

UNGESÄTTIGTE SILICIUM- UND GERMANIUMVERBINDUNGEN

XVI *. STABILISIERUNG DES LABILEN SILAETHENS $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ DURCH ADDUKTBILDUNG MIT DONOREN. REAKTIVITÄT VON $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{NMe}_3$

NILS WIBERG* und HUBERT KÖPF

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 2. Juni 1986)

Summary

Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1), unstable at -100°C with regard to dimerization, forms an adduct $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{NMe}_3$ (3) with trimethyl amine, metastable at 0°C . It decomposes thermally to give 1 and NMe_3 and can, therefore, serve as a source of 1. With 1 as an intermediate, the adduct 3 reacts with butadiene, cyclopentadiene, 2,3-dimethylbutadiene, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$, $^t\text{BuN}_3$, isobutene or acetone giving either cycloadducts or ene reaction products. Adduct 3 reacts with ROH ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$) to yield insertion products, probably by way of a proton adduct of 3, but not via 1. Other donors (D) of which NMe_3 is an example form adducts $1 \cdot \text{D}$, producing a new class of silicon compounds. As the Lewis basicity of D, relative to 1, decreases ($\text{F}^- > \text{NMe}_3 > \text{NEt}_3 > \text{Br}^- > \text{THF}$), the resistance to decomposition of the adducts $1 \cdot \text{D}$ to the dimer of 1 and D also decreases.

Zusammenfassung

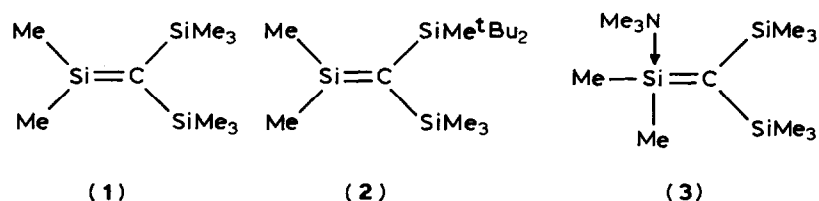
Das bei -100°C rasch dimerisierende Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) bildet mit Trimethylamin ein bis 0°C metastabiles Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{NMe}_3$ (3), welches thermisch wieder in 1 und NMe_3 zerfallen kann und somit eine Quelle für 1 darstellt. Auf dem Wege über 1 bildet 3 mit Butadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$, $^t\text{BuN}_3$, Isobuten oder Aceton Cycloaddukte bzw. En-Reaktionsprodukte. Nicht über freies 1, sondern wohl über ein Protonenaddukt von 3 reagiert 3 mit ROH ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$) zu Insertionsprodukten. Entsprechend NMe_3 addiert 1 andere Donoren D unter Bildung von Addukten $1 \cdot \text{D}$, einer neuen Klasse von Siliciumverbindungen. Die Lewis-Basizität von D bezüglich

* Zugleich LXVIII. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. XV. (LXVII.) Mitteilung: N. Wiberg und Ch.-K. Kim, Chem. Ber., 119 (1986) Heft 10.

1 sinkt in der Reihe $F^- > NMe_3 > NEt_3 > Br^- > THF$. In gleicher Reihenfolge nimmt die Tendenz der Addukte $1 \cdot D$ zum Zerfall in das Dimere von 1 und D zu.

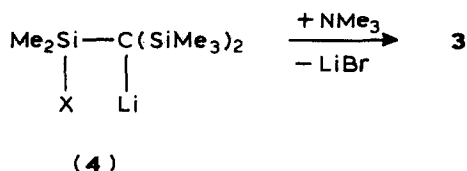
Einleitung

Wie wir kürzlich zeigen konnten [1], verwandelt sich das labile, selbst bei $-100^\circ C$ sehr rasch dimerisierende Silaethen 1 [2] nach Ersatz von zwei Methyl- durch sperrigere tertiäre Butylgruppen in ein bei Raumtemperatur metastabiles Silaethen (2). Nunmehr wurde gefunden, dass sich das ungesättigte System 1 auch durch Addition von Trimethylamin "stabilisieren" lässt (Bildung von 3):



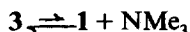
Darstellung und Eigenschaften des Trimethylamin-Addukts 3

Das farblose, kristalline, in organischen Medien wie Diethylether, Benzol, Pentan gut lösliche Addukt 3 (Fp. $50-55^\circ C$, Zers.) entsteht durch Zersetzung der Silaethenquelle 4 [2] in Diethylether bei $-78^\circ C$ ($X = Br$) oder $-10^\circ C$ ($X = F$) in Anwesenheit von NMe_3 :



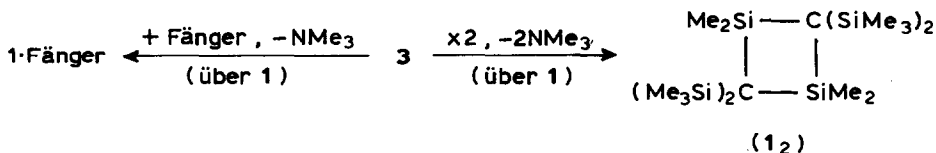
Das Addukt 3, für dessen wiedergegebene Struktur NMR-Spektren und die röntgenstrukturanalytisch gesicherte Konstitution des Tetrahydrofuran-Addukts des stabilen Silaethens 2 [3] sprechen, hydrolysiert leicht unter Bildung von 5 (Schema 1) und wird von Sauerstoff angegriffen; es ist unterhalb $0^\circ C$ metastabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur nur sehr langsam (in Wochen) unter Abspaltung von NMe_3 in das Dimere 1_2 des Silaethens 1 (siehe unten).

3 vermag sich in Umkehrung seiner Bildung aus 1 und NMe_3 thermisch gemäss



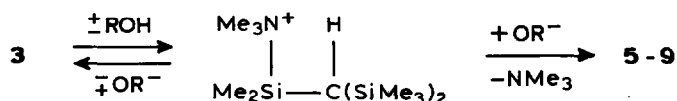
in die Adduktpartner aufzuspalten. Z.B. sublimiert 3 – laut Verbindungsmassenspektrum der Gasphase – unter Dissoziation in 1 und NMe_3 . Auch erfolgt die thermische Zersetzung von 3 in das Dimere 1_2 sowie NMe_3 auf dem Wege über freies 1, wie u.a. aus der stark thermolysehemmenden Wirkung von überschüssigem NMe_3 folgt. Darüberhinaus verlaufen die zu Produkten $1 \cdot \text{Fänger}$ führenden

Umsetzungen von **3** mit Fängern für **1** in der Regel auf dem Wege über freies **1**:



Im Zuge einer dissoziativen Substitution von NMe_3 bilden sich etwa gemäss Schema 1 mit Butadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien, *N*-Trimethylsilyl-benzophenonimin sowie *t*-Butylazid die Cycloaddukte **10**, **11**, **12**, **16**, **17** sowie **18** und mit 2,3-Dimethylbutadien, Isobuten sowie Aceton die En-Reaktionsprodukte **13**, **14**, **15** sowie **19**. Dementsprechend führen Konkurrenzabfangversuche unabhängig davon, ob **3** oder eine andere Quelle für **1** (vgl. [2,4]) verwendet wird, zu übereinstimmenden Produktausbeuten. Z.B. reagiert ein äquimolares Gemisch von Isobuten und Butadien bzw. von Cyclopentadien und Butadien mit **3** und anderen **1**-Quellen jeweils zu **14** und **10** im Molverhältnis 7/3 bzw. zu **11** und **10** im Molverhältnis 14/5; auch setzt sich Dimethylbutadien mit **1** und anderen **1**-Quellen zu **12** und **13** jeweils im Molverhältnis 4/1 und mit *N*-Trimethylsilyl-benzophenonimin zu **16** und **17** jeweils im Molverhältnis 3/2 um (Solvens: Et_2O).

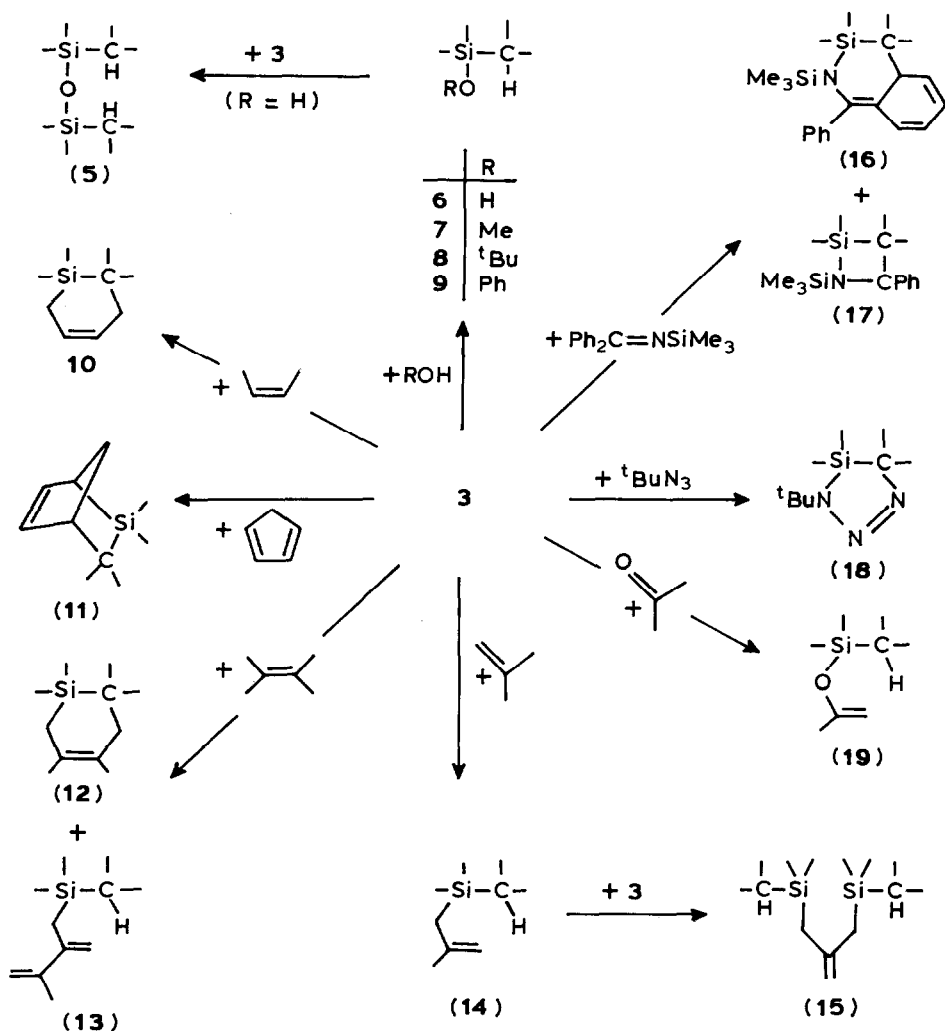
Letzteres gilt offensichtlich nicht für Umsetzungen von **3** mit Wasser und Alkoholen (z.B. Bildung der Produkte **5–9**, Schema 1). Z.B. reagiert ein äquimolares Gemisch von Methanol und *t*-Butanol bzw. Phenol mit **1** (erzeugt aus **17** in Et_2O [4]) zu **7** und **8** bzw. **9** im Molverhältnis 100/33 bzw. 100/1 [5], während sich die gleichen Gemische mit **3** zu **7** und **8** bzw. **9** im Molverhältnis 100/11 bzw. 100/12 umsetzen. Dies entspricht einer, auf Methanol bezogenen, Reaktivitätsminderung des weniger sauren *t*-Butanols bzw. Reaktivitätssteigerung des saureren Phenols. Die gebildeten, als Insertionsprodukte klassifizierbaren Verbindungen **5–9** entstehen demzufolge nicht im Zuge einer Dissoziation von **3** in **1** und NMe_3 über das freie Silaethen **1**, welches nach bisherigen Ergebnissen [5] wie folgt mit ROH reagiert: $\text{1} + \text{ROH} \rightleftharpoons \text{1} \cdot \text{ROH} \rightarrow \text{5–9}$. Als einleitender Reaktionsschritt der Umsetzung von ROH mit **3** erscheint aufgrund der beobachteten ROH-Reaktivitäten ein Protonenübergang von ROH nach **3** möglich:



Weniger wahrscheinlich ist eine assoziative Substitution von NMe_3 in **3** durch ROH als erster Reaktionsschritt: $\text{3} + \text{ROH} \rightleftharpoons \text{NMe}_3 + \text{1} \cdot \text{ROH} (\rightarrow \text{5–9})$, und zwar wegen des vergleichsweise raschen Ablaufs der Gesamtreaktion (**3** reagiert mit ROH wesentlich rascher als etwa mit 2,3-Dimethylbutadien) bei einer sehr ungünstigen Gleichgewichtslage des ROH/ NMe_3 -Austauschs (s.unten).

Darstellung und Eigenschaften anderer Addukte von **1** mit Donoren

In analoger Weise wie Trimethylamin addiert **1** andere Donoren D. Zunehmende (abnehmende) Lewis-Basizität des Donors bezüglich **1** verschiebt naturgemäss das Gleichgewicht $\text{1} + \text{D} \rightleftharpoons \text{1} \cdot \text{D}$ zunehmend nach rechts (links), was eine Erhöhung (Erniedrigung) der Stabilität des Addukts $\text{1} \cdot \text{D}$ zur Folge haben muss. So ist etwa

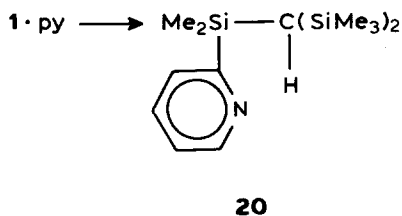


SCHEMA 1. Reaktionen von **3** (alle Reaktionen verlaufen unter Abspaltung von NMe₃; die Me- und SiMe₃-Gruppen an Si und C wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

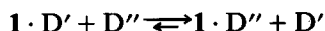
das Addukt von **1** mit Fluorid F⁻ sehr stabil (Zerfall erst bei erhöhter Temperatur), während das Addukt mit Triethylamin NEt₃ bereits bei -78°C zerfällt. Noch instabiler als letzterer Komplex ist das Addukt von **1** mit Tetrahydrofuran (THF): bei der Zersetzung der Silaethenquelle **4** in Diethylether bei -78°C in Anwesenheit von THF lässt sich ¹H-NMR-spektroskopisch nur die Bildung des 1-Dimeren **1**₂ nachweisen*. Die Lewis-Basizität der Donoren bezüglich **1** nimmt also in der Reihe F⁻ > NMe₃ > NEt₃ > THF ab.

* Wie aus der Isolierbarkeit eines THF-Addukts des stabilen Silaethens **2** folgt [3], liegt das Gleichgewicht **1** + THF ⇌ **1**·THF auf der Adduktseite, doch ist die Gleichgewichtskonzentration an freiem Silaethen bei -78°C bereits so hoch, dass die Dimerisierung von **1**, eine bimolekulare Reaktion, rasch erfolgt.

Verfügt der Donor über reaktive Funktionen, so können beim Zerfall von $1 \cdot D$ statt des 1-Dimeren 1_2 andere Folgeprodukte entstehen, und die Adduktstabilität wird dann nicht mehr ausschliesslich durch die Lewis-Basizität der Donoren bestimmt. Z.B. zersetzt sich das intensiv rote Addukt $1 \cdot \text{py}$ von **1** mit der – verglichen mit NMe_3 – stärkeren Lewis-Base Pyridin py bereits unterhalb 0°C in das Insertionsprodukt **20** des Silaethens **1** in eine CH-Bindung von Pyridin:



Ausser über Stabilitäten lassen sich die relativen Lewis-Basizitäten von Donoren bezüglich **1** auch durch Verdrängungsreaktionen ermitteln: der stärkere Donor D'' substituiert den schwächeren Donor D' :



Wie gefunden wurde, lässt sich in $1 \cdot \text{Br}^-$ das Bromid wirkungsvoll durch Triethylamin, Trimethylamin und Pyridin aber nicht durch THF ersetzen. Eine Verdrängung von Trimethylamin in $1 \cdot \text{NMe}_3$ (**3**) durch Triethylamin erfolgt nicht. Fluorid wird in $1 \cdot \text{F}^-$ durch Trimethylamin teilweise substituiert, das Gleichgewicht $1 \cdot \text{F}^- + \text{NMe}_3 \rightarrow 1 \cdot \text{NMe}_3 + \text{F}^-$ liegt jedoch auf der linken Seite. Demnach ergibt sich aus den Verdrängungsreaktionen die gleiche Reihenfolge von Lewis-Basizitäten der Donoren bezüglich **1** wie aus den Thermolysereaktionen von $1 \cdot D$: $\text{F}^- > \text{NMe}_3 > \text{NEt}_3 > \text{Br}^- > \text{THF}$.

Diethylether ist offenbar ein schwächerer Silaethen-Donor als THF, wie daraus folgt, dass von **2** zwar ein THF- aber kein Et_2O -Addukt isolierbar ist. Ähnlich schwache Donoren wie Et_2O sind naturgemäss Wasser und Alkohole ROH ($\text{R} = \text{Me}$, ^tBu , Ph), weshalb das weiter oben angesprochene Gleichgewicht $1 \cdot \text{NMe}_3 + \text{ROH} \rightleftharpoons 1 \cdot \text{ROH} + \text{NMe}_3$ wohl weitgehend auf der linken Seite liegt.

Schlussbetrachtung

Die Fähigkeit ungesättigter Siliciumverbindungen ("Silene") wie **1**, selbst schwache Lewis-Basen (z.B. THF [3]) unter Bildung von Donoraddukten ("Silenaten"), einer neuen Verbindungsklasse der Siliciumchemie, zu addieren, weist auf eine vergleichsweise hohe Lewis-Acidität ungesättigter Siliciumatome hin. Da Silene durch Donoraddition stabilisiert und gespeichert werden (s.oben), stellt die Silenatbildung eine Möglichkeit zur "Isolierung" instabiler Silene dar. Allerdings wandeln sich Silenate mit kleinen Substituenten an den Doppelbindungsatomen (z.B. Fluorid-Addukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$) in unerwünschter Weise ohne Zwischenbildung von freiem Silen im Zuge assoziativer Austauschreaktionen in Dimere der zugrundeliegenden Silene um. Ausreichend sperrige Donoren dürften aber auch Silene mit kleinen Substituenten in dissoziativ zerfallende Silenate überführen.

Experimentelles

NMR-Spektren: JEOL FX 90Q (Angaben in δ gegen TMS intern (^1H) oder extern (^{13}C , ^{29}Si)). Massenspektren: Varian CH 7.

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden präpariert: **4** [2].

Darstellung und Thermolyse von **1** · NMe₃ (**3**)

Darstellung von 3. Zu 2.0 mmol **4** (X = Br, F) in 40 ml Et₂O (gewonnen aus 2.0 mmol Me₂SiXBr(SiMe₃)₂ in 40 ml Et₂O und 2.0 mmol BuLi in Hexan bei -90°C [2]) werden bei -196°C 4.0 mmol NMe₃ kondensiert. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur bei gleichzeitigem Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum, Aufnahme des Rückstands in 20 ml Pentan, Abfiltrieren des Niederschlags (LiBr) und Abkondensieren des Pentans im Hochvakuum verbleibt das Trimethylamin-Addukt **1** · NMe₃ (**3**) in ca. 95% Ausbeute. Farbloser Festkörper. Schmp. $50-55^\circ\text{C}$, Zers.

^1H -NMR (Et₂O): 0.027 (s, 2SiMe₃), 0.357 (s, SiMe₂), 2.518 (s, NMe₃). (Pentan): 0.049 (s, 2SiMe₃), 0.370 (s, SiMe₂), 2.300 (s, NMe₃). ^{13}C -NMR ((C₂D₅)₂O): 3.057 (s, SiMe₂), 7.902 (s, 2SiMe₃), 48.26 (s, NMe₃), 56.45 (s, =C<). ^{29}Si -NMR ((C₂D₅)₂O): -2.810 (s, 2SiMe₃), 36.88 (s, >Si=). MS (70 eV); m/z 216 (33%, 1^+), 201 (31%, $1^+ - \text{Me}$), 73 (100%, SiMe₃⁺), 59 (13%, NMe₃⁺). Darüberhinaus erscheinen Massenpeaks des aus **3** durch Hydrolyse in Spuren gebildeten Produkts **5** bei 435 ($5^+ - \text{Me}$), 217 (Me₂Si – CH(SiMe₃)₂⁺), 129 (Me₂Si – CHSiMe₂⁺). Die Intensitäten letzterer Peaks nehmen im Laufe der Messung ab. Zur weiteren Charakterisierung von **3** vgl. Umsetzungen weiter unten.

Anmerkungen. (i) Die Bildung von **3** aus **4** und NMe₃ erfolgt wesentlich rascher als die Zersetzung von **4** in das Dimere von **1** und LiX (z.B. 40%iger Zerfall von **4** (X = Br) bei -78°C nach 30 Min in Abwesenheit von NMe₃ [2], 100%ige Bildung von **3** bei -78°C nach 30 Min in Anwesenheit von NMe₃; praktisch noch kein Zerfall von **4** (X = F) bei -10°C in Abwesenheit von NMe₃ [2], Bildung von **3** bei -10°C in Anwesenheit von NMe₃). (ii) In Anwesenheit eines grossen (20fachen) Überschusses an NMe₃ bildet sich aus **4** (X = Br) in Et₂O (gewonnen durch Reaktion von Me₂SiBrCBr(SiMe₃)₂ in Et₂O/NMe₃ mit BuLi bei -90°C [2]) statt **3** ausschliesslich **1**₂. (iii) Beim Versetzen einer Lösung des Fluorid-Adduktes **1** · F[−] (Kation = Li(12-Krone-4)_n⁺; siehe unten) in Et₂O mit überschüssigem NMe₃ bildet sich gemäss $1 \cdot \text{F}^- + \text{NMe}_3 \rightarrow 1 \cdot \text{NMe}_3 + \text{F}^-$ das Amin-Addukt **1** · NMe₃. Das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite.

Thermolyse von 3. Beim Stehenlassen einer 0.5 M Lösung von **3** in Et₂O bei Raumtemperatur bildet sich langsam – nach höherer als der 1. Reaktionsordnung – unter Abspaltung von NMe₃ **1**₂ [2] (laut ^1H -NMR-Spektrum beträgt der Umsatz nach 3 h 4%, nach 60 h 23%, nach 121 h 30%, nach 3 Wochen nahezu 100%). Beim Erwärmen einer 0.5 M Lösung von **3** in NMe₃ (abgeschlossenes Gefäss) auf 120°C bildet sich langsam – nach 1. Reaktionsordnung (k ca. $4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\tau_{1/2}$ ca. 4.3 h) – **1**₂ [2].

Darstellung und Thermolyse von **1** · NEt₃

Zu 1.3 mmol **4** (X = Br) in 15 ml Et₂O (gewonnen aus 1.3 mmol (0.498 g) Me₂SiBrCBr(SiMe₃)₂ in 15 ml Et₂O und 1.3 mmol BuLi in Hexan bei -90°C)

tropft man bei -100°C 2.6 mmol NEt_3 in 5 ml Et_2O . Es bildet sich ein farbloser Niederschlag (LiBr). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung bei -80°C hat sich das Dimere $\mathbf{1}_2$ von $\mathbf{1}$ in 60% sowie das Triethylamin-Addukt $\mathbf{1} \cdot \text{NEt}_3$ in 40% gebildet (δ 0.005 (s, 2SiMe_3), 0.333 (s, SiMe_2), verdeckt (NEt_3)). Der Anteil an $\mathbf{1}_2$ in der Reaktionslösung erhöht sich bei -78°C langsam auf Kosten von $\mathbf{1} \cdot \text{NEt}_3$ (Zerfallshalbwertszeit von $\mathbf{1} \cdot \text{NEt}_3$ bei $-50^{\circ}\text{C} < 10$ min). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die Lösung nur noch $\mathbf{1}_2$.

Anmerkungen. (i) Beim Erwärmen der Reaktionslösung in Anwesenheit von 2,3-Dimethylbutadien bilden sich $\mathbf{12}$ und $\mathbf{13}$ (s.unten) im Molverhältnis 4/1. (ii) Das Addukt $\mathbf{1} \cdot \text{NEt}_3$ entsteht nicht durch Einwirkung von NEt_3 auf $\mathbf{3}$ in Et_2O bei -78°C .

Darstellung und Thermolyse von $\mathbf{1} \cdot \text{py}$ [6]

Zu 3.1 mmol $\mathbf{4}$ ($\text{X} = \text{Br}$) in 20 ml Et_2O (gewonnen aus 3.1 mmol (1.18 g) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Et_2O und 3.1 mmol BuLi in Hexan bei -90°C) tropft man bei -100°C 6.2 mmol Pyridin (py) in 3 ml Et_2O . Die Lösung wird augenblicklich intensiv rot, und es bildet sich ein farbloser Niederschlag (LiBr). Laut Reaktion mit MeOH bei -78°C (Entfärbung der Lösung, quantitative Bildung von $\mathbf{7}$ (s.unten)) ist das Pyridin-Addukt $\mathbf{1} \cdot \text{py}$ quantitativ entstanden. Nach Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur entfärbt sich die Lösung im Laufe von 2 h vollständig. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum liefert die fraktionierende Destillation bei 80°C im Hochvakuum farbloses, flüssiges $\mathbf{20}$ in ca. 90% Ausbeute.

Elementaranalyse: Gef.: C, 56.44; H, 9.72; N, 4.97. $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NSi}_3$ (295.7) ber.: C, 56.87; H, 9.89; N, 4.84%. $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): -0.048 (s, CH), 0.029 (s, 2SiMe_3), 0.384 (s, SiMe_2). (C_6H_6): -0.110 (s, CH), 0.090 (s, 2SiMe_3), 0.452 (s, SiMe_2), 6.674 (m, CH=). (CCl_4): -0.085 (s, CH), 0.063 (s, 2SiMe_3), 0.412 (s, SiMe_2), 6.710 (m, CH=). MS (70eV): m/z 295 (74%, $\mathbf{20}^+$). 294 (33%, $\mathbf{20}^+ - \text{H}$), 280 (100%, $\mathbf{20}^+ - \text{Me}$), 264 (7%), 222 (7%), 192 (8%), 73 (17%, SiMe_3^+).

Darstellung und Thermolyse von $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$

Darstellung von $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$. Zu 2.1 mmol $\mathbf{4}$ ($\text{X} = \text{F}$) in 20 ml Et_2O (gewonnen aus 2.1 mmol (0.65 g) $\text{Me}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 2.1 mmol BuLi in Hexan bei -78°C ; Abziehen aller flüchtigen Anteile vom Reaktionsgemisch im Hochvakuum bei -10°C ; Wiederaufnahme des Rückstandes in Et_2O) gibt man bei -78°C 2.3 mmol 12-Krone-4 in 3 ml Et_2O . Es bildet sich ein farbloser Niederschlag des in Et_2O nur mässig löslichen Fluorid-Addukts $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_n]^+ [\mathbf{1} \cdot \text{F}]^-$, der abfiltriert wird. $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): 0.087 (d, J 0.5 Hz, 2SiMe_3), 0.177 (d, J 7.6 Hz, SiMe_2), 3.7 (s, 12-Krone-4).

Anmerkungen. (i) Für die Bildung des Fluoridaddukts spricht, dass sich nach Zugabe von MeOH zur etherischen Lösung von $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$ (Kation: $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_n]^+$) quantitativ $\mathbf{7}$ (s. unten) bildet. Auch konnte das entsprechende Addukt von F^- an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (Kation: $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2]^+$ röntgenstrukturanalytisch gesichert werden [3]). (ii) Im Zuge der beschriebenen Darstellung von $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$ bildet sich unter Umständen das Butylierungsprodukt $\text{Me}_2\text{SiFCBu}(\text{SiMe}_3)_2$ von $\mathbf{4}$ und BuBr sowie das Hydrolyseprodukt $\mathbf{5}$ von $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$.

Thermolyse von $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$. Das Fluorid-Addukt $\mathbf{1} \cdot \text{F}^-$ (Kation: $[\text{Li}(12\text{-Krone-4})_n]^+$) zersetzt sich bei Raumtemperatur und darüber nicht. Es ist damit wesentlich stabiler als die Verbindung $\mathbf{4}$ ($\text{X} = \text{F}$), die bereits bei Raumtemperatur zerfällt [2].

Einwirkung von THF auf 4

Nach Zugabe von 3 ml Tetrahydrofuran (THF) zu 1 mmol 4 ($X = \text{Br}$) in 12 ml Et_2O bei -78°C lässt sich ^1H -NMR-spektroskopisch kein Tetrahydrofuran-Addukt $1 \cdot \text{THF}$ nachweisen, sondern lediglich die Bildung von 1_2 .

Anmerkungen. (i) Für die Möglichkeit der intermediären Bildung eines – rasch zerfallenden und deshalb ^1H -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbaren – THF-Addukts spricht die Isolierbarkeit eines (röntgenstrukturanalytisch gesicherten) Addukts von THF an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ [3]. (ii) Der Zerfall von 4 ($X = \text{Br}$) in 1_2 erfolgt in Et_2O bei -78°C – wie bei intermediärer Bildung von 1 zu erwarten – nach 1. Reaktionsordnung [2]. In THF beobachtet man demgegenüber Zerfall nach höherer Reaktionsordnung [2]. Für die zwischenzeitliche Existenz von 1 auch in letzterem Falle spricht die Bildung eines Abfangproduktes von 1 als Folge der Zersetzung von THF-gelöstem 4 ($X = \text{Br}$) in Anwesenheit von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (bzgl. der Umsetzung von Aziden mit 1 vgl. [5]).

Umsetzungen von 3 mit ROH ($R = \text{H}, \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$)

Bildung von 5 und 6. Lässt man eine etherische Lösung von 3 bei Raumtemperatur einige Stunden in Berührung mit feuchter Luft, so bildet sich quantitativ die Verbindung 5, die durch fraktionierende Destillation des Reaktionsgemisches bei 140°C im Hochvakuum als farbloses Öl erhalten wird.

Elementaranalyse: Gef.: C, 46.85; H, 11.05. $\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{OSi}_6$ (451.1) ber.: C, 47.93; H, 11.17%. ^1H -NMR (Et_2O): -0.400 (s, CH), 0.150 (s, 4SiMe_3), 0.242 (s, 2SiMe_2). (C_6H_6): -0.446 (s, CH), 0.197 (s, 4SiMe_3), 0.286 (s, 2SiMe_2).

Versetzt man 4 mmol 3 mit 20 ml THF/10 ml H_2O , so bildet sich eine Verbindung, bei der es sich wohl um 6 handelt. Isolierung durch fraktionierende Destillation bei 60°C im Hochvakuum. ^1H -NMR (Et_2O): -0.600 (s, CH), 0.128 (s, 2SiMe_3), 0.190 (s, SiMe_2). (C_6H_6): -0.422 (s, CH), 0.170 (s, 2SiMe_3 , SiMe_2). IR (Film): 3508 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$). MS (70 eV): $m/z = 219$ ($6^+ - \text{Me}$), 204 ($6^+ - 2\text{Me}$), 73 (SiMe_3^+), 75 (SiMe_2OH^+).

Bildung von 7–9. Eine Lösung von 0.40 mmol 3 in 25 ml Et_2O wird bei Raumtemperatur mit 1.00 mmol MeOH, $^t\text{BuOH}$ bzw. PhOH versetzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum quantitative Bildung von 7, 8 bzw. 9. Man zieht alle bei Raumtemperatur im Ölvakuum flüchtigen Anteile ab und erhält durch fraktionierende Destillation der Rückstände bei 40°C 7, bei 60°C 8 bzw. bei 90°C 9 (ca. 90% Ausbeute). Bezüglich der Charakterisierung von 7 und 9 vgl. [7]. 8: Elementaranalyse: Gef.: C, 52.98; H, 10.63. $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{OSi}_3$ (290.7) ber.: C, 53.71; H, 11.79%. ^1H -NMR (Et_2O): -0.698 (s, CH), 0.140 (s, 2SiMe_3), 0.254 (s, SiMe_2), verd. (^tBu). (Pentan): -0.550 (s, CH), 0.142 (s, 2SiMe_3), 0.250 (s, SiMe_2), verd. (^tBu).

Konkurrenzabfangversuche. Zu 0.3 mmol 3 in 2 ml Et_2O wird bei Raumtemperatur eine Mischung von 0.9 mmol MeOH/20 $\times$ 0.9 mmol PhOH in 2 ml Et_2O bzw. eine Mischung von 0.9 mmol MeOH/10 $\times$ 0.9 mmol $^t\text{BuOH}$ in 2 ml Et_2O gegeben. Laut ^1H -NMR-Spektrum bilden sich in ersterem Falle 31% 7 und 69% 9 (relative Reaktivität = 31 zu 69/20 = ca. 9/1) in letzterem Falle 45% 7 und 55% 8 (relative Reaktivität = 45 zu 55/10 = ca. 8/1).

Anmerkungen. (i) Die Umsetzungen von Alkoholen mit Amin-Addukten von 1 verlaufen selbst bei -78°C sehr rasch, wie etwa aus dem augenblicklichen Verschwinden der Farbe nach Zugabe von MeOH zu einer etherischen, auf -78°C gekühlten Lösung von rotem 1 · py hervorgeht. (ii) Aus den Ausbeuten der durch

Thermolyse der 1-Quelle **17** [4] in Et₂O bzw. in NMe₃ bei 100°C in Anwesenheit von MeOH/¹BuOH gebildeten Addukte **7** und **8** berechnen sich folgende relative Reaktivitäten: 3/1 (Et₂O) bzw. 10/1 (NMe₃).

Umsetzungen von 3 mit Butadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien und Isobuten

Bildung von 10–15. Man kondensiert oder gibt zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von 2.0 mmol **3** in 10 ml Et₂O 10 mmol Butadien, Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien bzw. Isobuten und erwärmt die Reaktionsgemische auf Raumtemperatur. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von **10**, **11**, **12** + **13** (Molverhältnis 4/1) bzw. **14**. Charakterisierung von **10–14** durch Vergleich mit authentischen Proben [2,4,8].

Nach Erwärmen von 2.0 mmol **3** und 2.0 mmol Isobuten in 10 ml Et₂O bei –196°C auf Raumtemperatur enthält die Reaktionslösung – laut ¹H-NMR – 7% **12** [2], 45% **14** [4] und 48% **15**. Man zieht alle bei Raumtemperatur im Hochvakuum flüchtigen Anteile ab. Die fraktionierende Destillation liefert bei 90°C/Hochvak. 0.8 mmol (40%) **15**. Farblose, ölige Flüssigkeit. ¹H-NMR (Et₂O): –0.650 (s, CH), 0.136 (s, 4SiMe₃), 0.125 (s, 2SiMe₂), verdeckt (2CH₂Si), 4.400 (br, 2CH₂=). (CCl₄): –0.690 (s, 2CH), 0.119 (s, 4SiMe₃), 0.141 (s, 2SiMe₂), 2.133 (br, 2CH₂Si), 4.317 (br, 2CH₂=). MS (70 eV): *m/z* = 488 (2%, **15**⁺), 473 (8%, **15**⁺ – Me), 415 (10%, **15**⁺ – SiMe₃), 257 (12%), 217 (85%, Me₂Si – CH(SiMe₃)₂⁺), 201 (24%), 145 (8%), 130 (11%), 129 (44%), 73 (100%, SiMe₃⁺).

Konkurrenzversuche. (i) Zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von 0.4 mmol **3** in 5 ml Et₂O werden 2.0 mmol Cyclopentadien gegeben und anschließend 2.0 mmol Butadien kondensiert. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur enthält die Lösung – laut ¹H-NMR – 22% **10** und 78% **11**.

(ii) Zu einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von 0.1 mmol **17** in 0.5 g NMe₃ werden 1.0 mmol Butadien und 1.0 mmol Isobuten kondensiert. Nach 10 h Erwärmen der Reaktionsmischung auf 100°C (abgeschlossenes Rohr) enthält die Lösung – laut ¹H-NMR – 30% **10** und 70% **14** neben Ph₂C=NSiMe₃ (100%).

Anmerkung. Erwärmt man eine auf –78°C gekühlte Lösung von 1.5 mmol **3** und 7.5 mmol 2,3-Dimethylbutadien in 20 ml Et₂O auf 0°C, so beträgt – laut ¹H-NMR – der Reaktionsumsatz (Bildung von **12**, **13** im Molverhältnis 4/1) nach ca. 10 min 40%.

Umsetzungen von 3 mit N-Trimethylsilyl-benzophenonimin, t-Butylazid und Aceton

Bildung von 16–19. Man gibt zu einer Lösung von 1.3 mmol **3** in 15 ml Et₂O bei Raumtemperatur 2.6 mmol Ph₂C=NSiMe₃, ¹BuN₃ bzw. Me₂C=O in 5 ml Et₂O. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von **16** + **17** (Molverhältnis 3/2), **18** bzw. **19**. Charakterisierung von **16–19** durch Vergleich mit authentischen Proben [4,9].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Literatur

- 1 N. Wiberg und G. Wagner, Chem. Ber., 119 (1986) 1467.
- 2 N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, Chem. Ber., 114 (1981) 3505.

- 3 N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller und J. Riede, J. Organomet. Chem., 271 (1984) 381; N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede und G. Müller, Organometallics, 5 (1986) im Druck.
- 4 N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber., 114 (1981) 3518.
- 5 N. Wiberg, J. Organomet. Chem., 273 (1984) 141.
- 6 In Zusammenarbeit mit G. Preiner.
- 7 N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber., 114 (1981) 2087.
- 8 N. Wiberg, G. Preiner und H. Köpf, Z. Naturforsch. in Vorbereitung.
- 9 Doktorarbeit P. Karampatses, Universität München, 1985.