

Supersilyliertes Ethen $\text{trans-}(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{HC}=\text{CH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ und Ethin $(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$

Supersilylated Ethene $\text{trans-}(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{HC}=\text{CH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ and Ethyne $(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$

Hannes Vitz^a, Ulrich Wietelmann^b, Alexander Murso^b, Michael Bolte^a, Matthias Wagner^a
und Hans-Wolfram Lerner^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue-Straße 7,
60438 Frankfurt am Main, Germany

^b R&D Lithium Division Chemetall GmbH, Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt am Main, Germany

Reprint requests to Dr. Hans-Wolfram Lerner. Fax: ++49-69-79829260.

E-mail: lerner@chemie.uni-frankfurt.de

Z. Naturforsch. **2009**, 64b, 223–228; received October 31, 2008

The supersilylated ethene $\text{trans-}(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{HC}=\text{CH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ (triclinic, $P\bar{1}$) is accessible from the reaction of $t\text{Bu}_3\text{SiCHBr}_2$ with $n\text{BuLi}$ at -78°C in THF or Et_2O . The reaction of $\text{Li}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{C}\equiv\text{CH}$ with $t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ leads to the formation of $(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{CH}$ and $(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$. X-Ray quality crystals of $(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ (triclinic, $P\bar{1}$) were obtained by recrystallization from hexane. In contrast to the structures of the disilane $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$ and the disiloxane $t\text{Bu}_3\text{Si-O-Si}t\text{Bu}_3$, the sterically crowded ethene $\text{trans-}(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{HC}=\text{CH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ and ethyne $(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ feature dihedral angles of 60° in the solid-state structures.

Key words: Ethene, Ethyne, Supersilyl, Carbene, Crystal Structure Analysis

Einleitung

Wie sich durch unsere Studien herausgestellt hat, sind sperrige Silylgruppen wie der Tri(*tert*-butyl)silyl- („Supersilyl“-) Substituent durch ihren Elektrondonorcharakter sowie durch ihr chemisch inertes Verhalten und ihre van-der-Waals-Attraktivität besonders geeignet, Verbindungen, deren Molekülgerüste ungewöhnliche Geometrien aufweisen, zu stabilisieren [1, 2]. Anders als sterisch weniger abgeschirmte Silylhalogenide sind Supersilylhalogenide schlechte Silylierungsmittel [3]. So zeigen sie keine Tendenz mit Wasser abzureagieren und lassen sich erst unter drastischen Bedingungen nur mit kleinen, harten Nukleophilen wie F^- , N_3^- oder OH^- unter Freisetzung von Halogenid in die entsprechenden Derivate überführen [4]. Der sterische Anspruch der Supersilylgruppe zeigt sich darüber hinaus eindrucksvoll in den Festkörperstrukturen von $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$ [5] und $t\text{Bu}_3\text{Si-Si-O-Si}t\text{Bu}_3$ [6]. So weist die Struktur von $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{Bu}_3$ eine Si-Si Bindung von $2.70\text{ \AA}$ und Diederwinkel $\alpha_1 = 75^\circ$ bzw. $\alpha_2 = 45^\circ$ auf (vgl. Abb. 1). Im linearen Disiloxan $t\text{Bu}_3\text{Si-O-Si}t\text{Bu}_3$ wurden ebenfalls Diederwinkel von 75° für α_1 und 45° für α_2 bestimmt.

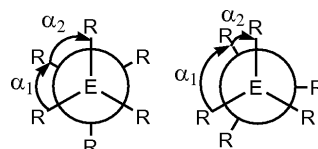
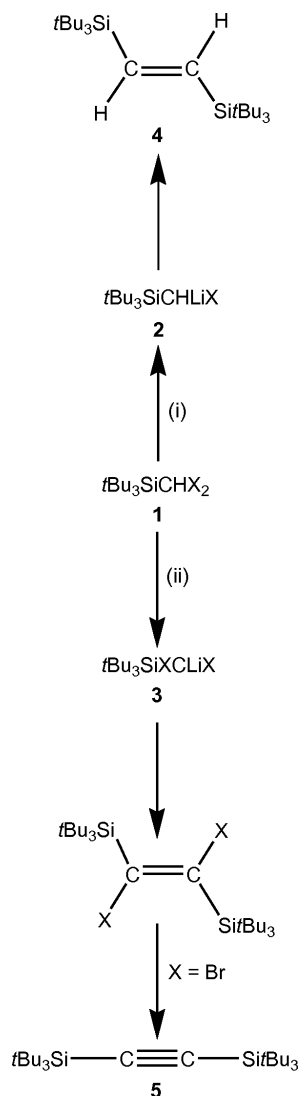


Abb. 1. Diederwinkel $\alpha_1 = \alpha_2 = 60^\circ$ und $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq 60^\circ$ zwischen den Bindungen der dreizähligen Halbschalen.

Beobachtet man zwischen den dreizähligen Halbschalen von alkylsubstituierten Verbindungen $\text{R}_3\text{E-ER}_3$ identische Diederwinkel α_1 und α_2 von 60° , so besteht nach H. Bock keine Wechselwirkung zwischen den Alkylgruppen beider Molekülhälften [7]. Somit eignet sich die Verdrillung der Molekülgerüste aus der optimalen Konformation (Abweichung der Diederwinkel von 60°) als Kriterium für eine sterische Überfrachtung. Sterisch anspruchsvolle Supersilylgruppen sollten die zentralen Molekülgerüste von Ethen und Ethin vollständig abschirmen. Dementsprechend interessierten uns die Festkörperstrukturen und im Speziellen die Diederwinkel von $\text{trans-}(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{HC}=\text{CH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ bzw. $(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{C}\equiv\text{C}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$. Nachfolgend berichten wir über die Synthese dieser beiden Verbindungen sowie über das Resultat deren Röntgenstrukturanalysen.

Ergebnisse und Diskussion

Ausgangssubstanzen zur Synthese von *trans*-(*t*Bu₃Si)HC=CH(Si*t*Bu₃) sind die Dihalogensupersilylmetthane *t*Bu₃SiCHX₂ (X = Cl, Br), die sich durch Dihalogencarbon-Insertion in die Si–H Bindung von *t*Bu₃SiH einfach darstellen lassen [8]. Die Erzeugung der dazu benötigten Dihalogencarbene erfolgt aus HCX₃ (X = Cl, Br) und KOH. Letztlich lässt sich die Synthese von *t*Bu₃SiCHX₂ (X = Cl, Br) bequem in

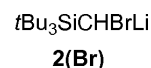


(i) + RLi (R = *n*Bu, Me; X = Br; THF, Et₂O / R = Me; X = Cl; Et₂O). (ii) + RLi (R = *n*Bu; X = Br; Et₂O / R = Me; X = Cl; Et₂O).

Schema 1.

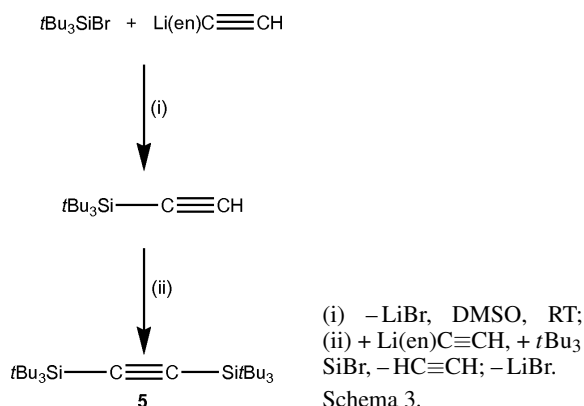
einem Prozess mit zwei Reaktionsphasen bewerkstelligen [8]. Frühere Studien zeigten ein unterschiedliches Reaktionsverhalten von *t*Bu₃SiCHX₂ (X = Cl, Br) gegenüber Methyllithium. So bildeten sich einerseits bei der Reaktion von *t*Bu₃SiCHBr₂ mit einem Äquivalent MeLi hauptsächlich das Dibromethanderivat (*t*Bu₃Si)HCBBr–BrCH(Si*t*Bu₃) bzw. mit vier Äquivalenten MeLi das Ethen *trans*-(*t*Bu₃Si)HC=CH(Si*t*Bu₃). Andererseits konnten beim Einwirken von einem Äquivalent MeLi auf *t*Bu₃SiCHCl₂ ausschließlich die Ethene *trans*-(*t*Bu₃Si)HC=CH(Si*t*Bu₃) und *trans*-(*t*Bu₃Si)CIC=CCl(Si*t*Bu₃) isoliert werden [8]. Da darüber hinaus ein unterschiedlicher Verlauf der Reaktion von *t*Bu₃SiCHX₂ (X = Cl, Br) mit *n*BuLi oder Li gegenüber jener von *t*Bu₃SiCHX₂ (X = Cl, Br) mit MeLi angedeutet wurde [8], entschlossen wir uns, die Reaktion von *t*Bu₃SiCHBr₂ mit *n*BuLi eingehender zu untersuchen.

Nach Einwirken von *n*BuLi auf **1**(Br) in THF bei –78 °C und wässriger Aufarbeitung erhielten wir das Ethen **4** (65 %) sowie das Methanderivat *t*Bu₃SiCH₂Br (35 %). Überraschenderweise bildete sich bei der Umsetzung von **1** mit *n*BuLi bei –78 °C in Et₂O und nach anschließender Einwirkung von Wasser auf das entstandene Reaktionsgemisch neben dem Ethen **4** (35 %), dem Methanderivat *t*Bu₃SiCH₂Br (23 %) und dem Dibromethan (*t*Bu₃Si)HCBBr–BrCH(Si*t*Bu₃) (40 %) zudem auch das Ethin **5** zu 12 %. Offensichtlich entsteht bei der Einwirkung von *n*BuLi auf **1**(Br) in THF bei –78 °C bevorzugt das Carbenoid **2**(Br). Andererseits geht aus der Reaktion von **1**(Br) mit *n*BuLi in Et₂O bei –78 °C neben **2**(Br) durch Deprotonierung von **1**(Br) zunächst, wenn auch zu einem geringen Anteil, das Carbenoid **3**(Br) hervor, welches gemäß Schema 1 zum Ethin **5** weiterreagiert. Das Carbenoid **2**(Br) konnte durch Reaktion mit elektrophilen Reagentien wie Me₃GeCl derivatisiert werden (Schema 2). Durch HPLC gelang es, das bei der Reaktion von **1** mit *n*BuLi sowohl in THF als auch in Et₂O erhaltene Ethen **3** abzutrennen. Bei der Reaktion von **1**(Cl) mit MeLi bei Raumtemperatur entsteht hauptsächlich das Carbenoid **3**(Cl), das letztlich zum Ethen *trans*-(*t*Bu₃Si)CIC=



(i) + E–X (E–X = H–OH, Me₃Ge–Cl, *t*Bu₃SiCHBr–Br), –LiX.

Schema 2.



CCl(Si*t*Bu₃) reagiert. Demgegenüber erfolgt die Bildung des Ethens **4** hierbei über das Carbenoid **2**(Cl). Interessanterweise wird bei den Reaktionen von **1**(Br) mit *n*BuLi oder MeLi die Bildung von *trans*-(*t*Bu₃Si)-BrC=CBr(Si*t*Bu₃) nicht beobachtet.

In besserer Ausbeute als bei der Umsetzung von **1** mit *n*BuLi bei –78 °C in Et₂O lässt sich **5** aus Li(en)C≡CH (en = H₂NCH₂CH₂NH₂) und *t*Bu₃SiBr in DMSO bei Raumtemperatur darstellen (Schema 3). Das Ethin **5** konnte auf Grund seiner verglichen mit der des darüber hinaus gebildeten einfach supersilylierten Ethens (*t*Bu₃Si)C≡CH geringeren Löslichkeit in Aceton leicht abgetrennt werden. Überraschenderweise erfolgte bei gleicher Produktverteilung die Reaktion von Li(en)C≡CH mit *t*Bu₃SiBr rascher als die von Wolczanski und Mitarbeitern [9] beschriebene Umsetzung von NaC≡CH mit *t*Bu₃SiBr. Dadurch gelang es, den Herstellungsprozess der Ethine (*t*Bu₃Si)-C≡CH und **5** von 13 auf 9 Tage zu verkürzen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **5** wurden durch Umkristallisation aus Hexan erhalten. Aus dem Acetonfiltrat wurde mittels Chromatographie (stationäre Phase: Kieselgel; mobile Phase: Hexan) analysenreines, einfach supersilyliertes Ethin (*t*Bu₃-Si)C≡CH erhalten.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Ethens **4** bildeten sich aus Benzol bei Raumtemperatur. Die von uns erhaltenen Parameter der Struktur von **4** (Abb. 2) sind mit denen der in [10] bestimmten vergleichbar. Die zentrale Ethen-Brücke in **4** ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Besetzungsfaktoren ließen sich zu 0.58(4) und 0.42(4) verfeinern. Die Si–C- und C–C-Bindungen in den fehlgeordneten Bereichen wurden mit einem Ähnlichkeitsrestraint belegt, so dass sich diese Bindungen auf gleiche Werte verfeinern ließen.

Tabelle 1. Supersilylverbindungen *t*Bu₃Si...Si*t*Bu₃ mit unterschiedlich langen Abstandhaltern entlang der C₃-Substituentenachse.

	Si...Si-Abstand [Å]	α ₁ [°]	α ₂ [°]
<i>t</i> Bu ₃ Si–Si <i>t</i> Bu ₃ [5]	2.70	45	75
<i>t</i> Bu ₃ Si–O–Si <i>t</i> Bu ₃ [6]	3.53	45	75
(<i>t</i> Bu ₃ Si)HN–NH(Si <i>t</i> Bu ₃) [3]	4.42	60	60
(<i>t</i> Bu ₃ Si)HC=CH(Si <i>t</i> Bu ₃) (4)	4.72	60	60
(<i>t</i> Bu ₃ Si)C≡C(Si <i>t</i> Bu ₃) (5)	4.92	60	60

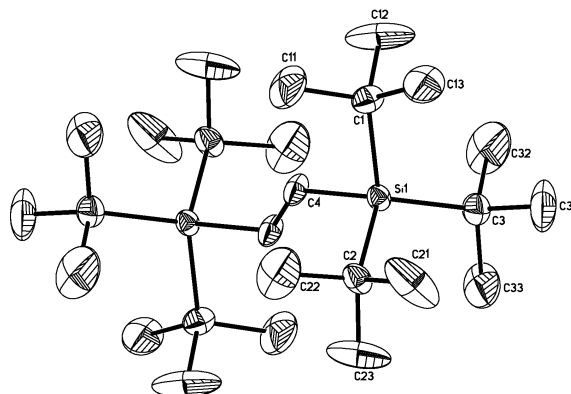


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Die –HC=CH–Brücke ist fehlgeordnet; nur eine Variante ist gezeigt.

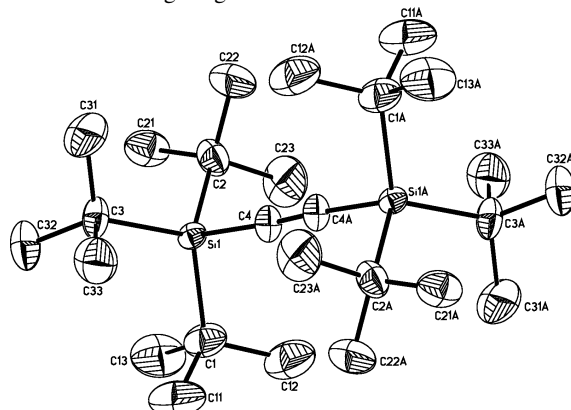


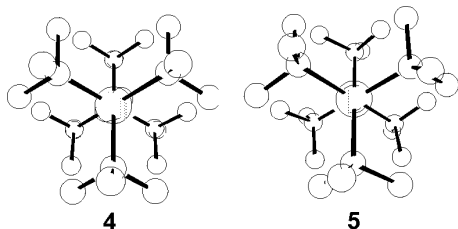
Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(4) 1.855(10), Si(1)–C(3) 1.935(9), Si(1)–C(1) 1.939(12), Si(1)–C(2) 1.955(12), C(4)–C(4)^{#1} 1.215(19); C(4)–Si(1)–C(3) 105.7(4), C(4)–Si(1)–C(1) 104.4(5), C(3)–Si(1)–C(1) 114.1(5), C(4)–Si(1)–C(2) 105.6(5), C(3)–Si(1)–C(2) 112.0(5), C(1)–Si(1)–C(2) 114.1(5), C(4)^{#1}–C(4)–Si(1) 176.7(13). Symmetrietransformation: ^{#1} –x + 1, –y + 1, –z + 1.

Die Molekülstruktur von **5** ist in Abb. 3 wiedergegeben. Das Ethin **5** kristallisiert wie **4** in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Darüber hinaus besitzen die Elementarzellen von **4** und **5** ähnliche Parameter. Die

Tabelle 2. Kristallstrukturdaten für **4** und **5**.

	4	5
Summenformel	C ₂₆ H ₅₆ Si ₂	C ₂₆ H ₅₄ Si ₂
<i>M_r</i>	424.89	422.87
Kristallgröße [mm ³]	0.68 × 0.42 × 0.12	0.14 × 0.12 × 0.03
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.5817(2)	8.612(2)
<i>b</i> [Å]	8.7433(2)	8.705(2)
<i>c</i> [Å]	12.0145(3)	11.972(4)
α [°]	107.987(2)	106.61(3)
β [°]	93.629(2)	94.85(2)
γ [°]	118.107(2)	118.03(3)
<i>V</i> [Å ³]	732.51(3)	733.3(3)
<i>Z</i>	1	1
<i>D_{ber}</i> [g cm ⁻³]	0.963	0.958
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.130	0.130
<i>F</i> (000) [e]	240	238
<i>hkl</i> -Bereich	−9/+10, −10/+8, ±14	±10, ±10, ±14
((sin θ)/ λ) _{max} [Å ⁻¹]	0.549	0.609
Gemessene / unabh. Reflexe	3826 / 2464	5451 / 2697
<i>R_{int}</i>	0.0224	0.1753
Verfeinerte Param.	137	127
<i>R</i> (<i>F</i>) / <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^a	0.0939 / 0.1985	0.2479 / 0.4076
(alle Reflexe)		
GoF (<i>F</i> ²) ^b	1.045	1.120
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e Å ⁻³]	0.26 / −0.21	0.56 / −0.41

^a $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; $wR2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.081p^2)]$; $p = [2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)] / 3$; ^b GoF = $\{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$.

Abb. 4. Molekülseitenansicht (Newman-Projektionen) von **4** und **5**.

Festkörperstruktur von **5** weist ein nahezu lineares Si–C–C–Si-Molekülgerüst auf. Die Länge der C≡C-Bindung [1.215(19) Å] liegt im typischen Bereich von C≡C-Dreifachbindungen. Der C(4)–Si(1)-Abstand in **5** [1.855(10) Å] ist kürzer als in **4** [1.875(10) Å]. Die anderen Bindungslängen und -winkel sind jedoch sehr ähnlich. Die Si–C-Abstände bzw. C–Si–C-Winkel sowohl von **4** als auch von **5** liegen im Normalbereich.

Die kürzesten C...C Abstände der Methylgruppen zwischen den beiden Molekülhälften betragen bei **4** 4.744 und bei **5** 4.815 Å und sind somit größer als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Methylgruppen (Abb. 4). Die Diederwinkel α_1 und α_2 von

exakt 60° sowohl bei **4** als auch bei **5** wie auch die Si...Si-Abstände von **4** (4.718 Å) und **5** (4.924 Å) sind größer als 4.14 Å und weisen auf keine Verzahnung der im Molekülinneren befindlichen Methylgruppen hin. Somit sind das Ethen **4** und das Ethin **5** nicht als sterisch überfrachtete Moleküle zu betrachten. Andererseits zeigen die kürzeren Si...Si-Abstände in **4** gegenüber jenen in **5**, dass die Doppelbindung in **4** stärker abgeschirmt ist als die Dreifachbindung in **5**. Dennoch besitzen beide Moleküle als elektronenreiche Olefine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten ein interessantes Synthesepotential.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser unter Verwendung von Stickstoff (99.996 %) oder Argon (99.996 %) als Schutzgas durchgeführt. Die Reaktionsmedien wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch von diesen Stoffen destilliert. Zur Verfügung standen *n*BuLi, *t*BuLi, Li(en)C≡CH, HSiCl₃, Me₃GeCl, KF, KHF₂ und HCB₃. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: *t*Bu₃SiH [11], *t*Bu₃SiBr [11] und *t*Bu₃SiCHBr₂ (**1**) [8]. Für NMR-Spektren dienten Kernresonanzspektrometer Bruker AM 250 (¹H/ ¹³C: 250.133/ 62.896 MHz), Bruker DPX 250 (¹H/ ¹³C/ ²⁹Si: 250.13/ 62.895/ 49.69 MHz) und Bruker Avance 400 (¹H/ ¹³C/ ²⁹Si: 400.13/ 100.62/ 79.50 MHz). ²⁹Si-NMR-Messungen wurden mit Hilfe der INEPT-Pulssequenz mit empirisch optimierten Parametern aufgenommen. Die quantitative Trennung in den Versuchen 1 und 2 erfolgte durch HPLC (Nucleosilprep. 250 mm × 20 mm, 10 μm, Maisch GmbH, Germany; Sykam S3310 UV Detektor, λ = 254 nm; Sykam RI 2000 Refractive Index). Typischerweise erfolgte die Trennung isokratisch mit einer Flussrate von 3 mL min⁻¹ und Hexan als Eluent.

Reaktion von *t*Bu₃SiCHBr₂ [**1**(Br)] mit *n*BuLi in THF

Zu einer auf −78 °C gekühlten Lösung von 3.1 mmol **1**(Br) in 10 mL THF wurden 3.2 mmol *n*BuLi in 2 mL Hexan und 5 mL THF langsam getropft. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT wurden alle flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 25 mL Hexan und 25 mL Wasser versetzt. Die Hexanphase wurde auf 2 mL eingengt. Das entstandene Produktgemisch aus *t*Bu₃SiCH₂Br (35 %) und **4** (65 %) wurde durch präparative HPLC getrennt.

4: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.21 (s, *t*Bu₃Si), 7.07 (s, =CH). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 22.2 (s, CMe₃), 31.3 (s, CMe₃), 149.8 (s, C=C). – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = −3.9. – MS (EI, 70 eV): *m/z* = 367 (100 %) [M-*t*Bu]⁺. – C₂₆H₅₆Si₂ (424.89): ber. C 73.50, H 13.28; gef. C 72.60, H 13.06.

*t*Bu₃SiCH₂Br: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.08 (s, *t*Bu₃Si), 2.46 (s, CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 12.2 (s, CH₂), 22.6 (s, CMe₃), 30.4 (s, CMe₃). – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 2.2.

Anmerkung: Nach Umsetzung von 1.1 mmol **1**(Br) und 1.2 mmol Me₃GeCl in 10 mL THF mit 0.75 mL einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan erhält man laut ¹H-NMR-Spektrum ein Produktgemisch aus *t*Bu₃SiCH₂GeMe₃ (7 %), *t*Bu₃SiCH₂Br (10 %) und *t*Bu₃SiCHBrGeMe₃ (83 %). Die Produkte wurden durch präparative HPLC getrennt.

*t*Bu₃SiCHBrGeMe₃: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.19 (s, *t*Bu₃Si), 2.84 (s, CH), 0.45 (s, Me₃Ge). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 3.6 (s, Me₃Ge), 23.8 (s, CMe₃), 27.2 (s, CHBr), 31.7 (s, CMe₃). – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9.6. – MS (EI, 70 eV): *m/z* = 351 (100 %) [M-*t*Bu]⁺. – C₁₆H₃₇BrGeSi (410.09): ber. C 46.86, H 9.09; gef. C 46.26, H 8.86.

*t*Bu₃SiCH₂GeMe₃: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.11 (s, *t*Bu₃Si), –0.08 (s, CH₂), 0.31 (s, Me₃Ge). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –2.9 (s, CH₂), 3.1 (s, Me₃Ge), 22.1 (s, CMe₃), 30.9 (s, CMe₃). – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 13.6.

Reaktion von *t*Bu₃SiCHBr₂ [**1**(Br)] mit *n*BuLi in Et₂O

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 1.5 mmol **1**(Br) in 10 mL Et₂O wurden langsam 1.1 mmol *n*BuLi in 1 mL Hexan und 5 mL Et₂O getropft. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT wurden alle flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 25 mL Hexan und 25 mL Wasser versetzt. Die Hexanphase wurde auf 2 mL eingengt. Das entstandene Produktgemisch aus *t*Bu₃SiCH₂Br (23 %), *t*Bu₃SiCHBrCHBrSi*t*Bu₃ (40 %), **4** (35 %) und **5** (12 %) wurde durch präparative HPLC getrennt. Bezüglich der Charakterisierung von *t*Bu₃SiCH₂Br und **4** siehe Reaktion von *t*Bu₃SiCHBr₂ [**1**(Br)] mit *n*BuLi in THF, und von **5** siehe Darstellung von (*t*Bu₃Si)C≡C(Si*t*Bu₃).

*t*Bu₃SiCHBrCHBrSi*t*Bu₃ [**12**]: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.35 (s, *t*Bu₃Si), 4.98 (s, CHBr). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 24.1 (s, CMe₃), 32.3 (s, CMe₃), 48.9 (s, CHBr). – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9.0.

Darstellung der Ethine (*t*Bu₃Si)C≡CH und (*t*Bu₃Si)C≡C(Si*t*Bu₃) (**5**)

Eine Mischung aus Li(en)C≡CH (2.30 g; 25.0 mmol), *t*Bu₃SiBr (6.15 g; 22.0 mmol) und 30 mL DMSO wurde 9 Tage bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 40 mL Wasser und 40 mL Hexan versetzt. Die organische Phase wurde über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit 20 mL Aceton versetzt. In Aceton unlösliches Ethin **5** blieb zurück und wurde aus Hexan umkristallisiert. Aus dem Acetonfiltrat wurde mittels Chromatographie (stationäre Phase: Kieselgel; mobile Phase: Hexan) analysenreines (*t*Bu₃Si)C≡CH erhalten.

(*t*Bu₃Si)C≡CH: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.19 (s, *t*Bu₃Si), 2.04 (s, ≡CH). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 21.6 (s, CMe₃), 30.4 (s, CMe₃), 87.0 (s, ≡CH), 96.4 (s, ≡CSi*t*Bu₃). – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –0.7. – C₁₄H₂₈Si (224.46): ber. C 74.91, H 12.57; gef. C 74.65, H 12.46.

5: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.24 (s, *t*Bu₃Si). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 21.9 (s, CMe₃), 30.6 (s, CMe₃), 114.1 (s, C≡C). – ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –2.3. – MS (EI, 70 eV): *m/z* = 367 (100 %) [M-*t*Bu]⁺. – C₂₆H₅₆Si₂ (424.89): ber. C 73.50, H 13.28; gef. C 72.60, H 13.06.

Röntgenstrukturanalysen

Für die Strukturbestimmungen wurden ein Stoe IPDS II und ein Siemens-SMART-CCD Diffraktometer benutzt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert [14, 15]. Abbildungen 2 und 3 zeigen ORTEP-Darstellungen der Strukturen von **4** und **5**. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

CCDC 706189 (**4**) und CCDC 706190 (**5**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

- [1] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 217.
- [2] H.-W. Lerner, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 781.
- [3] H.-W. Lerner, N. Wiberg, M. Bolte, H. Nöth, J. Knizek, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 177.
- [4] M. Weidenbruch, W. Peter, R. Streichen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 141, 9; M. Weidenbruch, H. Pesel, D. von Hien, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 31.
- [5] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 100; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 79.
- [6] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1075.
- [7] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 413; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 414.
- [8] M. Weidenbruch, H. Flott, B. Ralle, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 1082.
- [9] T. P. Vaid, A. S. Veige, E. B. Lobkovsky, W. V. Glassey, P. T. Wolczanski, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10067.

- [10] M. Kidik, N. Wiberg, K. Polborn, private Mitteilung. Hinterlegung: CCDC 259535.
- [11] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 1.
- [12] Die homologe Verbindung *t*Bu₃SiSiHBrSiHBrSi-*t*Bu₃ zeigt in den NMR-Spektren ebenfalls nur einen Signalsatz. Die Kristallstruktur zeigt nur eines von zwei möglichen Diastereomeren, nämlich das bzgl. H/H bzw. Br/Br *gauche*-konfigurierte [13].
- [13] N. Wiberg, H. Auer, W. Niedermayer, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 542, 141.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.