

Zur Erzeugung von Silaethenen des Typus $R_2Si=CH(SiR_3)$ und $R_2Si=CH_2$ durch thermische Salzeliminierung sowie zur Kenntnis von $R_2Si=CH(Si^tBu_3)$ ($R = Me, ^tBu$) [1]

On the Generation of Silaethenes of the Types $R_2Si=CH(SiR_3)$ and $R_2Si=CH_2$ by Thermal Salt Elimination and on the Knowledge of $R_2Si=CH(Si^tBu_3)$ ($R = Me, ^tBu$) [1]

Nils Wiberg*, Ch. M. M. Finger, T. Passler, S. Wagner, K. Polborn#

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

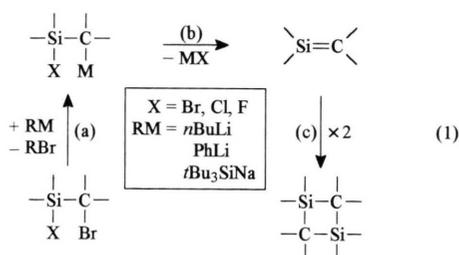
Z. Naturforsch. **51 b**, 1744–1760 (1996); eingegangen am 13. Juni 1996

Bromosilylmethanes, Silaethenes, Dimerization of Silaethenes, Reactions of Silaethenes, Crystal Structures

The generation of silaethenes $Me_2Si=CH(SiMe_3)$ (**1**), $Me_2Si=CH(Si^tBu_3)$ (**2**), $^tBuMeSi=CH(Si^tBu_3)$ (**3**), and $^tBu_2Si=CH_2$ (**4**) from metal organyls $>SiX-CM<$ ($X = Br, F$; $M = Na, Li$) by elimination of MX is investigated. The metal organyls are prepared from $>SiX-CBr<$ and RM ($R = ^tBu_3Si, ^nBu, Ph$) by Br/M exchange (for preparation of $>SiX-CBr<$ cf. Scheme 1). Only the sterically overcrowded silaethenes **2** and **3**, generated from $Me_2SiF-CHNa(Si^tBu_3)$ and $^tBuMeSiF-CHNa(Si^tBu_3)$, have been identified by trapping with isobutene and dimethylbutadiene under formation of ene and Diels-Alder adducts. Analogous products are not found from $Me_2SiBr-CHNa(SiMe_3)$ and $^tBu_2SiBr-CH_2Li$. In the absence of trapping agents, compounds **1**, **2**, and **3** form cyclodimers. A reaction intermediate of the formation of 1×1 has been isolated and the structures of 2×2 and 3×3 have been solved by X-ray analysis. No dimer is observed for **4**. In this case compounds are formed which may be interpreted as insertion products of **4** into the CLi bond of the precursor.

1. Einleitung

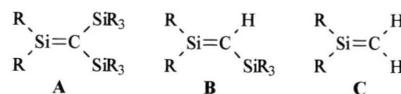
Wie wir zeigen konnten [2–6], lassen sich Silaethene des Typus $R_2Si=C(SiR_3)_2$ (**A**) durch „thermische Salzeliminierung“ gemäß Gl. (1b) aus $>SiX-CM<$ bereits unter sehr milden Bedingungen in organischen Lösungsmitteln erzeugen:



Die Silaethenquellen $>SiX-CM<$ werden mit Vorteil aus bromierten Vorstufen $>SiX-CBr<$ gemäß Gl. (1a) durch Einwirkung von Metall-

organen oder -silylen RM (z.B. nBuLi , $PhLi$, tBu_3SiNa) in Diethylether bei $-78^\circ C$ gewonnen. Die aus ihnen nach MX -Eliminierung bei tiefen Temperaturen hervorgehenden Silaethene $>Si=C<$ sind nur bei Vorliegen sperriger Substituenten R unter Normalbedingungen isolierbar (Beispiel: $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe_2Bu_2)$ [2]) und bilden ansonsten (Beispiele: $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ [4, 5], $Ph_2Si=C(SiMe_3)_2$ [6]) nach der Summengleichung (1c) Dimere der betreffenden Silaethene [3] bzw. in Anwesenheit geeigneter Reaktanden Silaethen-Abfangprodukte [3].

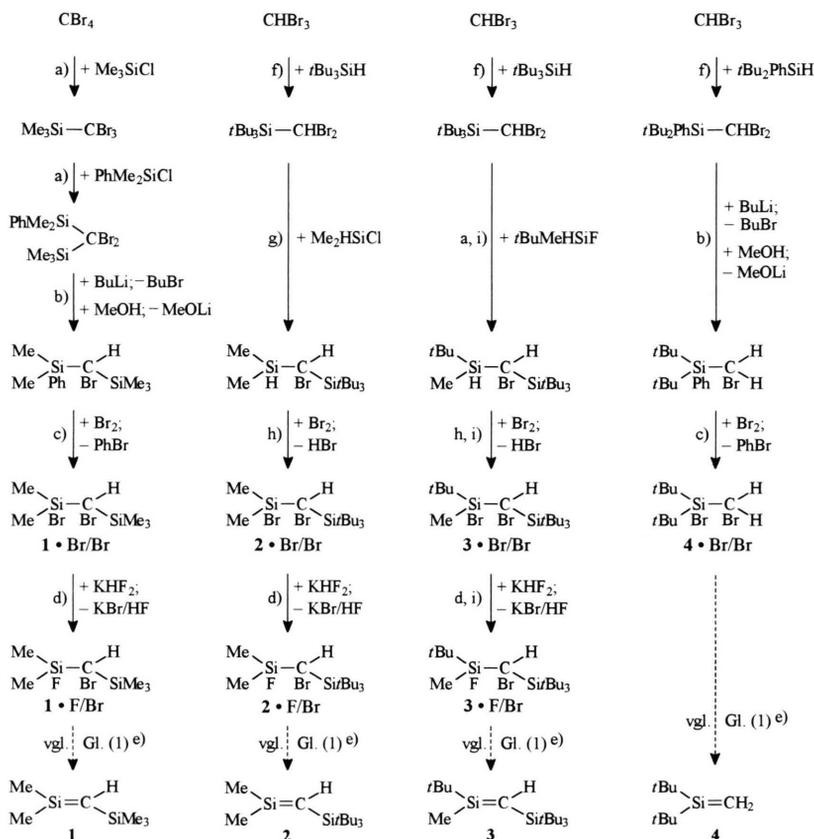
Im Zusammenhang mit der Erzeugung von Silaethenen des Typus **A** durch thermische Salzeliminierung stellte sich die Frage, ob auch Silaethene der Typen **B** oder **C** auf entsprechendem Wege zugänglich wären:



Wie den nachfolgenden Ausführungen entnommen werden kann (vgl. Schema 1), die sich mit der

Kristallstrukturanalysen.

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. N. Wiberg.



Schema 1. Darstellung von Vorstufen $>SiX-CBr<$ (X = Br, F) der Silaethene **1-4**. a) $+nBuLi$; $-nBuBr$, $-LiX$ (X = Cl, F) in Et_2O/THF bei $-78^\circ C$ [8]; - b) bei $-78^\circ C$ in $Pentan/Et_2O$; - c) bei $90^\circ C$ ohne Lsm; - d) ohne Lsm. bei $80^\circ C$ (Vorstufe von **1**) bzw. in siedendem $MeOH$ (Vorstufen von **2, 3**); - e) die Silaethene sind gemäß Gl. (1) ausgehend sowohl von $>SiBr-CBr<$ als auch von $>SiF-CBr<$ zugänglich; - f) Umsetzung von tBu_3SiH bzw. tBu_2PhSiH mit dem Zweiphasensystem $CHBr_3 / 50\%$ ige KOH in Anwesenheit des Phasentransferkatalysators 18-Krone-6 (vgl. [10]); - g) $+(Me_3Si)_2CHLi$; $-(Me_3Si)_2CHBr$, $-LiCl$ bei $-78^\circ C$ in Et_2O/THF ; - h) bei $0^\circ C$ in CCl_4 ; - i) diastereospezifisch.

Erzeugung dreier Silaethene des Typus **B** (**1**, **2** und **3**) und eines Silaethens des Typus **C** (**4**) auf dem Wege (1b) befassen, läßt sich die Frage bisher nur im Falle der Synthese der sterisch beladenen Silaethene **2** und **3** zweifelsfrei positiv beantworten.

Des weiteren interessierte die Frage nach Unterschieden der *Reaktivität* von Silaethenen des Typus **A**, **B** und **C**. Gemäß ab-initio Berechnungen [7] entspricht der Ersatz einer kohlenstoffgebundenen Silylgruppe in Silaethenen durch ein Wasserstoffatom (Übergang $>Si=C(SiR_3)_2 \rightarrow >Si=CH(SiR_3) \rightarrow >Si=CH_2$) einer Erhöhung der Polarität der SiC-Doppelbindung (Zunahme der positiven bzw. negativen Partialladung des ungesättigten Si- bzw. C-Atoms) sowie einer Vergrößerung des Abstands der Energien des π - und π^* -Molekülorbitale („Grenzorbitale“ des Silaethens). Als Folge hiervon sollte u. a. die relative Geschwindigkeit solcher Reaktionen der Silaethene, die über polare Übergangszustände oder Zwischenstufen führen, in Richtung **A**, **B**, **C** zunehmen.

2. Darstellung von Vorstufen $>SiX-CBr<$ (X = Br, F) der Silaethene **1-4**

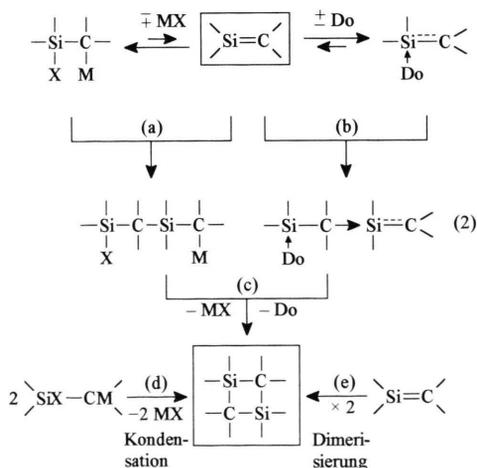
Zur Gewinnung der gemäß Gl. (1a, 1b) in die Silaethene **1-4** umzuwandelnden Vorstufen $>SiX-CBr<$ (X = Br, F) koppelt man im Sinne des Reaktionsschemas 1 an den Kohlenstoff von $CHBr_3$ oder CBr_4 zunächst Tri- oder Diorganylsilylgruppen R_3Si oder R_2HSi , indem man CBr-Funktionen mit Lithiumorganyle bei tiefen Temperaturen in CLi -Funktionen ($\cong CBr + RLi \rightarrow \cong CLi + RBr$) und diese dann mit Halogensilanen R_3SiX oder R_2HSiX in $CSiR_3$ - bzw. $CSiHR_2$ -Funktionen verwandelt ($\cong CLi + \cong Si-X \rightarrow \cong C-Si \cong + LiX$; vgl. hierzu [8, 9]), oder indem man aus $CHBr_3$ mit KOH Dibromcarben in Anwesenheit von Silanen R_3SiH freisetzt, wobei letztere das intermediär gebildete CBr_2 in ihre SiH-Bindung insertieren [10]. Die erhaltenen di- oder monosilylierten Brommethane $>SiH-CBr<$ bzw. $>SiPh-CBr<$ werden dann durch Bromierung mit Br_2 in Brommethane des Typus $>SiBr-CBr<$

und diese durch Fluoridierung mit KHF_2 in Brommethane des Typus $>SiF-CBr<$ übergeführt (Schema 1). Letztere Verbindungen fallen in Form farbloser Öle bzw. Feststoffe (nur $tBu_2SiBr-CH_2Br$) an.

Unter den erwähnten Brommethanen enthalten die Verbindungen $tBuMeSiX-CHBr(Si^tBu_3)$ (X = H, Br, F) zwei Asymmetriezentren, so daß sie in Form zweier diastereomerer Enantiomerenpaare existieren können. Tatsächlich entsteht diastereospezifisch jeweils nur eines der beiden möglichen Diastereomeren (vgl. Schema 1).

3. Zur Erzeugung der Silaethene 1-4 durch thermische Salzeliminierung. Nachweis und Reaktivität der Silaethene 2 und 3.

Wie eingangs mit Gl. (1) angedeutet wurde, kann die Umsetzung von RM mit $>SiX-CBr<$ (X = Br, F) auf dem Wege über Metallorganyle $>SiX-CM<$ und Silaethene $>Si=C<$ zu 1,3-Disilacyclobutanen führen, die sich als Kopf-Schwanz-Dimere der Silaethene deuten lassen. Tatsächlich entstehen die Cyclobutane in der Lösungsphase aus Silaethenen des Typus A [3] nach unseren Ergebnissen nicht durch [2+2]-Cycloaddition [vgl. Gl. (2e)], sondern entweder durch Insertion des aus der Silaethenquelle hervorgehenden Silaethens in die CM-Bindung der Silaethenquelle [vgl. Gl. (2a)] oder - wahrscheinlicher - durch Addition des in Donorlösungsmitteln Do mit dem Silaethen und der Silaethenquelle im Gleichgewicht stehenden Donoraddukts des Silaethens an das Silaethenintermediat [vgl. Gl. (2b)]. Das - bisher nur postulierte - Insertions- oder Additionszwischenprodukt geht dann gemäß Gl. (2c) in das Disilacyclobutan über.



Die Bildung von Disilacyclobutanen als Folge des Zerfalls von $>SiX-CM<$ stellt zwar einen Hinweis, aber keinen Beweis für die intermediäre Existenz von Silaethenen $>Si=C<$ dar; denn im Prinzip könnten die Cyclobutane aus den Vorstufen $>SiX-CM<$ gemäß Gl. (2d) auch durch doppelte Kondensation entstehen. Beweisend für die zwischenzeitliche Bildung von Silaethenen ist jedoch deren „Abfangen“ mit geeigneten Reaktanden (s. unten, Silaethene 2 und 3). Die Unwirksamkeit eines Fängers spricht aber nur dann gegen die Bildung eines Silaethens, wenn der Reaktand mit der Silaethenquelle $>SiX-CM<$ um das Silaethen konkurrieren kann (insbesondere Quellen mit weniger sperrigen Substituenten wirken im Sinne von Gl. (2a) als aktive Silaethenfänger). Trifft letzteres nicht zu, so entsteht auch in Anwesenheit eines Silaethenfängers ausschließlich ein Disilacyclobutan (s. unten, Silaethen 1). Ist zudem die Cyclisierung gemäß Gl. (2c) gehemmt, so kann der Zerfall von $>SiX-CM<$ u.a. zu Produkten der ein- oder mehrfachen Insertion eines Silaethens in die CM-Bindung der Silaethenquelle führen. Somit ist die intermediäre Existenz eines Silaethens $>Si=C<$ auch dann nicht auszuschließen, wenn sich als Folge des Zerfalls von $>SiX-CM<$ kein Disilacyclobutan bildet (s. unten, Silaethen 4).

3.1 Das Silaethen $Me_2Si=CH(SiMe_3)$ (1)

Aus der Reihe ungesättigter Siliciumverbindungen vom Typus A wurde von uns das Silaethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ besonders eingehend untersucht [4, 5, 11-15]. So lag der Versuch nahe, aus der Gruppe von Verbindungen des Typus B zunächst das - mit $Me_2Si=N(SiMe_3)$ [15, 16] verwandte (hydridisostere) und von anderer Seite [17] bereits synthetisierte - Silaethen $Me_2Si=CH(SiMe_3)$ (1) durch thermische Salzeliminierung zu erzeugen. Tropft man hierzu auf die Vorstufe $1\bullet Br/Br$ (Schema 1) in Et_2O bei $-78^\circ C$ tBu_3SiNa in THF, so erhält man die 1,3-Disilacyclobutane *cis*- und *trans*- 1×1 im Molverhältnis *ca.* 3 : 2 (mit steigender Reaktionstemperatur nähert sich das Verhältnis dem Wert 1 : 1). Läßt man des weiteren tBu_3SiNa in THF auf eine Lösung von $1\bullet Br/Br$ in 2,3-Dimethylbutadien (DMB) bei Raumtemperatur einwirken, so entstehen ebenfalls *cis*- und *trans*- 1×1 (Molverhältnis *ca.* 1 : 1), aber weder ein Diels-Alder- noch ein En-Reaktionsprodukt von 1 und DMB. Auch entsteht aus $1\bullet Br/Br$ und tBu_3SiNa in Anwesenheit

von $EtNMe_2$ kein Aminaddukt von **1**. Letztere Ergebnisse sprechen zunächst gegen eine intermediäre Bildung des Silaethens **1** im Zuge der Umsetzung von **1•Br/Br** mit tBu_3SiNa .

Wie Studien zur Reaktion von $Me_2SiX-CBr(SiMe_3)_2$ mit Alkalimetallorganylanen und -silylen ergaben [4], verläuft der Br/M-Austausch (1a) vergleichsweise rasch. Demgemäß bildet sich aus **1•Br/Br** und tBu_3SiNa wohl zunächst das Natriumorganyl **1•Br/Na** auf dem Weg (3a). Die letzte Verbindung verwandelt sich nun möglicherweise gemäß Gl. (3c) unter NaBr-Eliminierung in diastereomere Kondensationsprodukte, welche gemäß Gl. (3d) in *cis*- bzw. *trans*-**1×1** übergehen. Verglichen mit dem Natriumorganyl $Me_2SiBr-CNa(SiMe_3)_2$, das sich bei $-78^\circ C$ in Et_2O/THF ausschließlich in NaBr und das - mit DMB oder Aminen abfangbare - Silaethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ umwandelt [4], wäre dann $Me_2SiBr-CHNa(SiMe_3)$ - wohl als Folge der höheren Lewis-Acidität von **1** und Lewis-Basizität von **1•Br/Na** - metastabiler hinsichtlich einer intramolekularen und weniger metastabil hinsichtlich einer intermolekularen NaBr-Eliminierung. Allerdings läßt sich die Bildung der Disilacyclobutane auf dem Wege (3b) über das Silaethen **1**, welches **1•Br/Na** rasch addieren würde, keineswegs ausschließen (vgl. hierzu auch Unterkapitel 3.4).

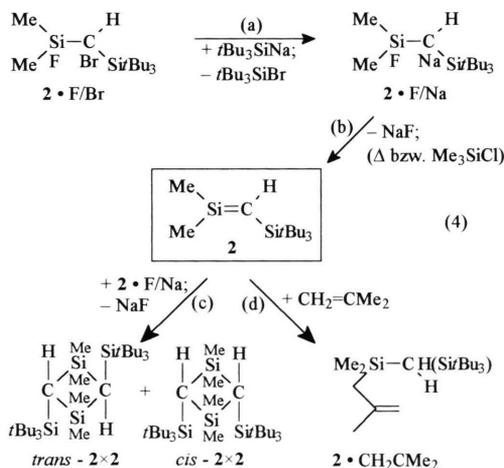
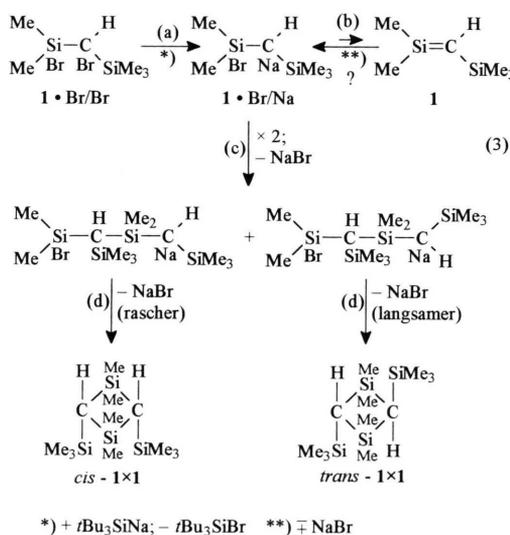
Um Einblicke in den Verlauf der Reaktion von **1•Br/Br** und tBu_3SiNa zu erhalten, versetzten wir das nach Zugabe von tBu_3SiNa in THF zu **1•Br/Br** in Et_2O bei $-78^\circ C$ erhaltene Gemisch augenblicklich mit Methanol und isolierten dann die Pro-

dukte *cis*-**1×1**, *trans*-**1×1** sowie $Me_2Si(OMe)-CH(SiMe_3)-SiMe_2-CH_2(SiMe_3)$ im Molverhältnis von *ca.* 6 : 1 : 6. Die letzte Verbindung stellt ein Methanolysenprodukt der gemäß Gl. (3c) gebildeten Kondensate dar. Mit ihr konnte erstmals eine direkte Vorstufe der durch thermische Salzeliminierung gewinnbaren „Silaethen-Dimeren“ nachgewiesen werden. Besonderes Interesse verdienen im vorliegenden Falle die hohe Ausbeute an *cis*-**1×1** und die niedrige Ausbeute an *trans*-**1×1**. Offensichtlich bildet sich also das erste Disilacyclobutan aus seiner Vorstufe rascher als das letzte.

Nur am Rande sei bemerkt, daß die Einwirkung von $nBuLi$ oder $PhLi$ auf **1•Br/Br** zu einem Gemisch vieler Produkte führt (bezüglich der Gründe hierfür vgl. Unterkapitel 3.4).

3.2 Das Silaethen $Me_2Si=CH(Si^tBu_3)$ (**2**)

Ein sukzessiver Ersatz der Me-Gruppen in **1** durch *t*Bu-Gruppen sollte zu einer wachsenden Metastabilität der Silaethene hinsichtlich ihrer Dimerisierung führen. Ganz in diesem Sinne erhöht sich auch die Dimerisierungsstabilität des mit **1** hydridisoteren Silanimins $Me_2Si=N(SiMe_3)$ in Richtung $Me_2Si=N(Si^tBu_3)$ [18] und $tBu_2Si=N(Si^tBu_3)$ [19]. Das Silaethen $Me_2Si=CH(Si^tBu_3)$ (**2**) ist analog der Verbindung $Me_2Si=N(Si^tBu_3)$ unter Normalbedingungen nicht isolierbar. Tropft man nämlich zur Vorstufe **2•F/Br** (Schema 1) in THF bei Raumtemperatur tBu_3SiNa in THF, so bildet sich gemäß Gl. (4a) das Natriumorganyl **2•F/Na**, das in THF mindestens bis $60^\circ C$ metastabil ist. Nach Zugabe von Me_3SiCl zur THF-Lösung geht **2•F/Na**



dann bereits bei Raumtemperatur auf dem Wege (4b, c) in die Dimeren *trans*- und *cis*- 2×2 des Silaethens **2** über (bezüglich einer Röntgenstrukturanalyse von *trans*- 2×2 s. weiter unten). Daß hierbei **2** - wohl in Form des THF-Addukts - als Reaktionszwischenstufe durchlaufen wird, ließ sich durch Abfangen des gemäß Gl. (4b) bei 100°C gebildeten Silaethens mit Isobuten (Bildung des En-Reaktionsprodukts $2 \bullet CH_2CMe_2$ gemäß Gl. 4d) wahrscheinlich machen.

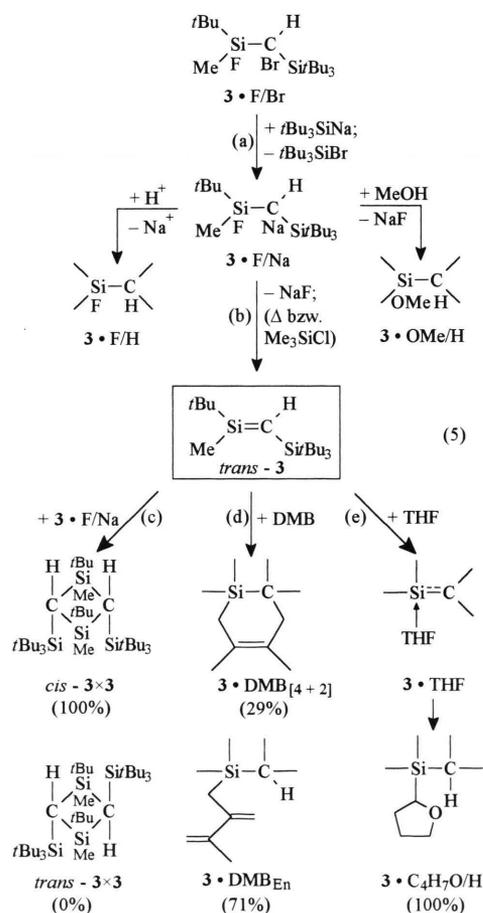
3.3 Das Silaethen $tBuMeSi=CH(Si^tBu_3)$ (**3**)

Auch das Silaethen $tBuMeSi=CH(Si^tBu_3)$ (**3**) läßt sich unter Normalbedingungen noch nicht isolieren: Fügt man zur Vorstufe $3 \bullet F/Br$ (Schema 1) in Et_2O bei $-78^\circ C$ tBu_3SiNa in THF, so bildet sich gemäß Gl (5a) das Natriumorganyl $3 \bullet F/Na$, das in THF mindestens bis $60^\circ C$ metastabil ist (45minütiges Erwärmen auf $100^\circ C$ führt zu 80%iger Verbindungszerstörung) und durch Protolyse oder Methanolyse in $3 \bullet F/H$ bzw. $3 \bullet OMe/H$ überführt werden kann. Nach Zugabe von Me_3SiCl zu einer Lösung von $3 \bullet F/Na$ in Et_2O/THF (gleiche Volumina) eliminiert das Natriumorganyl aber bereits bei Raumtemperatur und darunter NaF, wobei das freigesetzte Silaethen als Kopf-Schwanz-Dimeres *cis*- 3×3 entsteht. Dies verwundert deshalb, weil die sterisch ähnlich wie **3** beladene Verbindung $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2)$ unter Normalbedingungen metastabil ist [2]. Offensichtlich kommt unter den Silaethenen des Typus **B** erst der von **1** durch Ersatz aller Me- gegen tBu -Gruppen abgeleiteten Verbindung $tBu_2Si=CH(Si^tBu_3)$ ausreichende Dimerisierungsstabilität zu. Hierfür spricht die Stabilität des mit $tBu_2Si=CH(Si^tBu_3)$ hydridisosteren Silanimins $tBu_2Si=N(Si^tBu_3)$ [19]. Im Zuge der Me_3SiCl -induzierten NaF-Eliminierung aus $3 \bullet F/Na$ entsteht - anders als bei der entsprechenden Eliminierung aus $2 \bullet F/Na$ - diastereospezifisch nur jenes von mehreren möglichen konfigurationsisomeren 1,3-Disilacyclobutanen, in dem die Gruppen Si^tBu_3/Si^tBu_3 *cis*-, die Gruppen tBu/Si^tBu_3 *trans*-Stellung zueinander einnehmen. Als Folge dieser durch eine Röntgenstrukturanalyse (s. unten) belegten *cis*- 3×3 -Struktur des **3**-Dimeren muß dem Silaethen **3** *trans*-Konfiguration zukommen.

Daß **3** im Zuge der Me_3SiCl -induzierten, zu *cis*- 3×3 führenden Zersetzung von $3 \bullet F/Na$ als Reaktionszwischenstufe auftritt, konnte wiederum

durch Abfangen des gemäß Gl. (5b) bei $120^\circ C$ gebildeten Silaethens mit DMB wahrscheinlich gemacht werden. Es bildet sich hierbei gemäß Gl. (5d) das [4+2]-Cycloaddukt $3 \bullet DMB_{[4+2]}$ und das En-Reaktionsprodukt $3 \bullet DMB_{En}$ im Molverhältnis *ca.* 1 : 2.5 [20]. Damit ist aber die Ausbeute an $3 \bullet DMB_{En}$ vergleichsweise hoch; denn die aus dem sterisch ähnlich wie **3** beladenen Silaethen $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2)$ mit DMB folgenden Diels-Alder- und En-Reaktionsprodukte entstehen im Molverhältnis 3 : 2 [21]. Die mit dem Ersatz einer $SiMe_3$ -Gruppe im letzten Silaethen durch Wasserstoff verbundene Erhöhung der Doppelbindungspolarität führt somit zu einer Steigerung seiner En-Reaktionsbereitschaft.

Interessanterweise enthält eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Lösung von $3 \bullet F/Na$ in reinem THF anstelle von Et_2O/THF nach Zugabe von Me_3SiCl und Erwärmen auf Raumtemperatur nicht das gemäß Gl. (5c) gebildete **3**-Dimere *cis*- 3×3 , sondern ein

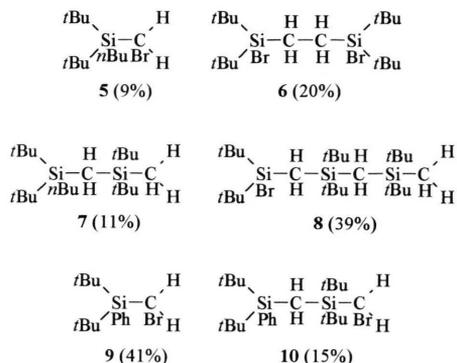


Insertionsprodukt $3 \bullet C_4H_7O/H$ des Silaethens **3** in die α -C-H-Bindung von THF. Reaktionszwischenprodukt ist offensichtlich ein THF-Addukt $3 \bullet THF$, das - laut ^{29}Si -NMR-Spektrum - bei $-78^\circ C$ zunächst gemäß Gl. (5e) aus $3 \bullet F/Na$ entsteht und beim Aufwärmen des Reaktionsgemischs unter Bildung von $3 \bullet C_4H_7O/H$ wieder verschwindet. Der Isomerisierung $3 \bullet THF \rightarrow 3 \bullet C_4H_7O/H$ entspricht übrigens eine im Falle des $EtNMe_2$ -Addukts von $Me_2Si=N(Si^tBu_3)$ beobachtete und als Stevens-Umlagerung klassifizierte Insertion des Silanimins in die CH-Bindung einer Methylgruppe des Ethyldimethylamins [18]. Der unterschiedliche Verlauf der Stabilisierung von **3** in Et_2O -haltigem und reinem THF bleibt bisher unverstanden. Möglicherweise erfolgt die Bildung von $3 \bullet THF$ aus $3 \bullet F/Na$ und Me_3SiCl in Et_2O/THF langsamer, in THF rascher als die Reaktion von $3 \bullet THF$ mit $3 \bullet F/Na$ gemäß Gl. (5c).

3.4 Das Silaethen $tBu_2Si=CH_2$ (**4**)

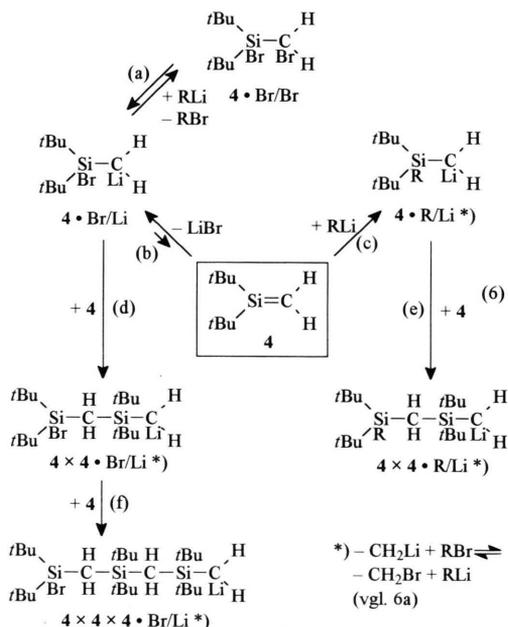
Ersetzt man in $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ [4, 5, 11 - 15] beide $SiMe_3$ -Gruppen gegen Wasserstoff, so gelangt man von einem Silaethen des Typus **A** zu einem solchen des Typus **C**. $Me_2Si=CH_2$ wurde erstmals von Gusel'nikov *et al.* nachgewiesen und chemisch charakterisiert [22, 23]. Da zu befürchten war, daß die Gewinnung von $Me_2Si=CH_2$ durch thermische Salzeliminierung in der Lösungsphase ähnliche Schwierigkeiten bereiten würde wie die des Silaethens **1**, lag es nahe, das sterisch stärker „beladene“ Silaethen $tBu_2Si=CH_2$ (**4**) gemäß Gl. (1) in Lösung zu erzeugen.

Tropft man *n*BuLi in Et_2O zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von $4 \bullet Br/Br$ (Schema 1) in Et_2O und versetzt das Reaktionsgemisch mit *t*BuOH (zur Protolyse vorliegender Lithiumorganyle), so werden insbesondere die Produkte **5** (9%), **6** (20%), **7** (11%) und **8** (39%) neben nicht identifizierten Verbindungen (21%), jedoch nicht das Dimere 4×4 aufgefunden. Läßt man des weiteren PhLi in Et_2O /Pentan auf eine gekühlte Lösung von $4 \bullet Br/Br$ in DMB einwirken, so erhält man die Produkte **9** (41%) und **10** (15%) neben nicht identifizierten Verbindungen (34%), aber weder das Dimere 4×4 noch ein Diels-Alder- oder ein En-Reaktionsprodukt von **4** und DMB. Somit fordern die bisherigen Versuche der Reaktion von $4 \bullet Br/Br$ mit *n*BuLi bzw. PhLi nicht zwingend die Bildung des Silaethens **4**



als Reaktionszwischenstufe; sie lassen sich aber bei Annahme intermediär gebildeten Silaethens leichter interpretieren.

Da der Br/Li-Austausch zwischen einer brom- und einer lithiumorganischen Verbindung vergleichsweise rasch verläuft [4, 25], stellt sich bei Zugabe einer *n*BuLi- oder PhLi- zu einer $4 \bullet Br/Br$ -Lösung wohl zunächst das Gleichgewicht (6a) ein. Die Bildung von **6** aus $4 \bullet Br/Br$ und dessen Gleichgewichtspartner $4 \bullet Br/Br$ in erheblicher Ausbeute [26] weist auf eine gewisse - im Falle von $Me_2SiBrClLi(SiMe_3)_2$ nicht gegebene [4] - Metastabilität von $4 \bullet Br/Br$ bei $-78^\circ C$ hinsichtlich der LiBr-Eliminierung gemäß Gl. (6b) und damit auf eine, verglichen mit $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$, höhere Lewis-Acidität von **4** [6].



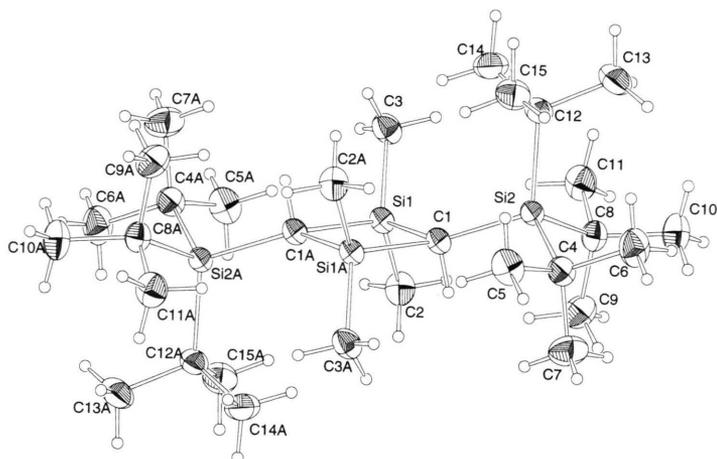


Abb. 1. Struktur des Moleküls *trans*- 2×2 im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungsellipsoide 50%; H-Atome willkürlich). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül mit Standardabweichungen: Si1-C1 1.919(2), Si1-C1A 1.901(2), Si1-C2 1.864(2), Si1-C3 1.870(2), C1-Si2 1.905(2), Si2-*t*Bu 1.951 (Mittelwert), - C1-Si1-C1A 93.06(8), Si1-C1-Si1A 86.94(8), C2-Si1-C3 107.24(11), C2-Si1-C1 110.34(10), C2-Si1-C1A 115.87(10), C3-Si1-C1 119.46(10), C3-Si1-C1A 110.80(10), C2-Si1-Si1A 124.71(9), C3-Si1-Si1A 128.02(9), Si1-C1-Si2 133.16(11), Si1A-C1-Si2 133.09(11), *t*Bu-Si-*t*Bu 109.68 (Mittelwert).

Als Folge der Umsetzung von *n*BuLi mit **4**•Br/Br entstehen mit **5**, **7** und **8** (Hauptprodukt) Verbindungen mit einer, zwei und drei *t*Bu₂SiCH₂-Einheiten. Analoges gilt wohl für die Reaktion von PhLi mit **4**•Br/Br. Die Bildung von **5** bzw. **9** (jeweils eine *t*Bu₂SiCH₂-Einheit) ließe sich durch nucleophile Substitution des siliciumgebundenen Broms gegen R erklären, doch dürfte sich dieser Br/R Ersatz am sterisch durch zwei *t*Bu-Gruppen stark abgeschirmten Si-Atom unter den Reaktionsbedingungen (-78°C) [23] nur äußerst langsam abwickeln. Glaubwürdiger erscheint die Bildung der Produkte auf dem Wege über das Silaethen **4** (Gl. (6b) und (6c)). Von Interesse wäre in diesem Zusammenhang die Umsetzung von *t*Bu₃SiNa mit **4**•Br/Br, da das Natriumsilyl wegen seiner Sperrigkeit so langsam mit **4** reagieren würde [3], daß die Addition wohl nicht mehr mit den nachfolgend beschriebenen Umsetzungen konkurrieren könnte (vgl. Unterkapitel 3.1).

Analog *n*BuLi oder PhLi vermögen sich wohl auch **4**•Br/Li und **4**•R/Li an **4** gemäß Gl. (6d) und (6e) zu addieren. Die Produkte könnten dann unter Addition an **4** weiterreagieren (vgl. Gl. 4f) oder könnten von RBr bromiert werden, so daß letztendlich - nach der Protolyse mit Me₃COH - Produkte von **7** und **10** (jeweils zwei *t*Bu₂SiCH₂-Einheiten) oder **8** (drei *t*Bu₂SiCH₂-Einheiten) entstehen. Offensichtlich ist aber die Cyclisierung von **4**×**4**•Br/Li unter Bildung eines Disilacyclobutans aus sterischen Gründen nicht konkurrenzfähig mit den erwähnten Additionen (vgl. Unterkapitel 3.1).

4. Strukturen der 1,3-Disilacyclobutane 2×2 und 3×3 im Kristall

Der Bau von 2×2 (farblose Kristalle aus Pentan) und 3×3 (farblose Kristalle aus Pentan/Diethylether) wurde durch Röntgenstrukturanalyse geklärt. Die Abbildungen 1 und 2 geben ORTEP-Plots der Verbindungen zusammen mit wichtigen Bindungslängen und -winkeln wieder.

Zentrale Strukturelemente beider Disilacyclobutane sind planare (2×2) bzw. fast planare viergliedrige SiCSiC-Ringe (Torsionswinkel im Falle von 3×3 $< 10^\circ$), die Parallelogramme bilden mit unterschiedlichen CSiC- und SiCSi-Bindungswinkeln (2×2 : 93 und 87° ; 3×3 : 94 und 86° ; im Falle von 2×2 treten - wohl als Folge von Kristalleffekten - unterschiedliche SiC-Bindungsabstände von 1.92 und 1.94 Å auf). Die beiden *t*Bu₃Si-Gruppen nehmen in 2×2 *trans*-Stellung, in 3×3 *cis*-Stellung, die beiden *t*Bu-Gruppen in 3×3 *cis*-Stellung zueinander ein (*t*Bu- und *Si*tBu₃-Gruppen weisen in 3×3 demzufolge *trans*-Anordnung auf). Der sterische Druck der *Si*tBu₃-Gruppen führt erwartungsgemäß insbesondere im Falle von 3×3 zu großen Abständen *t*Bu₃Si-C_{Ring} (1.96 Å). Die Summe der drei Winkel Si-C_{Ring}-Si liegt in 2×2 und in 3×3 um 350° ; die C-Atome des viergliedrigen Rings sind damit fast planar von drei Si-Atomen umgeben.

5. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Wasser durchgeführt. Die Darstellung von

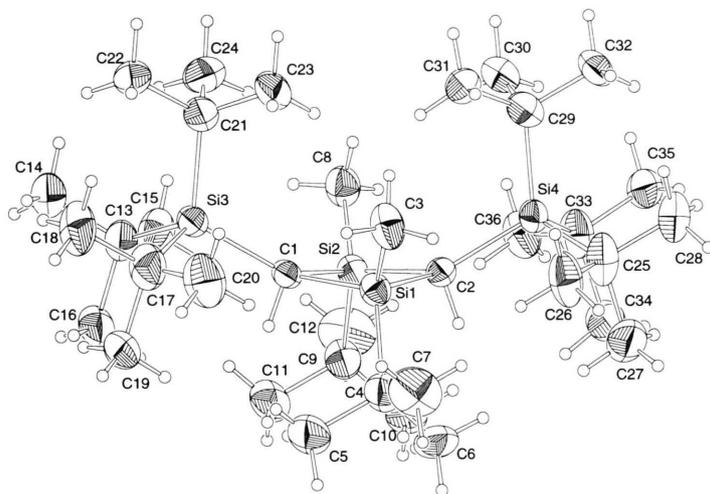


Abb. 2. Struktur des Moleküls *cis*- 3×3 im Kristall und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Plot; thermische Schwingungselipsoide 50%; H-Atome willkürlich). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im Molekül mit Standardabweichungen: Si1-C1 1.933(4), Si1-C2 1.934(4), Si2-C1 1.932(4), Si2-C2 1.932(4), Si1-C3 1.865(5), Si1-C4 1.969(5), Si2-C8 1.868(5), Si2-C9 1.969(5), Si3-C1 1.962(4), Si4-C2 1.969(4), Si-*t*Bu 1.945 (Mittelwert). - C1-Si1-C2 93.9(2), C1-Si2-C2 94.0(2), Si1-C1-Si2 85.6(2), Si1-C2-Si2 85.5(2), C3-Si1-C1 116.0(2), C3-Si1-C2 116.0(2), C3-Si1-C4 105.6(3), C4-Si1-C1 112.6(2), C4-Si1-C2 112.8(2), C3-Si1-Si2 135.5(2), C4-Si1-Si2 118.9(2), Si2-C1-Si3 131.5(2), Si1-C1-Si3 132.2(2), Si2-C2-Si4 131.3(2), Si1-C2-Si4 132.2(2), *t*Bu-Si-*t*Bu 108.17 (Mittelwert).

$tBu_3SiCHBr_2$ [10] (vgl. 5.4., Darstellung von $tBu_2PhSiCHBr_2$), $(Me_3Si)_2CHLi$ [27], tBu_3SiNa [18], $(PhMe_2Si)(Me_3Si)CBr_2$ [8] erfolgte nach Literaturvorschriften. Zur Verfügung standen Me_3SiCl , Me_2HSiCl , $PhMe_2SiCl$.

Die NMR-Spektren wurden mit Multikerninstrumenten Jeol FX 90Q, Jeol GSX 270, Jeol EX 400 aufgenommen. Die Zuordnung der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte zum Teil durch zusätzliche Aufnahme von DEPT-135- und $^1H/^{13}C$ -COSY-Spektren. - Die Produkttrennungen erfolgten durch präparative HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule 21.2 mm \times 250 mm; Füllung Zorbax C18; Fluß 21 ml/min; Detektion UV bei 223 nm, Refraktometrie). - Die Molmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der Masse und des Isotopenmusters der M^+ - sowie der Bruchstückpeaks massenspektrometrisch (Varian CH7) überprüft.

5.1 Darstellung von $Me_2SiX-CHBr(SiMe_3)$ (gemeinsam mit F. König; X = Br, F; vgl. Schema 1)

a) *Brom(dimethylphenylsilyl)(trimethylsilyl)methan* $PhMe_2Si-CHBr(SiMe_3)$: Zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von 4.1 g (10.9 mmol) $(Me_3Si)(PhMe_2Si)CBr_2$ in 60 ml Et_2O tropft man zunächst langsam 11 mmol $nBuLi$ in 7 ml Hexan/4 ml Et_2O , dann 1 ml MeOH. Nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile des auf R. T. erwärmten Reaktionsgemischs, Lösen des Rests in 40 ml Pentan, Abfiltrieren von Unlöslichem, Abkondensieren von Pentan verbleibt $(Me_3Si)(PhMe_2Si)CHBr$ in quantitativer Ausbeute als farbloses Öl. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -0.05$ (s; $SiMe_3$), 0.39/0.40 (s/s; Me/Me von $SiMe_2$), 2.23 (s; CHBr), 7.16 (m; *o-p*-H von Ph), 7.44 (m; *m*-H von Ph), ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta =$

-0.03 (s; $SiMe_3$), 0.44 (s; breit; $SiMe_2$), 2.40 (s; CH-Br), 7.49 (m; Ph). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta = -2.70/-1.98$ (Me/Me von $SiMe_2$), -0.80 ($SiMe_3$), 26.57 (CHBr), 127.8/129.4/133.9/137.8 (*o-p-lm-li*-C von Ph). - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, *e*TMS): $\delta = -2.52$ ($SiMe_3$), 4.26 ($SiMe_2$). - MS: $m/z = 300/302$ (Intensität 1:1; M^+).

$C_{12}H_{21}BrSi_2$ (301.1)

Ber. C 47.82 H 6.97%,

Gef. C 46.92 H 7.17%.

b) *Brom(bromdimethylsilyl)(trimethylsilyl)methan* $Me_2SiBr-CHBr(SiMe_3)$: Man erhitzt 3.3 g (10.9 mmol) $(Me_3Si)(PhMe_2Si)CHBr$ mit 2 ml (39 mmol) Br_2 6 h auf $90^\circ C$ und zieht dann innerhalb von 1 d überschüssiges Br_2 bei 20 mbar/R. T. ab. Die Trennung des Rückstands erfolgte durch fraktionierende Destillation: Bei 13 mbar $152^\circ C$ geht Brombenzol über; im Ölpumpenvakuum erhält man dann bei R. T. $Me_2SiBr-CHBr(SiMe_3)$ als farbloses Öl (ca. 6.5 mmol; 60% d.Th.). - 1H -NMR ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta = 0.25$ (s; $SiMe_3$), 0.69/0.73 (s/s; Me/Me von $SiMe_2$), 2.48 (s; CHBr); (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.13$ (s; $SiMe_3$), 0.49/0.55 (s/s; Me/Me von $SiMe_2$), 2.11 (s; CHBr). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta = -0.41$ ($SiMe_3$), 2.48/4.04 (Me/Me von $SiMe_2$), 26.00 (CH-Br), - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, *e*TMS): $\delta = 4.81$ ($SiMe_3$), 17.64 ($SiMe_2$). - MS: $m/z = 302/304/306$ (Intensität 1:2:1; M^+).

$C_6H_{16}Br_2Si_2$ (304.0)

Ber. C 23.68 H 5.26%,

Gef. C 24.05 H 5.10%.

c) *Brom(fluordimethylsilyl)(trimethylsilyl)methan* $Me_2SiF-CHBr(SiMe_3)$: Man beläßt 1.58 g (5.2 mmol) $Me_2SiBr-CHBr(SiMe_3)$ und 1.60 g (21 mmol) KHF_2 18 h

bei 80°C, zieht dann alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, extrahiert mit 2×5 ml Pentan und kondensiert Pentan ab. Es verbleiben 1.28 g (5.2 mmol; 100% d.Th.) $Me_2SiF-CHBr(SiMe_3)$ als farbloses Öl. - 1H -NMR (C_6D_6 , i TMS): $\delta = 0.13$ (s; $SiMe_3$), 0.20/0.28 (d/d; $^3J_{HF} = 2.20$ Hz; Me/Me von $SiMe_2$), 1.92 (d; $^3J_{HF} = 2.90$ Hz; CHBr); ($CDCl_3$, i TMS): $\delta = 0.19$ (s; $SiMe_3$), 0.39 (d; breit; Me/Me von $SiMe_2$), 2.24 (d; $^3J_{HF} = 2.92$ Hz; CHBr). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, i TMS): $\delta = -1.25$ ($SiMe_3$), $-1.56/-0.99$ (d/d; $^2J_{CF} = 14.7$ Hz; Me/Me von $SiMe_2$), 23.61 (d; $^2J_{CF} = 18.6$ Hz; CHBr). - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, e TMS): $\delta = 3.83$ ($SiMe_3$), 25.32 (d; $^1J_{SiF} = 283.7$ Hz; $SiMe_2$). - ^{19}F -NMR ($CDCl_3$; $eCFCl_3$ in $[D_6]$ -Aceton): $\delta = -159.3$ (d von sept; nicht aufgelöst; SiF). - MS: $m/z = 242/244$ (Intensität 1:1; M^+).

$C_6H_{16}BrFSi_2$ (243.0)

Ber. C 29.63 H 6.58%,

Gef. C 30.32 H 6.49%.

5.2 Darstellung von $Me_2SiX-CHBr(Si^tBu_3)$ ($X = Br, F$; vgl. Schema 1)

a) Brom(dimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan

$Me_2SiH-CHBr(Si^tBu_3)$: Man tropft zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von 0.692 g (1.858 mmol) $tBu_3SiCHBr_2$ und 0.29 ml (2.66 mmol) Me_2HSiCl in 18 ml THF 0.370 g (2.23 mmol) $(Me_3Si)_2CHLi$ in 10 ml Et_2O und erwärmt das Reaktionsgemisch auf R. T. Laut 1H -NMR (C_6D_6) bilden sich $(tBu_3Si)(Me_2HSi)CHBr$ und $(Me_3Si)_2CHBr$ (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [18]). Nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Lösen des Rests in Pentan, Abfiltrieren von $LiCl$ erhält man farbloses, öliges $(tBu_3Si)(Me_2HSi)CHBr$ durch fraktionierende Destillation des Rückstands als schwerstflüchtige Komponente bei 130-140°C/ÖV (0.53 g, ca. 80% d. Th; weitere Reinigung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeit 15.6 min). - 1H -NMR (C_6D_6 ; i TMS): $\delta = 0.267/0.400$ (d/d; $^3J_{HH} = 3.42$ Hz; Me/Me von $SiMe_2$), 1.21 (s; Si^tBu_3), 2.56 (s; CH), 4.72 (sept; $^3J_{HH} = 3.42$ Hz; SiH); ($CDCl_3$, i TMS): $\delta = 0.275/0.368$ (d/d; $^3J_{HH} = 3.42$ Hz; Me/Me von $SiMe_2$), 1.20 (s; Si^tBu_3), 2.54 (s; CH), 4.63 (sept; $^3J_{HH} = 3.42$ Hz; SiH). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , i TMS): $\delta = -1.79/-1.50$ (Me/Me von $SiMe_2$), 23.40 (3 CM_{e_3}), 31.56 (3 CM_{e_3}), 24.05 (Si_3C), - ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$, e TMS): $\delta = -11.67$ ($SiMe_2$), 8.18 (Si^tBu_3). - MS: $m/z = 350/352$ (Intensität 1:1; M^+).

$C_{15}H_{35}BrSi_2$ (351.5)

Ber. C 51.25 H 10.03%,

Gef. C 50.76 H 9.64%.

Anmerkungen: 1) Das Produktgemisch enthält meist geringe Mengen tBu_3SiCH_2Br (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [29]), entstanden durch

Protolyse des gemäß $tBu_3SiCHBr_2 + (Me_3Si)_2CHLi \rightarrow tBu_3SiCHBrLi + (Me_3Si)_2CHBr$ gebildeten Lithiumorganyls. - 2) Verwendet man zur Darstellung von $(tBu_3Si)(Me_2HSi)CHBr$ anstelle von $(Me_3Si)_2CHLi$ das Lithiumorganyl $nBuLi$, so sinkt die Produktausbeute, und es entsteht zudem *Bis(dimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan* $(tBu_3Si)(Me_2HSi)_2CH$ [9]. Diese Verbindung (farbloser Feststoff) wurde durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase isoliert: Retentionszeit 20.0 min. - 1H -NMR (C_6D_6 , i TMS): $\delta = -0.525$ (s; CH), 0.256/0.335 (d/d; $^3J_{HH} = 3.90$ Hz; Me/Me von $SiMe_2$), 1.24 (s; Si^tBu_3), 4.74 (sept; $^3J_{HH} = 3.20$ Hz; SiH). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , i TMS): $\delta = -5.05$ (Si_3C), 0.77/2.01 (Me/Me von $SiMe_2$), 24.25/32.41 (Si^tBu_3). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , e TMS): $\delta = -14.25$ ($SiMe_2$), 15.40 (Si^tBu_3). - 3) Das als Vorstufe von $(tBu_3Si)(Me_2HSi)_2CH$ fungierende $(tBu_3Si)(Me_2HSi)CHLi$ bildet sich quantitativ aus äquimolaren Mengen $(tBu_3Si)(Me_2HSi)CHBr$ und $PhLi$ in Et_2O bei $-78^\circ C$; dies folgt aus der Methanolyse des Lithiumorganyls zu *(Dimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan* $(tBu_3Si)(Me_2HSi)CH_2$ [1H -NMR (C_6D_6 , i TMS): $\delta = -0.258$ (d; $^3J_{HH} = 2.93$ Hz; CH_2), 0.181 (d; $^3J_{HH} = 3.67$ Hz; $SiMe_2$), 1.13 (s; Si^tBu_3). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , i TMS): $\delta = -4.70$ (CH_2), 0.22 ($SiMe_2$), 22.62/30.95 (Si^tBu_3). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , e TMS): $\delta = 11.23$ ($SiMe_2$), 12.46 (Si^tBu_3)]. $(tBu_3Si)(Me_2HSi)CHLi$ reagiert mit Me_2HSiCl in Et_2O glatt zu $(tBu_3Si)(Me_2HSi)_2CH$ (s. oben), widersetzt sich aber einer Kopplung mit Me_3SiCl . - 4) $(tBu_3Si)(Me_2HSi)_2CH$ reagiert mit $MeLi$ (Molverhältnis 1:1.5) in THF bei R. T. in 17 h quantitativ zum Lithiumorganyl $(tBu_3Si)(Me_2HSi)_2CHLi$ [1H -NMR: $\delta = -0.003$ (d; $^3J_{HH} = 3.41$ Hz; $SiMe_2$), 1.10 (s; Si^tBu_3), 4.69 (sept; SiH). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: $\delta = -0.779$ (CLi), 6.05 ($SiMe_2$), 25.03/33.19 (Si^tBu_3). - ^{29}Si -NMR: $\delta = -28.47$ ($SiMe_2$), 7.95 (Si^tBu_3)]. Das Lithiumorganyl läßt sich mit Br_2 in das Brommethan $(tBu_3Si)(Me_2SiBr)_2CBr$ überführen, welches nach der Reinigung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase (Retentionszeit = 22.4 min) als *Brom(bromdimethylsilyl)(methoxydimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan* $(tBu_3Si)(Me_2SiBr)(Me_2SiOMe)CBr$ (farbloser Feststoff) ausfällt. - 1H -NMR (C_6D_6 , i TMS): $\delta = 0.131/0.717$ (s; $SiMe_2$ von $SiMe_2OMe/SiMe_2Br$), 1.33 (s; Si^tBu_3), 3.34 (s; OMe). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , i TMS): $\delta = -1.33/3.21$ ($SiMe_2$ von $SiMe_2OMe/SiMe_2Br$), 25.32/32.22 (Si^tBu_3), 31.67 (Si_3C), 49.90 (OMe). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , e TMS): $\delta = -9.06$ ($SiMe_2OMe$), -1.58 ($SiMe_2Br$), 15.07 (Si^tBu_3). - MS: $m/z = 516/518/520$ (Intensität 1:2:1; M^+).

b) Brom(bromdimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan

$Me_2SiBr-CHBr(Si^tBu_3)$: Man tropft zu einer auf $0^\circ C$ gekühlten Lösung von 1.73 g (4.93 mmol) $Me_2SiH-CHBr(Si^tBu_3)$ in 10 ml CCl_4 unter Lichtausschluß 0.30 ml (5.84 mmol) Br_2 in 5 ml CCl_4 . Nach Abkondensa-

tion aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile verbleiben 2.1 g $Me_2SiBr-CHBr(Si^tBu_3)$ (4.9 mmol; 100% d.Th.) als farbloses Öl. - ^1H-NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.801/0.812$ (s/s; Me/Me von $SiMe_2$), 1.17 (s; Si^tBu_3), 2.86 (s; CH); ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta = 0.902$ (breit; $SiMe_2$), 1.23 (s; Si^tBu_3), 2.87 (s; CH). - $^{13}C\{^1H\}-NMR$ (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 7.66/7.82$ (Me/Me von $SiMe_2$), 23.92 (3 CMe_3), 31.85 (3 CMe_3), 27.56 (Si_2C). - MS: $m/z = 428/430/432$ (Intensität 1:2:1; M^+).

$C_{15}H_{34}Br_2Si_2$ (430.4)

Ber. C 41.85 H 7.96%,

Gef. C 41.24 H 7.71%.

c) *Brom(fluordimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan $Me_2SiF-CHBr(Si^tBu_3)$* : Dreitägiges Kochen am Rückfluß von 0.22 g (0.50 mmol) $Me_2SiBr-CHBr(Si^tBu_3)$ und 0.780 g (9.99 mmol) KHF_2 in 10 ml MeOH führt - laut ^1H-NMR - quantitativ zu $Me_2SiF-CHBr(Si^tBu_3)$, das nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren aller unlöslichen Anteile, Abdampfen von Pentan als farbloses Öl (0.18 g; 0.50 mmol; 100% d.Th.) verbleibt. - ^1H-NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.406/0.544$ (d/d; $^3J_{HF} = 7.32/7.08$ Hz; Me/Me von $SiMe_2$), 1.21 (s; Si^tBu_3), 2.65 (s; CH); ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta = 0.488/0.571$ (d/d; $^3J_{HF} = 7.32/7.08$ Hz; Me/Me von $SiMe_2$), 1.21 (s; Si^tBu_3), 2.65 (s; CH). - $^{13}C\{^1H\}-NMR$ (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -0.14/0.48$ (d/d; $^2J_{CF} = 16.11/17.58$ Hz; Me/Me von $SiMe_2$), 23.79 (3 CMe_3), 31.35 (3 CMe_3), 25.38 (d; $^2J_{CF} = 19.10$ Hz; Si_2C). - $^{29}Si-NMR$ (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 14.42$ (d; $^1J_{SiF} = 294.4$ Hz; $SiMe_2$), 22.69 (Si^tBu_3). - MS: $m/z = 368/370$ (Intensität 1:1; M^+).

5.3 Darstellung von $tBuMeSiX-CHBr(Si^tBu_3)$ (X = Br, F; vgl. Schema 1)

a) *Brom(tert-butylmethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan $tBuMeSiH-CHBr(Si^tBu_3)$* : Zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von 0.508 g (1.37 mmol) $tBu_3Si-CHBr_2$ und 0.220 g (1.69 mmol) $tBuMeHSiF$ (s.u.) in 5 ml Et_2O tropft man innerhalb von 3 min 1.47 mmol $nBuLi$ in 1 ml Hexan/3 ml Et_2O und erwärmt dann das Reaktionsgemisch rasch auf R. T.. Laut ^1H-NMR (C_6D_6) bildet sich $tBuMeSiH-CHBr(Si^tBu_3)$ (ca. 50%; s.u.) neben tBu_3SiCH_2Br (ca. 10%; vgl. 5.2), $(tBu_3Si)CH=CH(Si^tBu_3)$ (ca. 10% [10]; s.u.) $(tBu_3Si)CHBr-CHBr(Si^tBu_3)$ (ca. 15% [10]; s.u.) und einer nicht identifizierten Substanz (ca. 15%). Nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren von LiF , Abdampfen von Pentan erfolgte die Trennung des Rückstands durch HPLC mit 75% MeOH/25% $tBuOMe$ als mobiler Phase: Retentionszeiten 5 min (tBu_3SiCH_2Br), 8 min ($tBuMeSiH-CHBr(Si^tBu_3)$), 11

min ($tBu_3SiCH=CHSi^tBu_3$), 15 min ($tBu_3SiCHBr-CHBrSi^tBu_3$). Das erwünschte Produkt $tBuMeSiH-CHBrSi^tBu_3$ (farbloses Öl) bildet sich nur in einer diastereomeren Form: ^1H-NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.465$ (d; $^3J_{HH} = 3.42$ Hz; $SiMe$), 1.056 (s; Si^tBu), 1.256 (s; Si^tBu_3), 2.953 (s; $CHBr$), 4.478 (q; $^3J_{HH} = 3.42$ Hz; SiH). - $^{13}C\{^1H\}-NMR$ (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -5.47$ ($SiMe$), 18.35 ($CHBr$), 18.48/24.24 (4 CMe_3 von Si^tBu_3/Si^tBu), 28.53/31.67 (4 CMe_3 von Si^tBu_3/Si^tBu). - $^{29}Si-NMR$ (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = -0.32$ ($SiHMe^tBu$), 9.80 (Si^tBu_3).

Anmerkungen: 1) Die Synthese von $tBuMeHSiF$ erfolgt auf dem Wege $MeHSiCl_2 + tBuLi \rightarrow tBuMeHSiCl + LiCl$ [man tropft zu 96.44 mmol $MeHSiCl_2$ bei $-5^\circ C$ 96.80 mmol $tBuLi$ in 60 ml Hexan, frittet $LiCl$ ab und entfernt Hexan im Vakuum; quantitativer Umsatz]; $tBuMeHSiCl + KHF_2 \rightarrow tBuMeHSiF + KCl \cdot HF$ [man erhitzt 56.6 mmol $tBuMeHSiCl$, 28.4 mmol KF , 56.6 mmol KHF_2 5 h auf $70^\circ C$ und kondensiert alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab. 52.6 mmol (93% d.Th.) $tBuMeHSiF$ durch fraktionierende Destillation bei $47-49^\circ C/760$ mbar]. *Tert-butylchlormethylsilan $tBuMeHSiCl$* ; farbloses Öl. - ^1H-NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.165$ (d; $^2J_{HH} = 3.18$ Hz; $SiMe$), 0.864 (s; Si^tBu), 4.581 (q; $^2J_{HH} = 3.09$ Hz; SiH). - $^{13}C\{^1H\}-NMR$ (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -3.32$ ($SiMe$), 18.39/25.19 (Si^tBu). - $^{29}Si-NMR$ (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 20.28$ ($SiHMe^tBu$). - MS: $m/z = 136$ (M^+). - *Tert-butylfluormethylsilan $tBuMeHSiF$* ; farbloses Öl. - ^1H-NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.018$ (d von d; $^3J_{HF} = 8.2$ Hz; $^3J_{HH} = 2.9$ Hz; $SiMe$), 0.852 (d; $^4J_{HF} = 1.2$ Hz; Si^tBu), 4.608 (d von q; $^2J_{HF} = 52.0$ Hz; $^3J_{HH} = 2.7$ Hz; SiH). - $^{13}C\{^1H\}-NMR$ ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta = -5.53$ (d; $^3J_{CF} = 13.5$ Hz; $SiMe$), 17.40/24.78 (d/breit; $^3J_{CF} = 11.5$ Hz; Si^tBu). - $^{29}Si-NMR$ ($CDCl_3$, *e*TMS): $\delta = 23.00$ (d; $^1J_{SiF} = 293$ Hz; $SiHMe^tBu$). - $^{19}F-NMR$ ($CDCl_3$, *e* $CFCl_3$ in [D_6]-Aceton): $\delta = -180.3$. - MS: $m/z = 120$ (M^+). - 2) Der Anteil der Reaktionsnebenprodukte wächst, je länger das Reaktionsgemisch bei $-78^\circ C$ gehalten wird. ($tBu_3Si)CH=CH(Si^tBu_3)$, farbloser Feststoff, Smp. $175-178^\circ C$ [10]; ^1H-NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 1.221$ (s; $2Si^tBu_3$), 7.081 (s; $CH=CH$). - $^{13}C\{^1H\}-NMR$ (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 22.23/31.31$ ($2Si^tBu_3$), 149.9 ($CH=CH$). - $^{29}Si-NMR$ (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = -3.88$ ($2Si^tBu_3$). - ($tBu_3Si)CHBr-CHBr(Si^tBu_3)$, farbloser Feststoff, Smp. $245^\circ C$ [10]; ^1H-NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 1.351$ (s; $2Si^tBu_3$), 4.978 (s; 2 $CHBr$). - $^{13}C\{^1H\}-NMR$ (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 24.12/32.33$ ($2Si^tBu_3$), 48.92 (s; 2 $CHBr$). - $^{29}Si-NMR$ (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 8.95$ ($2Si^tBu_3$).

b) *Brom(brom-tert-butylmethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan $tBuMeSiBr-CHBr(Si^tBu_3)$* : Man tropft zu 0.412 g (1.05 mmol) $tBuMeSiH-CHBr(Si^tBu_3)$ in 5 ml CCl_4 ($0^\circ C$) innerhalb 20 min 0.5 ml (9.82 mmol) Br_2 in 3 ml CCl_4 . Nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile verbleibt $tBuMeSiBr-CHBr(Si^tBu_3)$ in

quantitativer Ausbeute als farbloses Öl. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 0.975 (s; SiMe), 1.147 (s; Si^{*t*}Bu), 1.297 (s; Si^{*t*}Bu₃), 3.153 (s; CHBr); (CDCl₃, *i*TMS): δ = 0.965 (s; SiMe), 1.169 (s; Si^{*t*}Bu), 1.283 (s; Si^{*t*}Bu₃), 2.733 (s; CHBr). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 5.04 (SiMe), 22.92/24.25 (4 CM_e_3 von Si^{*t*}Bu₃/Si^{*t*}Bu), 28.44/32.12 (4 CM_e_3 von Si^{*t*}Bu₃/Si^{*t*}Bu), 32.01 (CHBr). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): δ = 19.02 (Si^{*t*}Bu), 13.10 (Si^{*t*}Bu₃).

c) *Brom(tert-butylfluormethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan tBuMeSiF-CHBr(Si^tBu₃)*: Man kocht 0.357 g (0.756 mmol) *t*BuMeSiBr-CHBr(Si^{*t*}Bu₃) und 0.9 g (11.4 mmol) KHF₂ 3 d am Rückfluß. Nach Lösen des Reaktionsgemischs in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan erfolgte die Reinigung von farblosem, öligem *t*BuMeSiF-CHBr(Si^{*t*}Bu₃) (es bildet sich nur 1 Diastereomeres) durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeit 18 min. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 0.356 (d; $^3J_{HF}$ = 7.13 Hz; SiMe), 1.184 (d; $^4J_{HF}$ = 1.22 Hz; Si^{*t*}Bu), 1.264 (s; Si^{*t*}Bu₃), 2.771 (d; $^3J_{HF}$ = 4.93 Hz; CHBr); (CDCl₃, *i*TMS): δ = 0.466 (d; $^3J_{HF}$ = 7.13 Hz; SiMe), 1.135 (d; $^4J_{HF}$ = 1.22 Hz; Si^{*t*}Bu), 1.226 (s; Si^{*t*}Bu₃), 2.738 (d; $^3J_{HF}$ = 4.93 Hz; CHBr). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = -1.00 (d; $^3J_{CF}$ = 3.05 Hz; SiMe), 22.35/23.15 (d/breit; $^3J_{CF}$ = 4.28; 4 CM_e_3 von Si^{*t*}Bu₃/Si^{*t*}Bu), 28.42/31.66 (4 CM_e_3 von Si^{*t*}Bu₃/Si^{*t*}Bu). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): δ = 11.21 (d; $^4J_{SiF}$ = 0.98 Hz; Si^{*t*}Bu₃), 16.40 (d; $^1J_{SiF}$ = 305.2 Hz; Si^{*t*}Bu). - ^{19}F -NMR (C_6D_6 ; *e*CFCl₃ in [D₆]-Aceton): δ = -146.6.

5.4 Darstellung von *t*Bu₂SiBr-CH₂Br (vgl. Schema 1)

a) *Dibrom(di-tert-butylphenylsilyl)methan tBu₂PhSi-CHBr₂*: Man rührt 9.64 g (43.8 mmol) *t*Bu₂PhSiH in 40 ml CHBr₃/40 ml 50% KOH in Anwesenheit von 2 Spatelspitzen 18-Krone-6 3 h lang. Nach Abfiltration unlöslicher Anteile, Extraktion mit 3 × 50 ml CHCl₃, erneuter Filtration. Abziehen aller im Ölpumpenvakuum bei 30°C flüchtigen Anteile erfolgte die Isolierung von *t*Bu₂PhSi-CHBr₂ (farblose Kristalle; 9.67 g; 24.6 mmol; 56% d.Th.) durch Destillation des Rests bei 130°C/HV und Umkristallisation des Sublimats aus Et₂O. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 1.203 (s; Si^{*t*}Bu₂), 5.546 (s; CHBr₂), 7.374 (m; SiPh); (CDCl₃, *i*TMS): δ = 1.268 (s; Si^{*t*}Bu₂), 5.881 (s; CHBr₂), 7.403 (m; SiPh). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 21.61 (2 CM_e_3), 29.83 (2 CM_e_3), 30.44 (CHBr₂). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): δ = -1.551 (SiPh^{*t*}Bu₂). - *Anmerkungen*: 1) Die Synthese von *Di-tert-butylphenylsilan t*Bu₂PhSiH erfolgte auf dem Wege PhSiCl₃ + 2 *t*BuLi → *t*Bu₂PhSiCl + 2 LiCl; *t*Bu₂PhSiCl + *t*BuLi → *t*Bu₂PhSiH + CH₂=CMe₂: Man kocht 800 mmol *t*BuLi in 250 ml Heptan und 250 mmol (40 ml) PhSiCl₃ 24 h am Rückfluß, filtriert anschließend LiCl ab und entfernt das Heptan im Vakuum. 15.38 g (70 mmol, 28% d.Th.) *t*Bu₂PhSiH erhält man durch fraktionierende Destillation bei 103°C/6

mbar als farblose Flüssigkeit. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 1.062 (s; Si^{*t*}Bu₂), 4.045 (s; SiH), 7.374 (m; SiPh); (CDCl₃, *i*TMS): δ = 1.162 (s; Si^{*t*}Bu₂), 3.989 (s; SiH), 7.533 (m; SiPh). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 19.1 (2 CM_e_3), 29.1 (2 CM_e_3), 128.0/129.3/135.5/136.1 (m-/p-/o-/i-C von SiPh). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): δ = 13.4 (SiPh^{*t*}Bu₂). - 2) Die Synthese von *t*Bu₃Si-CHBr₂ erfolgte analog der von *t*Bu₂PhSi-CHBr₂ (vgl. [10]) durch 16stündiges Erhitzen von 22.5 g (113 mmol) *t*Bu₃SiH/100 ml CHBr₃/100 ml 50%iger KOH/0.3 g 18-Krone-6 auf 65°C. Man extrahiert die wässrige Phase mit 3 × 50 ml Pentan und zieht von den vereinigten organischen Phasen (nach Trocknung mit und Abfiltrieren von Na₂SO₄) alles Flüchtige im Ölpumpenvakuum ab. Die Sublimation des Rests liefert bei 140°C/HV 26.6 g (71.5 mmol; 63% d.Th.) *t*Bu₃Si-CHBr₂ als farblosen Feststoff. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 1.191 (s; Si^{*t*}Bu₃), 5.087 (s; CHBr₂); (CDCl₃, *i*TMS): δ = 1.304 (s; Si^{*t*}Bu₃), 5.412 (s; CHBr₂).

b) *Brom(di-tert-butylphenylsilyl)methan tBu₂PhSi-CH₂Br*: Zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von 3.92 g (10 mmol) *t*Bu₂PhSi-CHBr₂ in 100 ml Et₂O tropft man zunächst langsam 10.5 mmol *n*BuLi in 6 ml Pentan, dann 5 ml MeOH. Nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum bei R. T. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in 15 ml Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 2,31 g (7.4 mmol; 74% d.Th.) *t*Bu₂PhSi-CH₂Br als farblose Flüssigkeit. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): 1.037 (s; Si^{*t*}Bu₂), 2.751 (s; CH₂Br), 7.283 (m; SiPh); (CDCl₃, *i*TMS): δ = 1.197 (s; Si^{*t*}Bu₂), 3.085 (s; CH₂Br), 7.527 (m; SiPh). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 11.24 (CH₂Br), 20.19 (2 CM_e_3), 29.39 (2 CM_e_3). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): δ = -0.344 (SiPh^{*t*}Bu₂).

c) *Brom(bromdi-tert-butylsilyl)methan tBu₂SiBr-CH₂Br*: Man erhitzt 2.0 g (6.4 mmol) *t*Bu₂PhSi-CH₂Br und 2 ml Br₂ 6 h auf 140°C, zieht dann - nach Abkühlen auf R. T. - alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab. Die Isolierung von *t*Bu₂SiBr-CH₂Br (0.93 g farblose Kristalle, 46% d.Th.) erfolgte durch 60stündiges Absublimieren bei maximal 52°C/ÖV. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 1.083 (s; Si^{*t*}Bu₂), 2.536 (s; CH₂Br); (CDCl₃, *i*TMS): δ = 1.156 (s; Si^{*t*}Bu₂), 2.753 (s; CH₂Br). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): δ = 10.88 (CH₂Br), 22.53 (2 CM_e_3), 28.32 (2 CM_e_3). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): δ = 31.1 (Si^{*t*}Bu₂).

5.5 Umsetzung von Me₂SiBr-CHBr(SiMe₃) mit *t*Bu₃SiNa in Ab- und Anwesenheit von 1-Fängern

a) *Umsetzung von 1•Br/Br mit tBu₃SiNa*: Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.136 g (0.447 mmol) **1**•Br/Br in 3 ml Et₂O 0.447 mmol *t*Bu₃SiNa in 3 ml THF und erwärmt das gebildete Reaktionsgemisch auf R. T. Laut 1H -NMR (C_6D_6) hat sich *t*Bu₃SiBr sowie 59% *cis*- und 41% *trans*-**1**×**1** gebildet (Molverhältnis

*t*Bu₃SiBr zu **1**×**1** ca. 2 : 1). Nach Abkondensieren aller bei 80 mbar flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Benzol, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Benzol, erfolgte die Trennung des in 1.4 ml MeOH/0.7 ml *t*BuOMe gelösten Rests durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 10.4 min (*t*Bu₃SiBr), 12.2 min (farbloses, öliges Gemisch aus *cis*- und *trans*-**1**×**1**; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [17]). - *cis*-1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-disilacyclobutan (*cis*-**1**×**1**), im Gemisch mit *trans*-**1**×**1**. - ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = -0.389 (s; 2CH), 0.069 (s; 2SiMe₃), 0.208/0.314 (s/s; 2Me/2Me von 2SiMe₂). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 2.339 (2SiMe₃), 2.256/5.713 (2Me/2Me von 2SiMe₂), 10.64 (2CH). - ²⁹Si-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = -3.122 (2SiMe₃), 3.614 (2SiMe₂). - *trans*-1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-disilacyclobutan (*trans*-**1**×**1**), im Gemisch mit *cis*-**1**×**1**. - ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = -0.347 (s; 2CH), 0.082 (s; 2SiMe₃), 0.264 (s; 2SiMe₂). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 2.358 (2SiMe₃), 4.036 (2SiMe₂), 10.11 (2CH). - ²⁹Si-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = -2.834 (2SiMe₃), 2.631 (2SiMe₂). - *Anmerkungen*: 1) Als Folge der Reaktion von **1**•Br/Br und *t*Bu₃SiNa in Et₂O/THF bei R. T. entstehen neben *t*Bu₃SiBr 47% *cis*-**1**×**1** und 53% *trans*-**1**×**1**. - 2) Als Folge der Reaktion von **1**•Br/Br und *t*Bu₃SiNa in Benzol/Heptan bei R. T. entstehen neben *t*Bu₃SiBr *cis*- und *trans*-**1**×**1** in gleichen Mengen. - 3) Als Folge der Reaktion von **1**•Br/Br und PhLi bzw. *n*BuLi in Et₂O bildet sich ein Gemisch vieler Verbindungen, das nicht weiter untersucht wurde. - 4) Tropft man zu einem gemäß (a) aus 0.31 mmol **1**•Br/Br in Et₂O/THF bei -78°C bereiteten Gemisch aus *t*Bu₃SiBr und *cis*- sowie *trans*-**1**×**1** 0.34 mmol *n*BuLi in Et₂O/Hexan und versetzt das Gemisch nach 10 min Reaktionsdauer bei -78°C mit 0.3 ml MeOH, so liegen - laut ¹H-NMR - *cis*- und *trans*-**1**×**1** unverändert vor.

b) *Umsetzung von 1•Br/Br mit tBu₃SiNa in Anwesenheit von DMB oder EtNMe₂*: Man tropft zu einer Lösung von 0.220 g (0.724 mmol) **1**•Br/Br in 3 ml (26.6 mmol) DMB bei R. T. 0.724 mmol *t*Bu₃SiNa in 4.8 ml THF. Laut ¹H-NMR (C₆D₆) haben sich neben *t*Bu₃SiBr 46% *cis*-**1**×**1** und 54% *trans*-**1**×**1** gebildet. Die entsprechende Reaktion bei 60°C führt außer zu *t*Bu₃SiBr zu 44% *cis*-**1**×**1** und 56% *trans*-**1**×**1**, aber ebenfalls nicht zu einem Diels-Alder- bzw. En-Produkt von **1** und DMB. Als Folge der Reaktion von **1**•Br/Br und *t*Bu₃SiNa in Et₂O/THF und Anwesenheit von EtNMe₂ bei -78°C entstehen neben *t*Bu₃SiBr 61% *cis*-**1**×**1** und 39% *trans*-**1**×**1**.

c) *Umsetzung von 1•Br/Br zunächst mit tBu₃SiNa, dann mit MeOH*: Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.061 g (0.20 mmol) **1**•Br/Br in 1.3 ml Et₂O zunächst 0.2 mmol *t*Bu₃SiNa in 1.3 ml THF, dann 0.3 ml MeOH und erwärmt das Reak-

tionsgemisch auf R. T. Laut ¹H-NMR (C₆D₆) bilden sich *t*Bu₃SiBr, 44% *cis*-**1**×**1**, 8% *trans*-**1**×**1** und 48% Me₂Si(OMe)-CH(SiMe₃)-SiMe₂-CH₂(SiMe₃). Nach Abkondensieren aller bei 130 mbar flüchtigen Anteile, Lösen des Rückstands in Benzol, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Benzol, erfolgte die Trennung des Rests durch HPLC mit CH₃CN als mobiler Phase: Retentionszeiten 15.5 min (*t*Bu₃SiBr), 22.8 min (Disilabutan, s. unten), 24.8 min (*cis*-**1**×**1**; Identifizierung s. oben). - *1-Methoxy-1,1,3,3-tetramethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-disilabutan* Me₂Si(OMe)-CH(SiMe₃)-SiMe₂-CH₂(SiMe₃), farbloses Öl. - ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = -0.448 (s; CH), -0.008 (s; CH₂), 0.123 (s; CH₂SiMe₃) 0.189/0.192 (s/s; Me/Me von CH₂SiMe₂), 0.220 (s; CHSiMe₃), 0.269 (s; MeOSiMe₂), 3.200 (s; OMe). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 1.421/1.555 (Me/Me von CH₂SiMe₂), 1.746 (CH₂SiMe₃), 3.270 (CHSiMe₃), 4.055/4.163 (Me/Me von MeOSiMe₂), 6.682 (CH₂), 7.754 (CH), 49.46 (OMe). - ²⁹Si-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = -1.924/-1.057 (SiMe₃/SiMe₃), -0.418 (CH₂SiMe₂), 15.73 (MeOSiMe₂). - MS: *m/z* = 305 (M⁺-Me). - *Anmerkung*: Im MS wird bei Erhöhung der Proben-temperatur auf 80°C auch Me₂Si(OMe)-CH(SiMe₃)-SiMe₂-CHBr(SiMe₃) sichtbar: *m/z* = 383/385 (Intensität 1 : 1; M⁺-Me). Laut ¹H-NMR (C₆D₆) ist es höchstens zu 5% im ursprünglichen Reaktionsgemisch enthalten.

5.6 Umsetzung von Me₂SiF-CHBr(Si^tBu₃) mit tBu₃SiNa in Ab- und Anwesenheit von 2-Fängern

a) *Umsetzung von 2•F/Br mit tBu₃SiNa*: Man gibt zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.201 mmol *t*Bu₃SiNa in 0.5 ml THF 0.067 g (0.181 mmol) **2**•F/Br in 0.5 ml THF (im vorliegenden Falle wurde [D₈]-THF verwendet) und erwärmt das gebildete dunkelrote Reaktionsgemisch auf R. T. Laut NMR-Spektren hat sich *t*Bu₃SiBr und **2**•F/Na in gleichen Anteilen gebildet. (*Fluor-dimethylsilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)methylnatrium) Me₂SiF-CHNa(Si^tBu₃) (**2**•F/Na) in [D₈]-THF, sauerstoff- und hydrolyseempfindliche, bis mindestens 60°C metastabile Lösung. - ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = -1.77 (d; ³J_{HF} = 4.15 Hz; CH), 0.078 (d; ³J_{HF} = 5.37 Hz; SiMe₂), 1.04 (s; Si^tBu₃). - ¹³C{¹H}-NMR (*i*TMS): δ = -2.30 (d; ²J_{CF} = 51.29 Hz; Si₂C), 4.87 (d; ²J_{CF} = 29.31 Hz; SiMe₂), 23.91 (d; ⁴J_{CF} = 2.19 Hz, 3 CMe₃), 32.47 (3 CMe₃). - ²⁹Si-NMR (*e*TMS): δ = 9.83 (d; ³J_{SiF} = 7.82 Hz; Si^tBu₃), 22.62 (d; ¹J_{SiF} = 256.8 Hz; SiMe₂). - ¹⁹F-NMR (*e*CFCl₃ in [D₆]-Aceton): δ = -119.3 (sept; ³J_{FH} = 4.88 Hz; SiF).

b) *Umsetzung von 2•F/Na mit Me₃SiCl*: Man kondensiert zu einer auf -78°C gekühlten gemäß (a) präparierten Lösung von 0.181 mmol **2**•F/Na in 1 ml THF 0.1 ml (0.790 mmol) möglichst HCl-freies Me₃SiCl und erwärmt die Lösung auf R. T. (Übergang der dunkelroten in eine

hellgelbe Lösungsfarbe). Laut ^{29}Si -NMR einer $[D_8]$ -THF Lösung (*e*TMS) bilden sich *trans*- und *cis*- 2×2 im Molverhältnis *ca.* 2:1 [$\delta = 13.59/13.07$ (*Si* tBu_3), 8.63/10.22 (*SiMe* $_2$)]. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rest in Pentan, Abfritten unlöslicher Anteile scheiden sich aus der Pentanlösung nach längerem Stehen bei R. T. Kristalle ab, die laut Röntgenstrukturanalyse (s.u.) aus Molekülen *trans*- 2×2 bestehen. - *1,1,3,3-Tetramethyl-trans-2,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-1,3-disilacyclobutan (trans-2 × 2)*, farblose Kristalle. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.060$ (s; 2 CH), 0.717 (s; 2 *SiMe* $_2$), 1.19 (s; 2*Si* tBu_3); ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta = -0.048$ (s; 2 CH), 0.600 (s; 2*SiMe* $_2$), 1.10 (s; *Si* tBu_3). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 6.84$ (2 *SiMe* $_2$), 9.83 (2 CH), 23.04 (6 *CMe* $_3$), 32.18 (6 *CMe* $_3$). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 9.74$ (2*SiMe* $_2$), 14.68 (2*Si* tBu_3). - MS: *m/z* = 540 (M^+).

$C_{30}H_{68}Si_4$ (541.2)

Ber. C 66.58 H 12.66%,

Gef. C 65.68 H 12.25%.

c) Umsetzung von $2 \bullet F/Na$ mit Isobuten: Man erhitzt in einem evakuierten und abgeschmolzenen NMR-Rohr 0.173 mmol $2 \bullet F/Na$ (Präparation gemäß (a)), 2 mmol $CH_2=CMe_2$ und 0.5 ml THF 15 h auf $100^\circ C$. Laut 1H -NMR bildet sich $2 \bullet CH_2CMe_2$ neben einer nicht identifizierten Substanz. Nach Zugabe von 0.2 ml MeOH zum Reaktionsgemisch bei R. T., Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile erfolgte die Isolierung des En-Reaktionsprodukts durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 10.0 min (*t* Bu_3SiBr), 18.4 min (60%; $2 \bullet CH_2CMe_2$), 80.0 min (40%; Folgeprodukt des En-Reaktionsprodukts $2 \bullet CH_2CMe_2$ mit 2?). - [(2-Methyl-2-propenyl)dimethylsilyl](tri-tert-butylsilyl)methan ($2 \bullet CH_2CMe_2$), farbloses Öl. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -0.144$ (s; Si_2CH_2), 0.229 (s; *SiMe* $_2$), 1.12 (s; *Si* tBu_3), 1.60 (s; $SiCH_2$), 1.71 (s; CCH_3), 4.64/4.75 (breit/breit; H/H von $=CH_2$); ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta = -0.239$ (s; Si_2CH_2), 0.161 (s; *SiMe* $_2$), 1.06 (s; *Si* tBu_3), 1.57 (s; $SiCH_2$), 1.71 (s; CCH_3), 4.47/4.59 (breit/breit; H/H von $=CH_2$). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -5.66$ (Si_2CH_2), 22.17 (3 *CMe* $_3$), 30.89 (3 *CMe* $_3$), 25.39 (*CMe*), 31.73 ($SiCH_2$), 109.0 ($=CH_2$), 143.9 ($>C=$). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 0.07$ (*SiMe* $_2$), 14.30 (*Si* tBu_3). - MS: *m/z* = 326 (M^+).

5.7 Umsetzung von *t*BuMeSiBr-CHBr(*Si* tBu_3) mit *t*Bu $_3SiNa$ in Ab- und Anwesenheit von $3 \bullet$ -Fängern

*a) Umsetzung von $3 \bullet F/Br$ mit *t*Bu $_3SiNa$:* Man gibt zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von 0.082 mg (0.200 mmol) $3 \bullet F/Br$ in 1 ml Et_2O 0.198 mmol *t*Bu $_3SiNa$ in 1 ml THF und erwärmt das Reaktionsgemisch auf R. T.. Laut

1H -NMR der Lösung nach Ersatz von Et_2O/THF durch C_6D_6 haben sich *t*Bu $_3SiBr$ und $3 \bullet F/Na$ in gleichen Anteilen gebildet. (Tert-butylfluormethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methanatrium *t*BuMeSiF-CHNa(*Si* tBu_3) ($3 \bullet F/Na$) in C_6D_6 , sauerstoff- und hydrolyseempfindliche, mindestens bis $60^\circ C$ metastabile und bei $100^\circ C$ instabile Lösung. - 1H -NMR (*i*TMS): $\delta = -1.183$ (d; $^3J_{FH} = 14.83$ Hz; CH), 0.473 (d; $^3J_{FH} = 6.63$ Hz; $SiCH_3$), 1.202 (s; *Si* tBu), 1.327 (s; *Si* tBu_3). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (*i*TMS): $\delta = -9.30$ (d; $^2J_{CF} = 53.62$ Hz; CH), -0.37 (d; $^2J_{CF} = 31.09$ Hz; $SiCH_3$), 20.64 (d; $^2J_{CF} = 23.81$ Hz; *CMe* $_3$), 23.67 (d; $^4J_{CF} = 2.45$ Hz; 3 *CMe* $_3$), 28.24/32.25 (*CMe* $_3/3$ *CMe* $_3$). - ^{29}Si -NMR (*e*TMS): $\delta = 11.59$ (d; $^3J_{SiF} = 1.95$ Hz; *Si* tBu_3), 34.55 (d; $^1J_{SiF} = 266.1$ Hz; *Si*Me*t*Bu). - ^{19}F -NMR (*e*CFCl $_3$ in $[D_6]$ -Aceton): $\delta = -132.6$ (*Si*F). - *Anmerkungen:* 1) Die gemäß (a) bereiteten Reaktionslösungen enthalten auch geringe Mengen an (Tert-butylfluormethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan *t*BuMeSiF-CH $_2$ (*Si* tBu_3) ($3 \bullet F/H$; farbloses Öl), gebildet durch Protolyse von $3 \bullet F/Na$. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -0.407/0.137$ (d von d; $^2J_{HH} = 13.67/13.67$ Hz; $^3J_{HF} = 15.62/1.47$ Hz; H/H von CH_2), 0.264 (d; $^3J_{HF} = 7.20$ Hz; $SiCH_3$), 0.962 (d; $^4J_{HF} = 0.85$ Hz; *Si* tBu), 1.147 (s; *Si* tBu_3). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (*i*TMS): $\delta = -7.94$ (d; $^2J_{CF} = 19.88$ Hz; CH_2), -2.16 (d; $^2J_{CF} = 15.25$ Hz; $SiCH_3$), 19.50 (d; $^2J_{CF} = 14.04$ Hz; *CMe* $_3$), 22.33 (3 *CMe* $_3$), 25.96/30.81 (*CMe* $_3/3$ *CMe* $_3$). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 14.33$ (d; $^3J_{SiF} = 0.97$ Hz; *Si* tBu_3), 30.40 (d; $^1J_{SiF} = 296.9$ Hz; *Si* tBu). - ^{19}F -NMR (*e*CFCl $_3$ in $[D_6]$ -Aceton): $\delta = -158.8$ (*Si*F). - 2) Versetzt man die gemäß (a) bereitete Reaktionslösung mit Methanol, so bildet sich nach $3 \bullet F/Na + MeOH \rightarrow 3 \bullet F/H + MeONa \rightarrow 3 \bullet OMe/H + NaF$ das Produkt $3 \bullet OMe/H$. Seine Isolierung erfolgt nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Versetzen des Rests mit Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten = 10 min (*t*Bu $_3SiBr$), 14 min (16% $3 \bullet F/H$; Charakterisierung s. oben), 18 min (84% $3 \bullet OMe/H$). (Tert-butylmethoxymethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)methan *t*BuMeSi(OMe)-CH $_2$ (*Si* tBu_3) ($3 \bullet OMe/H$), farbloser Feststoff. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -0.376/0.076$ (d von d; $^2J_{HH} = 13.67/13.67$ Hz; H/H von CH_2), 0.226 (s; $SiCH_3$), 0.986 (s; *Si* tBu), 1.188 (s; *Si* tBu_3), 3.308 (s; OCH_3). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -7.55$ (CH_2), -4.35 ($SiCH_3$), 21.00/22.44 (*CMe* $_3/3$ *CMe* $_3$), 26.78/30.91 (*CMe* $_3/3$ *CMe* $_3$), 51.50 (OCH_3). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 13.75$ (*Si* tBu_3), 17.37 (*Si*Me*t*Bu). - MS: *m/z* = 329 ($M^+ - Me$). - 3) Das wie oben beschrieben gewonnene $3 \bullet F/H$ setzt sich in THF selbst nach einwöchigem Erwärmen auf $70^\circ C$ nicht mit MeLi zu $3 \bullet F/Li$ um.

b) Thermolyse von $3 \bullet F/Na$ in $Et_2O/THF/Me_3SiCl$: Zu einer gemäß (a) bereiteten, auf $-78^\circ C$ gekühl-

ten Lösung von **3**•F/Na tropft man 0.2 ml möglichst HCl-freies Me_3SiCl und erwärmt die Reaktionsmischung auf R. T. Laut 1H -NMR (C_6D_6) bilden sich *cis*-**3**×**3** neben tBu_3SiBr (vgl. a), sowie geringe Mengen $tBuMeSiF-CH_2(Si^tBu_3)$ (vgl. a) und $tBu_3Si-SiMe_3$ (aus unverbrauchtem tBu_3SiNa und Me_3SiCl). Nach Abdestillieren aller im Ölpumpenvakuum bei 60°C flüchtigen Anteile, Lösen des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen von Pentan, führt die Umkristallisation des Rückstands aus Pentan/ Et_2O zu *1,3-Di-tert-butyl-1,3-dimethyl-cis-2,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-1,3-disilacyclobutan (cis-3*×**3**), farblose Kristalle, Schmp. >260°C. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.548$ (s; 2 CH), 0.965 (s; 2 SiMe), 1.270 (s; 2 Si tBu_3), 1.330 (s; 2 Si tBu); ($CDCl_3$, *i*TMS): $\delta = 0.409$ (s; 2 CH), 0.824 (s; 2 SiMe), 1.175 (s; 2 Si tBu_3); 1.194 (s; 2 Si tBu). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -1.30$ (2 SiMe), 10.85 (2 CH), 22.82/23.79 ($CM_3/3$ CM_3), 32.96/33.06 ($CM_3/3$ CM_3). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 18.99$ (Si tBu), 21.08 (Si tBu_3). - MS: $m/z = 567$ ($M^+ - tBu$). - Röntgenstrukturanalyse s. unten.

c) *Thermolyse von 3*•F/Na in THF/ Me_3SiCl : Von einer gemäß (a) bereiteten **3**•F/Na-Lösung kondensiert man im Ölpumpenvakuum bei R. T. das Lösungsmittel vollständig ab, gibt zum Rückstand 1 ml THF, kondensiert bei -196°C 0.2 ml möglichst HCl-freies Me_3SiCl und erwärmt das Reaktionsgemisch auf -70°C. - Laut ^{29}Si -NMR (*e*TMS) enthält die Lösung bei dieser Temperatur eine Substanz, bei der es sich um **3**•THF handeln könnte ($\delta = 70$ ppm) und die beim weiteren Erwärmen auf R. T. zugunsten von **3**• C_4H_7O/H verschwindet. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Lösen des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen des Pentans erfolgte die Trennung des Rückstands durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 11 min (tBu_3SiBr), 16 min (24% **3**•F/H; s. oben), 18 min (12% $tBu_3Si-SiMe_3$, s. oben), 23 min (64% **3**• C_4H_7O/H). (*Methyl-1-tetrahydrofuran-yl-tert-butylsilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)methan (**3**• C_4H_7O/H), farbloser Feststoff, Zers. ab 230°C. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -0.206/-0.012$ (d/d; $^2J_{HH} = 13.67/13.67$ Hz; H/H von Si_2CH_2), 0.376 (s; Si CH_3), 1.057 (s; Si tBu), 1.184 (s; Si tBu_3), 1.533/1.730 (m/m CCH_2CH_2C), 3.352 (d von d; $^3J_{HH} = 6.59$ und 11.23 Hz; CHO), 3.376/3.742 (d von t/d von t; $^2J_{HH} = 7.32/7.57$ und 7.55/6.96 Hz; H/H von CH_2O). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -13.47$ (Si_2CH_2), -4.05 (Si CH_3), 19.00/22.37 ($CM_3/3$ CM_3), 27.67/30.81 ($CM_3/3$ CM_3), 26.93/29.29/68.38 ($CH_2-CH_2-CH_2-O$), 72.32 (CH-O). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 4.35$ (Si tBu), 14.66 (Si tBu_3). - MS: $m/z = 327$ ($M^+ - tBu$).

d) *Thermolyse von 3*•F/Na in nBu_2O/Me_3SiCl : Man gibt zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.087

mg (0.212 mmol) **3**•F/Br in 7 ml nBu_2O 0.212 mmol tBu_3SiNa in 1.1 ml nBu_2O , dann - 1/2 h später - 0.2 ml möglichst HCl-freies Me_3SiCl und erwärmt schließlich die Lösung auf R. T. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren des Pentans erfolgte die Trennung durch HPLC in 85% MeOH / 15% $tBuOMe$ als mobiler Phase: Retentionszeiten 10 min (tBu_3SiBr), 13 min (42% **3**•F/H; s. oben), 20 min (32% **3**•Buten), 30/34/52 min (13%; 3 nicht charakterisierte Substanzen). *2-Tert-butyl-2-methyl-1-tri-tert-butylsilyl-2-sila-4-hexen* $tBuMeSiR-CH_2(Si^tBu_3)$ mit R = $CH_2-CH_2=CH-CH_3$ (**3**•Buten), farbloses Öl. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -0.222/0.017$ (d/d; $^2J_{HH} = 13.67/13.67$ Hz; H/H von Si_2CH_2), 0.230 (s; Si CH_3), 0.996 (s; Si tBu), 1.143 (s; Si tBu_3), 1.639 (m; CCH_3), 1.730 (m; Si CH_2), 5.564/5.350 (m/m; $CH=CH$). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -11.23$ (Si_2CH_2), -3.32 (Si CH_3), 17.99 (CCH_3), 19.18/22.31 ($CM_3/3$ CM_3), 27.15/30.79 ($CM_3/3$ CM_3), 21.14 (Si CH_2), 123.4/128.4 (C=C). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 6.24$ (Si tBu), 15.10 (Si tBu_3). - MS: $m/z = 311$ ($M^+ - tBu$). - *Anmerkung*: **3**•Buten stellt möglicherweise das En-Reaktionsprodukt von **3** und 1-Buten dar, wobei die Herkunft von 1-Buten unbekannt ist (in nBu_2O enthalten? durch Reaktion von **3** und nBu_2O wie folgt gebildet: **3** + $nBu_2O \rightarrow$ **3**•Bu/H + 1-Buten?).

e) *Umsetzung von 3*•F/Na mit DMB: Man erhitzt in einem evakuierten, abgeschmolzenen Bombenrohr 0.844 mmol **3**•F/Na (Präparation gemäß (a)), 2 ml (17.7 mmol) DMB und 5 ml $Et_2O/5$ ml THF 24 h auf 120°C. Laut 1H -NMR bilden sich **3**•DMB $_{[4+2]}$ (14%) und **3**•DMB $_{En}$ (35%) neben tBu_3SiBr und **3**•F/H (51%). Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abziehen des Pentans erfolgte die Trennung durch HPLC mit MeOH als mobiler Phase: Retentionszeiten 9 min (tBu_3SiBr), 13 min (**3**•F/H s. oben), 28 min (**3**•DMB $_{En}$), 39 min (**3**•DMB $_{[4+2]}$). *1-Tert-butyl-1,3,4-trimethyl-6-tri-tert-butylsilyl-1-sila-3-cyclohexen* (**3**•DMB $_{[4+2]}$), farbloses Öl. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.322$ (s; Si CH_3), 0.992 (s; Si tBu), 1.229 (s; Si tBu_3), 1.681/1.744 (m/m; $CM_3=CM_3$), 2.4-2.8 (m; Si_2CH-CH_2 und Si CH_2). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -0.16$ (Si_2CH), 3.87 (Si CH_3), 19.29/23.48 ($CM_3/3$ CM_3), 29.80/31.99 ($CM_3/3$ CM_3), 19.47/21.37 ($CM_3=CM_3$), 22.74 (CCH_2), 34.72 (Si CH_2), 127.0/129.3 (C=C). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 7.92$ (Si tBu), 14.02 (Si tBu_3). - MS: $m/z = 337$ ($M^+ - tBu$). *2-Tert-butyl-2,5-dimethyl-4-methylen-1-tri-tert-butylsilyl-2-sila-5-hexen* (**3**•DMB $_{En}$), farbloses Öl. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -0.157$ (m; Si_2CH_2), 0.316 (s; Si CH_3), 1.003 (s; Si tBu), 1.136 (s; Si tBu_3), 1.853 (m;

CCH₃), 2.046 (m; SiCH₂), 5.060 (m; 2=CH₂). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = -10.00 (Si₂CH₂), -1.98 (SiCH₃), 19.68/22.52 (CMe₃/3 CMe₃), 27.62/31.14 (CMe₃/3 CMe₃), 21.52 (CCH₃), 22.96 (SiCH₂), 112.2/114.0 (=CH₂=CH₂), 144.4/146.6 (2>C=). - ²⁹Si-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = 6.51 (Si^tBu), 14.93 (Si^rBu₃). - MS: *m/z* = 337 (M⁺-*t*Bu).

5.8 Umsetzung von *t*Bu₂SiBr-CH₂Br mit *n*BuLi bzw. PhLi in Ab- und Anwesenheit von 4-Fängern

a) Umsetzung von 4•Br/Br mit *n*BuLi: Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.24 g (0.76 mmol) 4•Br/Br in 7 ml Et₂O in 1/2 h 0.79 mmol *n*BuLi in 5 ml Et₂O, hält das Reaktionsgemisch anschließend 1 h bei -78°C bevor man ihm 0.075 ml (800 mmol) *t*BuOH in 2 ml Et₂O zugibt. Nach Erwärmen auf R. T., Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Lösen des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren des Pentans erfolgte die Trennung des Rückstands durch HPLC mit 85% MeOH / 15% *t*BuOMe als mobiler Phase: Retentionszeiten 6.2 min (9% 5), 9.8 min (14%; nicht identifizierte Substanzen [26]), 12.4 min (20% 6), 14.0 min (11% 7), 19.2 min (39% 8), >20 min (7%; nicht identifiziert). Brom-(*n*-butyl-*di*-*tert*-butylsilyl)methan (5), farblose Flüssigkeit. - ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 0.995 (s; Si^tBu₂), 0.7 - 1.5 (m; *n*Bu), 2.430 (s; CH₂). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 12.36 (CH₂), 13.84/27.34/27.54/28.98 (*n*Bu), 20.28 (2CMe₃), 29.17 (2CMe₃). - 1,2-Bis(bromdi-*tert*-butylsilyl)ethan (6), farbloser Feststoff. - ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 0.223 (s; 2CH₂), 1.131 (s; 2Si^tBu₂); (CDCl₃, *i*TMS): δ = 0.131 (2CH₂), 1.065 (s; 2Si^tBu₂). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = -5.92 (2CH₂), 20.66 (2 CMe₃), 30.42 (2CMe₃). - ²⁹Si-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = 16.29 (Si^tBu₂). - MS: *m/z* = 391/393 (Intensität 1:1; M⁺-Br). - (*n*-Butyl-*di*-*tert*-butylsilyl)(*di*-*tert*-butylmethylsilyl)methan (7), farblose Flüssigkeit. - ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = -0.206 (s; CH₂), 0.188 (s; SiMe), 1.044/1.104 (s/s; Si^tBu₂/Si^rBu₂), 0.7 - 1.5 (m; *n*Bu). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = -13.85 (CH₂), -5.99 (SiMe), 13.62/27.62/28.02/28.91 (*n*Bu), 20.25/21.01 (2CMe₃/2CMe₃), 28.93/29.51 (2CMe₃/2CMe₃). - ²⁹Si-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = 10.20 (Si^tBu₂), 11.43 (Si^rBu₂). - MS: *m/z* = 313 (M⁺-*t*Bu). 1-Brom-1,1,3,3,5,5-hexa-*tert*-butyl-1,3,5-trisilahexan (8), farblose Kristalle. - ¹H-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = 0.223/0.273 (s/s; CH₂/CH₂), 0.234 (s; SiMe), 1.104/1.134/1.180 (s/s/s; Si^tBu₂/Si^rBu₂/Si^tBu₂). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, *i*TMS): δ = -10.40/-7.27 (CH₂/CH₂), -4.70 (SiMe), 20.66/21.22/23.51 (2 CMe₃/2CMe₃/2CMe₃), 28.73/29.31/29.96 (2CMe₃/2CMe₃/2CMe₃). - ²⁹Si-NMR (C₆D₆, *e*TMS): δ = 10.17 (Si^tBu₂Me), 18.46 (Si^rBu₂), 40.53 (Si^tBrBu₂). - MS: *m/z* = 491/493 (Intensität 1:1; M⁺-*t*Bu).

Tab. I. Ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalyse von *trans*-2×2 und *cis*-3×3.

	<i>trans</i> -2×2	<i>cis</i> -3×3
Summenformel	C ₃₀ H ₆₈ Si ₄	C ₃₆ H ₈₀ Si ₄
Molmasse [g·mol ⁻¹]	541.20	625.36
Temp. [K]	293(2)	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.71069	0.71069
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P21/c	P21/c
<i>a</i> [Å]	8.580(2)	13.981(3)
<i>b</i> [Å]	11.496(4)	17.357(5)
<i>c</i> [Å]	17.852(6)	17.812(5)
α [deg]	90.00(2)	90.00(2)
β [deg]	103.42(2)	109.27(2)
γ [deg]	90.00(2)	90.00(2)
Volumen [Å ³]	1712.8(9)	4080(2)
<i>Z</i>	2	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.049	1.018
Abs. Koeff.[mm ⁻¹]	0.190	0.167
<i>F</i> (000)	608	1408
Kristallgröße [mm ³]	40×30×17	53×53×43
θ-Bereich zur Datensammlung [deg]	2.12 - 22.97	2.00 - 22.99
Index-Bereiche	-9 < <i>h</i> < 9 0 < <i>k</i> < 12 0 < <i>l</i> < 19	-15 < <i>h</i> < 14 0 < <i>k</i> < 19 0 < <i>l</i> < 19
Zahl der Reflexe	2469	6085
Zahl der unabhängigen Reflexe	2379	5283
Diffraktometer	[R(int) = 0.0201] Enraf-Nonius CAD4	[R(int) = 0.0130] Enraf-Nonius CAD4
Verwendetes Computerprogramm	SHELXL-93 [30]	SHELXL-93 [30]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten/Restr./Param.	2379/0/165	5238/504/579
GOF	1.019	1.118
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0339	0.0673
<i>wR</i> 2	0.0960	0.1893
<i>R</i> 1 (alle Daten)	0.0400	0.0758
<i>wR</i> 2	0.0996	0.1972
Restelektronendichte	0.258 und -0.137 eÅ ⁻³	0.452 und -0.325 eÅ ⁻³

b) Umsetzung von 4•Br/Br mit PhLi: Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.401 g (1.28 mmol) 4•Br/Br in 15ml DMB in 20 min 1.34 mmol PhLi in 0.8 ml Et₂O/Pentan und erwärmt das Reaktionsgemisch langsam auf R. T.. Nach Abziehen aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rests in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile, Abkondensieren von Pentan erfolgte die Trennung des Rückstands durch HPLC mit 85% MeOH/15% *t*BuOMe als mobiler Phase: Retentionszeiten 3.9 min (8%; nicht identifiziert), 6.2 min (41% 9; Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe, vgl. Schema 1), 18.7 min (15% 10), > 20 min (36%; nicht identifiziert). (Brommethyl-*di*-*tert*-butyl-

silyl/(*di-tert-butylphenylsilyl*)methan (**10**), farblose Kristalle. - 1H -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = 0.248$ (s; Si_2CH_2), 1.123/1.144 (s/s; Si^tBu_2/Si^tBu_2), 2.703 (s; CH_2Br), 7.407 (m; Ph). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , *i*TMS): $\delta = -13.32$ (Si_2CH_2), 14.41 (CH_2Br), 20.63/21.66 ($2CMe_3/2CMe_3$), 29.71/29.79 ($2CMe_3/2CMe_3$), 127.0/128.7/135.8/136.3 (*m-p-o-fi*-C von Ph). - ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , *e*TMS): $\delta = 6.89$ ($Si^tBu_2CH_2Br$), 7.25 (Si^tBu_2Ph). - MS: $m/z = 411/413$ (Intensität 1:1; $M^+ - tBu$).

5.9 Kristallstrukturen von *trans-2*×*2* und *cis-3*×*3*

Einige wichtige Daten der Röntgenstrukturanalyse der 1,3-Disilacyclobutane *trans-2*×*2* und *cis-3*×*3* sind in

Tab. I zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-391032 (*trans-2*×*2*) und CSD-391033 (*cis-3*×*3*), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

- [1] 110. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 50. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums. 109. (49.) Mitteilung: [8].
- [2] N. Wiberg, G. Wagner, Chem. Ber. **119**, 1455, 1467 (1986).
- [3] N. Wiberg in N. Auner, J. Weis (Hrsg.): "Organosilicon Chemistry II", S. 367, VCH, Weinheim (1995).
- [4] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, Chem. Ber. **114**, 2087, 3505, 3518 (1981).
- [5] N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, Z. Naturforsch. **42b**, 1055, 1062 (1987); N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, G. Fischer, Z. Naturforsch. **43b**, 1468 (1988).
- [6] N. Wiberg, M. Link, G. Fischer, Chem. Ber. **122**, 409 (1989); N. Wiberg, M. Link, Chem. Ber. **128**, 1231, 1241 (1995).
- [7] Y. Apeloig, M. Karni, J. Am. Chem. Soc. **106**, 6676 (1984).
- [8] N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn, J. Organomet. Chem. **524**, 147 (1996).
- [9] Die Lithiierung erfolgt wesentlich rascher als die Silylierung und ist gegebenenfalls reversibel, z.B.: $tBu_3SiCHBr_2 + nBuLi = tBu_3SiCHLiBr + nBuBr$. Insbesondere bei Kopplung sperriger Brommethane mit Halogensilanen beobachtet man zusätzliche Folgereaktionen der Lithiierungs- bzw. Silylierungsstufen mit den Gleichgewichtspartnern der Lithiierungen (z.B. $tBu_3SiCHBr_2$, $nBuLi$). So vermag $tBu_3SiCHLiBr$ mit $tBu_3SiCHBr_2$ unter LiBr-Eliminierung in das Dibrommethan $tBu_3SiCHBrCHBrSi^tBu_3$ überzugehen (Reaktion von tBu_3SiCH mit $tBu_3SiCHBr_2$?), welches seinerseits von $nBuLi$ zum Ethylen $tBu_3SiCH=CHSi^tBu_3$ dehalogeniert wird [10] (bei Verwendung von $(Me_3Si)_2CHLi$ anstelle von $nBuLi$ wird die Nebenreaktion zurückgedrängt, weil $(Me_3Si)_2CHLi$ möglicherweise die LiBr-Eliminierung aus $tBu_3SiCHLiBr$ hemmt. Auch kann der Gleichgewichtspartner $nBuLi$ Brommethane wie $(tBu_3Si)(Me_2SiH)CHBr$, die zunächst durch Silylierung gebildet wurden (hier aus $tBu_3SiCHBr_2$ und Me_2HSiCl), nochmals lithiieren, wobei die neuen Lithiumorganyle (hier $(tBu_3Si)(Me_2HSi)CHLi$) ihrerseits mit anwesendem Halogensilan oder $nBuBr$ koppeln (hier Bildung von $(tBu_3Si)(Me_2HSi)_2CH$).
- [10] M. Weidenbruch, H. Flott, B. Ralle, Z. Naturforsch. **38b**, 1062 (1983); M. Weidenbruch, H. Flott, Angew. Chem. **94**, 384 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**, 368 (1982).
- [11] N. Wiberg, H. Köpf, J. Organomet. Chem. **315**, 9 (1986).
- [12] N. Wiberg, H. Köpf, Chem. Ber. **120**, 653 (1987).
- [13] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, Chem. Ber. **119**, 3498 (1986); ebenda **120**, 1605 (1987); N. Wiberg, G. Fischer, S. Wagner, Chem. Ber. **124**, 769, 1981 (1991).
- [14] N. Wiberg, S. Wagner, Naturforsch. **51b**, 629 (1996).
- [15] N. Wiberg, J. Organomet. Chem. **273**, 141 (1984).
- [16] N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, Chem. Ber. **120**, 1203, 1213 (1987); N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, K. Schurz, Chem. Ber. **120**, 1357 (1987).
- [17] **1** entsteht photolytisch ($\lambda > 300$ nm) oder thermisch ($T = 450^\circ C$) aus $Me_3SiMe_2SiCH=N=N$. Es ist dimerisierungsinstabil (bei $450^\circ C$ Bildung von *cis*- und *trans-1*×*1* im Molverhältnis 2 : 3) und reagiert mit $tBuOH$, Me_2CO bzw. Ph_2CO zu einem Insertionsprodukt, zu einem En-Reaktionsprodukt bzw. zu einem (thermolabilen) [2+2]-Cycloaddukt: A. Sekiguchi, W. Ando, Organometallics **6**, 1857 (1987).

- [18] N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **341**, 145 (1988).
- [19] N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* **121**, 581 (1988).
- [20] Offensichtlich bildet auch 1-Buten $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ ein En-Reaktionsprodukt $^tBuMeSiR-CH_2(Si^tBu_3)$ ($R = CH_2-CH=CH-CH_3$) mit **3**, vgl. Exp. Teil.
- [21] N. Wiberg, H.-S. Hwang-Park, *J. Organomet. Chem.* **519**, 107 (1996).
- [22] N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, V. M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.* **8**, 18 (1975); L. E. Gusel'nikov, *Chem. Rev.* **79**, 529 (1979).
- [23] Die Umsetzung von Me_3SiX ($X = \text{Halogen}$) mit tBuLi in THF bei $-78^\circ C$ führt unter $X/^tBu$ -Austausch zu Me_3Si^tBu und - unerwarteterweise vergleichbar rasch - unter H/Li -Austausch zu $LiCH_2SiMe_2X$, das mit Me_3SiX rasch zu LiX und der Verbindung $Me_3SiCH_2SiMe_2X$ abreagiert, welche ihrerseits zum Teil unter $X/^tBu$ -Austausch in $Me_3SiCH_2SiMe_2^tBu$ übergeführt wird [24]. Die Umwandlung von $LiCH_2SiMe_2X$ in $Me_3SiCH_2SiMe_2X$ könnte über das Silaethen $CH_2=SiMe_2$ verlaufen, welches durch LiX -Eliminierung entsteht und durch Me_3SiX -Addition verschwindet. Da jedoch keine Bildung des Silaethendimeren beobachtet wird, erfolgt die Produktbildung wahrscheinlich auf dem Wege einer nucleophilen Substitution von X in Me_3SiX durch CH_2SiMe_2X .
- [24] R. West, G. A. Gornowicz, *J. Organomet. Chem.* **28**, 25 (1971).
- [25] J. L. Wardell in G. Wilkinson, F. G. A. Stones, E. W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organomet. Chem.* **1**, 43 (1982).
- [26] Denkbar wäre auch eine Reaktion von $4\bullet Br/Li$ mit $nBuBr$ zu $^tBu_2SiBr-CH_2-Bu$ ($PhBr$ wirkt - anders als $BuBr$ - nicht organylierend).
- [27] Synthese nicht gemäß P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2268 (1976) und dort zit. Lit., sondern gemäß [2].
- [28] D. Seyferth, R. L. Lambert, E. M. Hanson, *J. Organomet. Chem.* **24**, 647 (1970).
- [29] R. J. Wroczynski, L. D. Iroff, K. Mislow, *J. Org. Chem.* **43**, 4236 (1978).
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany (1993).