerfüllende Silylreste

R in R_2Si prädestiniert für eine Triplett-Silylen-Stabilisierung. Nach experimentellen Studien von P.P. Gaspar und Mitarbeitern liegt $(^iPr_3Si)_2Si$ wohl noch im Singulett-Zustand vor [2], während $(^iPr_3Si)(^iBu_3Si)Si$ möglicherweise bereits einen Triplett-Grundzustand besitzt [13]. Hiernach sollte $(^iBu_3Si)_2Si$ mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Triplett-Silylen sein, dessen Stabilisierung in einer intramolekularen Abstraktion entweder eines oder zweier H-Atome aus der Molekülperipherie bestünde, wobei das im ersten Falle gebildete Diradikal zu $[-R^*HSi-Si^iBu_3-CMe_2-CH_2-]$ cyclisierte und die im zweiten Falle entstehende Verbindung mit zwei radikalischen C-Atomen anschließend Wasserstoff aus der chemischen Umgebung (Solvens) aufnahm. Die Reaktionsträgheit von R_2^*Si hinsichtlich typischer Fänger für Singulett-Silylene (z. B. Et_3SiH , *cis*-Buten) könnte somit sowohl sterische als auch elektronische Ursachen haben.

4. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. ÖV = Ölpumpenvakuum, HV = Hochvakuum. Zur Verfügung standen: Li , Et_3SiH , Butadien, $C_{10}H_8$, *cis*-Buten. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Aktiviertes Mg [11], $R_2^*SiH_2$ [4], R_2^*MeSiH [4], R_2^*HSiBr [4], $R_2^*SiCl_2$ [4], $R_2^*SiBr_2$ [4], $R_2^*SiF_2$ [4], $R^*PhHSiCl$ [10], R^*HSiCl_2 [10], $NaR^* \times 2THF$ [14]. Die Gewinnung von R^*SiCl_2Br erfolgte durch Bromierung von R^*HSiCl_2 mit Br_2 bei $0^\circ C$ in CH_2Cl_2 . Die Verbindung verbleibt in quantitativer Ausbeute nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile [1H -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 1.208$ (s; Si^iBu_3); — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $iTMS$): $\delta = 24.44/30.95$ ($3CMe_3/3CMe_3$); — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , $eTMS$): $\delta = 10.35$ ($SiCl_2Br$), 10.62 (Si^iBu_3)]. Die Lösungsmittel (Et_3SiH , C_6H_6 , C_6D_6 , THF, Pentan, Et_2O , Mesitylen, *cis*-Buten) wurden vor Gebrauch getrocknet.

Für NMR-Spektren standen Multikerninstrumente zur Verfügung: Jeol FX-90Q ($^1H/^{13}C/^{29}Si/^{19}F$: 89.55/22.49/17.75/84.27 MHz), Jeol GX-270 ($^1H/^{13}C/^{29}Si$: 270.17/67.94/53.67 MHz) und Jeol GSX-400 ($^1H/^{13}C/^{29}Si/^{19}F$: 399.78/100.54/79.43/375.97 MHz). Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines INEPT- bzw. DEPT-Pulsprogramms mit energetisch optimierten Parametern für die jeweiligen Substituenten aufgenommen. Für Massenspektren diente ein Gerät Varian CH7 bzw. MStation JMS 700 der Firma Jeol. — Die Produkttrennungen erfolgten mit einem HPLC-Gerät der Firma Waters (Säule 21.2×250 mm; Füllung Zorbax 18; Fluß 21 mL min^{-1} ; Detektion UV bei 223 nm, Refraktometrie).

4.1. Thermolyse von $R_2^*SiX_2$ in An- und Abwesenheit von Silylenfängen

4.1.1. Erzeugung von R^*HSi in Anwesenheit von Triethylsilan bzw. Butadien

(i) Man erwärmt 0.129 g (0.301 mmol) $R_2^*SiH_2$ in 0.4 mL (2.52 mmol) Et_3SiH 30 Tage auf 170°C. Laut NMR-Spektren haben sich ausschließlich $R^*H_2Si-SiEt_3$ und R^*H [14] gebildet. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile und Sublimation des Rückstands bei 110°C im HV erhält man 0.086 g (0.249 mmol; 83%) $R^*H_2Si-SiEt_3$ als farbloses Öl. — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.803$ (q; $^3J_{HH} = 7.9$ Hz; $3CH_2CH_3$), 1.054 (t; $^3J_{HH} = 7.9$ Hz; $3CH_2CH_3$), 1.190 (s; Si^tBu_3), 3.017 (s; SiH_2). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 5.76/8.07$ ($3CH_2CH_3/3CH_2CH_3$), 22.93/31.00 ($3CMe_3/3CMe_3$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -121.14$ (SiH_2 ; bei 1H -Kopplung: t mit $^1J_{SiH} = 159.5$ Hz), -1.63 ($SiEt_3$; bei 1H -Kopplung: m), 20.82 (Si^tBu_3). — IR (KBr): $\nu = 2150$ cm^{-1} (SiH). — MS: $m/z = 344$ (M^+ ; 1%), 315 ($M^+ - Et$; 2%), 287 ($M^+ - Bu$; 100%), 145 ($M^+ - Si^tBu_3$). — Analyse ($C_{18}H_{44}Si_3$, $M_r = 344.8$): Ber. C, 62.70; H, 12.68%; gef. C, 61.89; H, 12.77%. — (ii) Man erwärmt 0.006 g (0.014 mmol) $R_2^*SiH_2$ und 0.070 mmol $CH_2=CH-CH=CH_2$ in 0.4 ml C_6D_6 28 Tage auf 160°C. Laut NMR vollständiger Umsatz von $R_2^*SiH_2$ zum [1 + 4]-Cycloaddukt von R^*HSi und Butadien neben R^*H [14]. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile (einschließlich R^*H) verbleibt $R^*HSiC_4H_6$ als farbloser Feststoff. — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.147$ (s; Si^tBu_3), 1.748 (m/m; 2H/2H von $2CH_2$ (m); $2CH$), 4.185 (t von t; $^3J_{HH} = 6.6$; $^3J_{HH'} = 5.1$ Hz; SiH), 5.754 (m; $2CH$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.28/31.28$ ($3CMe_3/3CMe_3$), 16.23 ($2CH_2$), 132.05 ($2CH$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -31.37$ (SiH ; bei 1H -Kopplung: d von m mit $^1J_{SiH} = 169.7$ Hz) 6.54 (Si^tBu_3). — Anmerkungen: (1) Die 28tägige Thermolyse von $R_2^*SiH_2$ bei 160°C in C_6D_6 führt zu R^*H [14] und vielen nicht identifizierten Verbindungen. — (2) Die 3tägige Thermolyse von $R_2^*SiH_2$ und S_8 in C_6D_6 bei 140°C liefert als tBu_3Si -haltige Substanz ausschließlich R^*SH [15]¹. — (3) Die 3tägige Thermolyse von $R_2^*SiH_2$ und N_2O in C_6D_6 bei 140°C führt zu R^*H [14] und vielen nicht identifizierten Verbindungen.

4.1.2. Erzeugung von R^*MeSi in Anwesenheit von Triethylsilan

Man erwärmt 0.148 g (0.334 mmol) R_2^*MeSiH und 0.4 mL (2.52 mmol) Et_3SiH 20 Tage auf 160°C. Laut NMR-Spektren haben sich ausschließlich $R^*MeHSi-SiEt_3$ und R^*H [14] gebildet. Nach Abkondensieren

¹ 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.10$ (s; Si^tBu_3); — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 23.75/30.31$ ($3CMe_3/3CMe_3$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = 27.7$ (Si^tBu_3).

aller im ÖV flüchtigen Anteile und Sublimation des Rückstands bei 110°C im HV erhält man 0.096 g (0.268 mmol, 80%) $R^*MeHSi-SiEt_3$ als farbloses Öl. — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.407$ (d; $^3J_{HH} = 5.5$ Hz; $SiMe$), 0.807 (q; $^3J_{HH} = 7.8$ Hz; $3CH_2CH_3$), 1.064 (t; $^3J_{HH} = 7.8$ Hz; $3CH_2CH_3$), 1.196 (s; Si^tBu_3), 3.636 (q; $^3J_{HH} = 5.5$ Hz; SiH). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -6.74$ ($SiMe$), 5.15/8.49 ($3CH_2CH_3/3CH_2CH_3$), 23.69/31.68 ($3CMe_3/3CMe_3$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -82.06$ (SiH ; bei 1H -Kopplung: d von m mit $^1J_{SiH} = 156.0$ Hz), -2.41 ($SiEt_3$; bei 1H -Kopplung: m), 16.99 (Si^tBu_3). — IR (KBr): $\delta = 2142$ cm^{-1} (SiH). — MS: $m/z = 385$ (M^+ ; 2%), 343 ($M^+ - Me$; 1%), 329 ($M^+ - Et$; 2%), 301 ($M^+ - Bu$; 100%). — Analyse ($C_{19}H_{46}Si_3$, $M_r = 358.8$): Ber. C, 63.60; H, 12.92%; gef. C, 62.91; H, 12.74%.

4.1.3. Erzeugung von R^*PhSi in Anwesenheit von Triethylsilan

Als Folge der Thermolyse von R_2^*PhSiH in Et_3SiH bei 150°C bildet sich neben R^*H [14] das Silan $R^*PhHSi-SiEt_3$ [11]. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile liefert die Sublimation des Rückstands bei 80°C/HV $R^*PhHSi-SiEt_3$ als farbloses Öl — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.733/0.955$ (m/t; $^3J_{HH} = 7.6$ Hz; $3CH_2CH_3/3CH_2CH_3$), 1.185 (s; Si^tBu_3), 4.223 (breit; SiH), 7.09–7.12/7.67–7.69 (m/m; $m/o-$, $p-H$ von Ph). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 5.48/8.54$ ($3CH_2CH_3/3CH_2CH_3$), 24.03/31.88 ($3CMe_3/3CMe_3$), 128.0/128.2/137.2/137.6 ($m/p-o/i-C$ von Ph). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -67.55$ (SiH , bei 1H -Kopplung: d von m mit $^1J_{SiH} = 158.6$ Hz), -3.96 ($SiEt_3$; bei 1H -Kopplung: d von m mit $^2J_{SiH} = 13.3$ Hz), 17.95 (Si^tBu_3).

4.1.4. Erzeugung von R^*BrSi in Anwesenheit von Triethylsilan

Man erwärmt 0.203 g (0.400 mmol) R_2^*HSiBr (A) bzw. 0.287 g (0.489 mmol) $R_2^*SiBr_2$ (B) in jeweils 0.5 ml (3.1 mmol) Et_3SiH 4 Tage (A) bzw. 6 Tage (B) auf 170°C. Laut NMR haben sich $R^*HBrSi-SiEt_3$, $R^*H_2Si-SiEt_3$ [vgl. 5.1a] und $R_2^*SiH_2$ [4] im Molverhältnis 1.6:1.0:2.2 neben R^*Br [14] und Et_3SiBr [16] (A) bzw. $R^*HBrSi-SiEt_3$, $R^*H_2Si-SiEt_3$ [vgl. 5.1a], R_2^*HSiBr [4] und $R_2^*SiH_2$ [4] im Molverhältnis 3.5:1.2:2.4:1.0 neben R^*Br [14] und Et_3SiBr [16] (B) gebildet. Die Charakterisierung von $R^*HBrSi-SiEt_3$ erfolgte im Verbindungsgemisch. — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.811$ (m; $3CH_2CH_3$), 1.023 (t; $^3J_{HH} = 7.8$ Hz; $3CH_2CH_3$), 1.217 (s; Si^tBu_3), 4.477 (s; SiH). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 5.79/8.51$ ($3CH_2CH_3/3CH_2CH_3$), 24.28/31.55 ($3CMe_3/3CMe_3$). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -32.04$ (SiH ; bei 1H -Kopplung: t von d mit $^1J_{SiH} = 176.2$ Hz und $^3J_{SiH} = 3.1$ Hz), 2.77 ($SiEt_3$), 13.66 (Si^tBu_3). — Anmerkung: Nach dreitägigem Erwärmen von 0.386 g

(0.490 mmol) R^*SiBr_2 und 0.127 g (0.50 mmol) I_2 in 0.4 ml C_6D_6 auf $100^\circ C$ enthält die Reaktionslösung — laut NMR-Spektren — statt des Edukts die Produkte R^*SiBrI_2 [10], R^*Br [14], R^*SiBr_2I [10], R^*I [14] im Molverhältnis 7:7:6:6.

4.1.5. Erzeugung von R^*FSi in Anwesenheit von Triethylsilan

Selbst nach dreiwöchigem Erwärmen von 0.117 g (0.252 mmol) R^*SiF_2 in 0.5 ml Et_3SiH liegt R^*SiF_2 — laut NMR — unverändert in der Reaktionslösung vor.

4.2. Thermolyse von $R^*XSiHalM$ und $R^*_2SiHalM$ in An- und Abwesenheit von Silylenfängern

4.2.1. Erzeugung von R^*HSi (in Zusammenarbeit mit Ch.M.M. Finger)

Sechszehnstündiges Erwärmen von 0.548 g (1.83 mmol) R^*HSiCl_2 und 14.7 mmol aktiviertem Mg in 10 ml THF auf $65^\circ C$ liefert $R^*H_2Si-SiH_2R^*$, $(R^*HSi)_3$, $(R^*HSi)_4$ im Molverhältnis ca. 3:1:6 neben Spuren $R^*_2SiH_2$. Bzgl. Einzelheiten der Umsetzung und Charakterisierung der Produkte vgl. [11].

4.2.2. Erzeugung von R^*PhSi in Anwesenheit von Triethylsilan und Supersilylnatrium

(i) Jeweils 0.4 mmol $R^*PhHSiCl$ und NaR^* liefern (i) in 1 ml (6.3 mmol) Et_3SiH — laut NMR-Spektren der Lösung — ausschließlich $R^*PhHSi-SiEt_3$ neben R^*H [14], (ii) in 2 ml THF/2 mmol Et_3SiH hauptsächlich $R^*PhHSi-SiClPhR^*$ und R^*H [14] neben wenig $R^*PhHSi-SiEt_3$. Bezüglich Einzelheiten der Umsetzung und der Verbindungscharakterisierung von $R^*PhHSi-SiEt_3$ und $R^*PhHSi-SiClPhR^*$ vgl. [11,17]. — (ii) 2.3 mmol $R^*PhHSiCl$ und 1.1 mmol NaR^* liefern in 25 ml THF bei $-78^\circ C$ das zum Silan R^*_2PhSiH mit MeOH protolysierbare Silanid $NaSiPhR^*_2$. Bezüglich Einzelheiten der Umsetzung und der Verbindungscharakterisierung vgl. [10,11].

4.2.3. Erzeugung und Reaktionen von R^*ClSi

Zu 0.434 g (1.15 mmol) R^*SiCl_2Br in 10 ml THF werden 1.15 mmol NaR^* in 2 ml THF getropft. Im Zuge des Erwärmens der dottergelben Suspension von gebildetem Silanid $NaSiCl_2R^*$ (protolysierbar mit CF_3CO_2H zu R^*Cl_2SiH [11]) in THF löst sich $NaSiCl_2R^*$, und man beobachtet eine Entfärbung der Lösung (ab ca. $-40^\circ C$ Wechsel in eine zitronengelbe, bei höheren Temperaturen in eine farblose Lösung). Laut NMR enthält die Lösung dann — nach Protolyse — das Disilan $R^*Cl_2Si-SiHCIR^*$, das Cyclotrisilan $(R^*ClSi)_3$ und das Cyclotetrasilan $(R^*ClSi)_4$ im Molverhältnis 5:2:3. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in 20 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren von Pentan und Lösen des Rückstands in 0.4 ml C_6D_6

erfolgte die Verbindungstrennung durch HPLC mit 60%MeOH/40% t BuOMe. Retentionszeiten: 3.4 min (0.08 mmol $R^*Cl_2Si-SiHCIR^*$), 11.2 min (0.035 mmol $R^*_3Si_3Cl_3$), 24.0 min (0.057 mmol $R^*_4Si_4Cl_4$). Identifizierung von $R^*Cl_2Si-SiHCIR^*$ und von $R^*_4Si_4Cl_4$ durch Vergleich mit authentischen Proben [17,9]. — *cis,trans*-1,2,3-Trichlor-1,2,3-trisupersilylcyclotrisilan $R^*_3Si_3Cl_3$: Farbloser, asbestartiger Feststoff. — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.357$ (s; $Si'Bu_3$), 1.380 (s; 2 $Si'Bu_3$). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 28.00$ (breit; 9 CMe_3), 31.90 (3 CMe_3), 32.32 (6 CMe_3). — $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , eTMS): $\delta = -47.34$ (SiCl), -45.54 (2 SiCl), 31.53 ($Si'Bu_3$), 35.35 (2 $Si'Bu_3$). — MS: $m/z = 786/788/790$ (M^+ ; 100%); 659/661 ($M^+ - tBuCl$, $-HCl$; 56%), 552/554 ($M^+ - tBu_3SiCl$).

4.2.4. Erzeugung und Reaktionen von R^*BrSi

Erwärmung einer auf $-78^\circ C$ gekühlten THF-Lösung von $NaSiBr_2R^*$ (aus $R^*SiBr_3 + NaR^*$ [11]; protolysierbar zu R^*HSiBr_2 [11]) liefert das durch Protolyse mit MeOH oder HBr in $R^*Br_2Si-SiHBrR^*$ überführbare Disilanid $R^*Br_2Si-SiNaBrR^*$ (Bildung ab $-20^\circ C$). Bezüglich Einzelheiten der Umsetzung sowie Charakterisierung der Produkte vgl. [9,11].

4.2.5. Erzeugung und Reaktionen von R^*ISi in An- und Abwesenheit von Triethylsilan

Erwärmung einer auf $-78^\circ C$ gekühlten THF-Lösung von $NaSiI_2R^*$ (aus $R^*SiI_3 + NaR^*$ [11]; protolysierbar zu R^*HSiI_2) liefert in An- oder Abwesenheit von Triethylsilan das durch Protolyse mit MeOH oder HBr in $R^*I_2Si-SiHIR^*$ überführbare Disilanid $R^*I_2Si-SiNaIR^*$ (Bildung ab $-50^\circ C$). Bezüglich Einzelheiten der Umsetzung sowie Charakterisierung der Produkte vgl. [9,11].

4.2.6. Erzeugung von R^*_2Si in An- und Abwesenheit von Silylenfängern

Nach vierwöchiger Lagerung einer Lösung von $LiSiFR^*_2$ (aus $R^*_2SiF_2$ und Li [5]) in C_6H_6 bei Raumtemperatur bzw. nach Erwärmen einer auf -100 bzw. $-130^\circ C$ gekühlten Lösung von $LiSiCIR^*_2$ bzw. $LiSiBrR^*_2$ (aus $R^*_2SiCl_2$ bzw. $R^*_2SiBr_2$ und $LiC_{10}H_8$ [5]) in Pentan/ Et_2O /THF (2:1:4 Volumenteile) auf Raumtemperatur bilden sich (im Falle von $LiSiCIR^*_2$ ab $-78^\circ C$, im Falle von $LiSiBrR^*_2$ ab $-120^\circ C$) — laut NMR-Spektren der Reaktionslösungen — das Disilacyclobutan $-R^*HSi-Si'Bu_2-CMe_2-CH_2-$ und das Silan $R^*_2SiH_2$ [4] im Molverhältnis 6:1. Nach Abkondensieren aller im ÖV flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile und Abkondensieren von Pentan erhält man nach zweimaliger Umkristallisation des Rückstands aus jeweils 5 ml Aceton das Disilacyclobutan in 60–70%iger Ausbeute. — Farbloser, oxidationsempfindlicher Feststoff, Schmp. $245 - 246^\circ C$. — 1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.119$ (s;

CH₂), 1.240 (s; Si^tBu₃ + ^tBu), 1.317 (s; ^tBu), 1.377 (s; CH₃) 1.506 (s; CH₃), 4.262 (d von d mit ³J_{HH} = 5.42 und ³J_{HH} = 9.84 Hz; SiH). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 22.98 (Si(CMe₃)₂ + Si(CMe₃)₂), 30.33 (CH₂), 31.31, 31.39 (Si(CMe₃)₂, Si(CMe₃)₂), 31.81 (Si(CMe₃)₃), 31.91, 32.02 (SiCMe₂) + SiCMe₂), 36.87 (CMe₂). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = -69.98 (SiH; bei ¹H-Kopplung: d von t mit ¹J_{SiH} = 150.5 Hz und ²J_{SiH} = 5.5 Hz), 17.23 (Si^tBu₂), 39.45 (Si^tBu₃). MS: *m/z* = 426 (*M*⁺; 4%), 411 (*M*⁺ - Me; 15%), 369 (*M*⁺ - ^tBu; 100%), 327 (*M*⁺ - ^tBu - C₃H₆; 37%), 313 (*M*⁺ - ^tBu - C₄H₈; 20%), 199 (Si^tBu₃⁺; 18%). — Analyse (C₂₄H₅₄Si₃, *M_r* = 426.9): Ber. C, 67.52; H, 12.75%; gef. C, 66.79; H, 12.68%. — Anmerkungen: (1) Die Reaktionen von 0.20 mmol R₂^{*}SiCl₂ oder von 0.20 mmol R₂^{*}SiBr₂ mit 5 mmol Li bei Raumtemperatur in 5 ml THF (A) bzw. von 0.20 mmol R₂^{*}SiBr₂ mit jeweils 9 mmol Na bei Raumtemperatur in 5 ml THF (B), 3 ml Et₃SiH (C), 0.6 ml C₆D₆ (D), 5 ml Mesitylen (E), 5 ml *cis*-Buten (F) bzw. mit 0.20 mmol NaR* bei -78°C in 1 ml THF (G) führt in allen Reaktionsfällen (A–G) zum Disilacyclobutan —R*HSi–Si^tBu₂–CMe₂–CH₂– und Silan R₂^{*}SiH₂ im Molverhältnis 6:1. — (2) Setzt man das Disilacyclobutan der Laboratmosphäre aus, so kommt es wohl auf dem Wege über ein Oxadisilacyclopentan —R*HSi–Si^tBu₃–CMe₂–CH₂–O– zur Bildung von dessen Hydrolyseprodukt HO–R*HSi–Si^tBu₂–CMe₂–CH₂–OH: — ¹H-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.079 (s; CH₂), 1.245 (s; Si^tBu₃), 1.282 (s; Si^tBu₂), 1.322 (s; CMe₂), 3.203 (s; SiH). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 22.99 (CMe₂), 23.96 (Si(CMe₃)₃), 24.40 (br.: Si(CMe₂)₂), 31.40 (br.: CMe₂), 31.83 (Si(CMe₃)₃), 31.96 (br.: Si(CMe₂)₂), 36.87 (CH₂(OH)). — ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, eTMS): δ = 24.16 (SiH(OH)), 33.14 (Si^tBu₂), 46.90 (Si^tBu₃). MS: *m/z* = 460 (*M*⁺; 4%), 445 (*M*⁺ - Me; 4%), 403 (*M*⁺ - ^tBu; 100%), (*M*⁺ - ^tBu - C₄H₈; 9%). — IR (KBr): ν = 2081 cm⁻¹ (SiH).

Anerkennung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Un-

terstützung der Arbeiten mit Personal- und Sachmitteln.

Literatur

- [1] Reviews über Silylene: (a) P.P. Gaspar, in: M. Jones Jr., R.A. Moss (Eds.), *Reactive Intermediates*, Vol. 1, Wiley, New York, 1978, p. 229; Vol. 2, 1981, p. 335; Vol. 3, 1985, p. 333. (b) Y.-N. Tang, in: R.A. Abramovitch (Ed.) *Reactive Intermediates*, vol. 2, Plenum Press, New York, 1982, p. 297. (c) C.-S. Liv, T.-H. Hwang, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 29 (1985) 1. (d) E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, *Russ. Chem. Rev.* 59 (1990) 531. (e) M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* 130 (1994) 275. (f) P.P. Gaspar, R. West, in: Z. Rappoport, Y. Apeloig (Eds.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 2, Wiley, Chichester, 1998, p. 2463. (g) M. Haaf, T.A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 704. (h) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9722.
- [2] P.P. Gaspar, A.M. Beatty, T. Chen, T. Haik, D. Lei, W.R. Winchester, J. Braddock-Wilkin, N.P. Rath, W.T. Klooster, T. Koetzle, S.A. Mason, A. Albinati, *Organometallics* 18 (1999) 3921.
- [3] M. Kira, S. Ohya, T. Iwamoto, C. Kabuto, *Organometallics* 19 (2000) 1817.
- [4] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, K. Polborn, D. Feuske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 594.
- [5] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *J. Organomet. Chem.* (2001) in press.
- [6] M.C. Holthausen, W. Koch, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 2623.
- [7] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* 163 (1997) 217.
- [8] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, H. Nöth, J. Knizek, D. Fenske, G. Baum, in: N. Auner, J. Weis (Eds.), *Organosilicon Chemistry IV*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, p. 93.
- [9] N. Wiberg, H. Auer, S. Wagner, K. Polborn, G. Kramer, *J. Organomet. Chem.* 619 (2001) 110.
- [10] N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, K. Polborn, *Z. Naturforsch. Teil. B* 55 (2000) 389.
- [11] N. Wiberg, W. Niedermayer, *Z. Naturforsch. Teil. B* 55 (2000) 406.
- [12] N. Wiberg, W. Niedermayer, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in preparation.
- [13] P.P. Gaspar, Privatmitteilung.
- [14] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* 542 (1997) 1.
- [15] Vgl. E. Kühnel, Doktorarbeit, Universität München, 1988.
- [16] W. Einholz, W. Gollinger, W. Hanbold, *Z. Naturforsch. Teil. B* 45 (1990) 25.
- [17] N. Wiberg, H. Auer, W. Niedermayer, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* 612 (2001) 141.