

# Dimere der Ethene $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ): Auf welchem Wege entstehen sie aus $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ ? Wie sind sie strukturiert?☆

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

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

Eingegangen am 20 August 1999; akzeptiert am 16 November 1999

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

## Abstract

Alkali metal organyls or silyls MR (e.g. LiMe, Li<sup>n</sup>Bu, Li<sup>i</sup>Bu, LiPh, LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NaSi<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>) convert equimolar amounts of bromomethanes  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  with  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  and electronegative substituents X (e.g. F, Br, OPh) in organic solvents (e.g. pentane, diethyl ether, tetrahydrofuran) (i) by a very fast Br/M exchange into the ‘metalation products’  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ , which thermolyze under formation of ‘cyclobutanes’  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$ , and (ii) to a lesser extent by X/R exchange into ‘substitution products’  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ . As shown by trapping experiments, the unsaturated compounds  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  play the role of short-lived intermediates in both reactions. They are formed from  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  by MX elimination and add the present alkalimetal compounds  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{MR}'$  or MR, respectively. The products  $\text{Me}_2\text{ER}'-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  with  $\text{R}' = \text{C}(\text{EXMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2$ , obtained in this way, eliminate MX under formation of the mentioned ‘cyclobutanes’. On the other hand, the compounds  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  convert unreacted  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  under formation of  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ . Relative rates of both the metalation reactions and the salt eliminations are determined. X-ray structure analyses of  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) prove their 1,3-dielementacyclobutane structure with planar four-membered ECEC rings.

## Zusammenfassung

Alkalimetallorganyle oder -silyle MR (z.B. LiMe, Li<sup>n</sup>Bu, Li<sup>i</sup>Bu, LiPh, LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NaSi<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>) verwandeln äquimolare Mengen von Brommethanen  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  und elektronegativen Substituenten X (z.B. F, Br, OPh) in organischen Lösungsmitteln (z.B. Pentan, Diethylether, Tetrahydrofuran) (i) durch einen sehr raschen Br/M-Austausch in ‘Metallierungsprodukte’  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ , welche unter Bildung von ‘Cyclobutanen’  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$  thermolysieren, und (ii) in einem geringeren Ausmaß durch X/R-Austausch in ‘Substitutionsprodukte’  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ . Wie Abfangversuche gezeigt haben, spielen die ungesättigten Verbindungen  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  in beiden Reaktionen die Rolle von kurzlebigen Zwischenstufen. Sie bilden sich aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  durch MX-Eliminierung und addieren die anwesenden Alkalimetallverbindungen  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{MR}'$  bzw. MR. Die auf diesem Wege gebildeten Produkte  $\text{Me}_2\text{ER}'-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{R}' = \text{C}(\text{EXMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2$  eliminieren MX unter Bildung der erwähnten ‘Cyclobutane’. Andererseits überführen die Verbindungen  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  noch nicht umgesetztes  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  unter Bildung von  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ . Sowohl die relativen Geschwindigkeiten der Metallierungsreaktionen als auch die der Salzeliminierungen wurden bestimmt. Die Röntgenstrukturanalysen von  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) beweisen deren 1,3-Dielementacyclobutanstruktur mit planaren 4-gliedrigen ECEC-Ringen. © 2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

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

☆ See Ref. [1].

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

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

## 1. Einleitung

Wie D. Seyferth und J.L. Lefferts im Jahre 1974 fanden [2], reagieren  $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  oder  $\text{Me}_2\text{SnCl}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  mit einer äquimolaren Menge der Lithiumverbindung  $\text{LiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in Ether im Zuge des Erwärms des Solvens von  $-115^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur unter Bildung der 1,3-Disila-, 1,3-Digerma- und 1,3-Distannacyclobutane  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). Wir konnten dann in den Folgejahren zeigen, daß letztere ‘Cyclobutane’ ganz allgemein entstehen, wenn man zu den Brommethanen  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{X}$  insbesondere Halogen, OPh) in Pentan, Diethylether oder Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ\text{C}$  Alkalimetallorganyle oder -silyle  $\text{MR}$  (insbesondere  $\text{Li}^n\text{Bu}$ ,  $\text{LiPh}$ ,  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{NaSi}^i\text{Bu}_3$ ) in organischen Medien tropft und anschließend das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt [3–5]. Als reaktive Zwischenstufen konnten wir hierbei das Silaethen (‘Silen’)  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**) [3], das Germaethen (‘Germen’)  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**2**) [4] sowie das Stannaethen (‘Stannen’)  $\text{Me}_2\text{Sn}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**3**) [5] nachweisen.

Und zwar bilden sich nach unseren eingehenden Studien [3–5] im Sinne des Schema 1, Reaktionen (a) und (b), zunächst unter Austausch von Br gegen M sehr rasch, d.h. selbst unterhalb  $-78^\circ\text{C}$ , die ‘Metallierungsprodukte’  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ , welche unter MX-Abspaltung — d.h. *thermischer Salzeliminierung* — bei unterschiedlichen, von E, M, X und dem Solvens abhängigen Temperaturen in **1**, **2** oder **3** übergehen. Letztere Intermediate lassen sich in Anwesenheit geeigneter Reaktanden wie Alkalimetallorganylen, Ketonen, Aziden, organischen Dienen und Enen in stabile

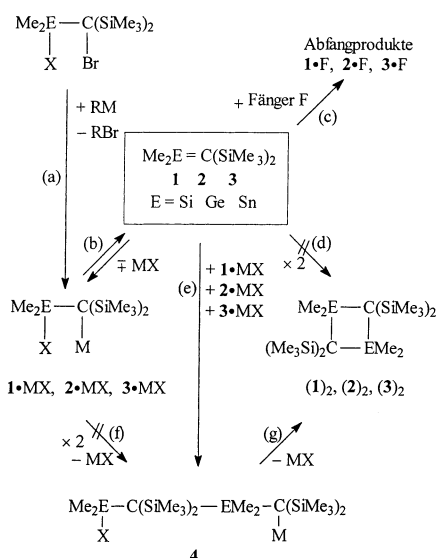
Folgeprodukte (Insertionsprodukte,  $[2+2]$ -,  $[3+2]$ -,  $[4+2]$ -Cycloaddukte, En-Reaktionsprodukte) überführen (Schema 1, Reaktion (c)), während sie in Abwesenheit derartiger ‘chemischer Fänger’ zu den Dimeren (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub> und (**3**)<sub>2</sub> abreagieren.

Die Bildung von (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub> und (**3**)<sub>2</sub> könnte im Sinne des Schema 1 einerseits durch Dimerisierung (d) der gemäß (a, b) gebildeten Verbindungen **1**, **2** und **3**, andererseits aber auch durch Insertion (e) der ungesättigten Verbindungen  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  in die MC-Bindungen von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  erfolgen, wobei sich die Insertionsprodukte  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{EMe}_2-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{M}$  (**4**) auf dem Wege (g) unter MX-Eliminierung cyclisierten. Da die intermediäre Existenz von **1**, **2** und **3** durch Abfangen der ungesättigten Verbindungen mit reaktiven Fängern wie etwa Aziden eindeutig nachweisbar ist (vgl. [3–5] sowie unten), muß der ebenfalls denkbare, im Schema 1 wiedergegebene Weg (f) und (g) der Bildung von (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub> und (**3**)<sub>2</sub> entgegen früheren Vorstellungen [3] unter allen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

Im Zuge der Dimerisierung der Moleküle **1**, **2** und **3** bleibt die Symmetrie der Molekülorbitale nicht erhalten. Die Reaktion kann demgemäß nach den Regeln von Woodward und Hoffmann [6] nicht als Synchronprozeß ablaufen, sondern sie muß in Stufen erfolgen, z.B.  $2 \text{ Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{E}^+-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{EMe}_2-\text{C}^-(\text{SiMe}_3)_2 \rightarrow (\text{1})_2, (\text{2})_2 \text{ oder } (\text{3})_2$ . Wie wir nun kürzlich wahrscheinlich machen konnten, führt die thermische Cycloreversion der  $[4+2]$ -Cycloaddukte aus **1**, **2** und **3** mit Anthracen im Lösungsmittel Benzol über freies Silen, Germen und Stannen direkt zu den Dimeren [7].

Es stellte sich in diesem Zusammenhang nicht nur die Frage nach den Strukturen von (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub> und (**3**)<sub>2</sub>, sondern insbesondere auch die Frage nach dem Mechanismus der Bildung von (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub> und (**3**)<sub>2</sub> im Zuge der Thermolyse von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ . Tatsächlich sprechen die unten geschilderten Studien dafür, daß sich die Dimeren im Zuge der thermischen Salzeliminierung nicht durch Dimerisierung von  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  auf dem Wege (d), sondern hälftig aus  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  und hälftig aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  auf den Wegen (e) und (g) des Schema 1 bilden.

Berichtet wird nachfolgend über Produkte und Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktionen von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{MR}$ , dann über die Thermolysen der hierbei gewonnenen Verbindungen  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  in An- und Abwesenheit von Fängern für **1**, **2**, **3** (Bildung von ‘Dimeren’ und/oder Abfangprodukten), schließlich über den röntgenstrukturanalytisch geklärten Bau der Dimeren. Eine nachstehende Veröffentlichung [8] beschäftigt sich des weiteren mit der Reaktivität der durch thermische Salzeliminierung intermediär erzeugten ungesättigten Verbindungen  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  hinsichtlich Metallorganyle und Aziden.



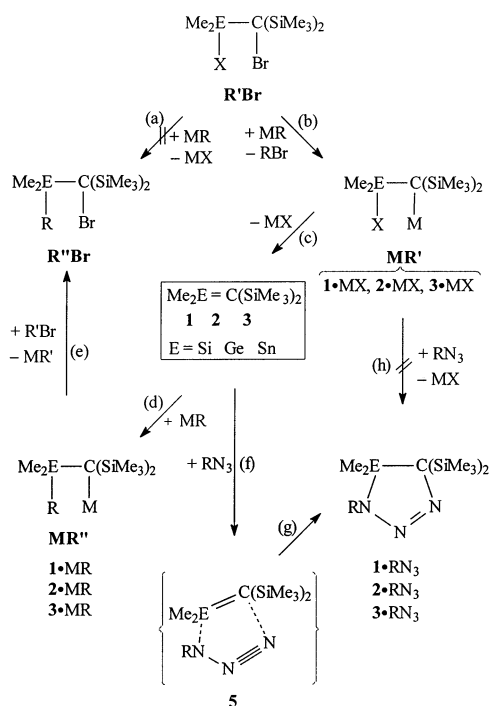
Schema 1. Zur Bildung von (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub>, (**3**)<sub>2</sub> aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{MR}$  ( $\text{X}$  z. B. Hal, OPh;  $\text{MR}$  z.B.  $\text{Li}^n\text{Bu}$ ,  $\text{LiPh}$ ,  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{NaSi}^i\text{Bu}_3$ ).

## 2. Produkte und Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktionen von $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MR

Tropft man zu Lösungen der Brommethane  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X} = \text{elektronnegativer Rest wie F, Cl, Br, I, OPh, OMe}$ ) in Pentan, Diethylether oder Tetrahydrofuran Lösungen mit äquimolaren Mengen an Alkalimetallorganyle MR wie  $\text{LiMe}$ ,  $\text{Li}^n\text{Bu}$ ,  $\text{Li}^i\text{Bu}$ ,  $\text{LiPh}$ ,  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ ,  $\text{NaSi}^i\text{Bu}_3$ , so entstehen nach unseren Studien einerseits unter *Austausch von Br gegen M* 'Metallierungsprodukte'  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  (Schema 2, Reaktion (b)), die sich — wie oben besprochen — in Cyclobutane (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub>, (**3**)<sub>2</sub> umwandeln, andererseits zusätzlich unter *Austausch von X gegen R* 'Substitutionsprodukte'  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  (Schema 2, Reaktion (a)). Zudem beobachtet man gegebenenfalls einen *Austausch von M* der gemäß Schema 2, Reaktion (b) gebildeten Metallierungsprodukte *gegen R* der zugleich gebildeten Organylbromide  $\text{RBr}$ , wobei 'Organylierungsprodukte'  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CR}(\text{SiMe}_3)_2$  entstehen.

### 2.1. Bildung der Metallierungsprodukte

Die Bildung der Metallierungsprodukte  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und MR (vgl. Schema 1, Reaktion (a)) erfolgt in der Regel rascher als die Bildung der Cyclobutane, Substitutions- und Organylierungsprodukte. Nach unseren Studien wird die



Schema 2. Zur Bildung von  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{RN}_3$  aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und MR in Ab- und Anwesenheit von  $\text{RN}_3$  (MR z.B.  $\text{Li}^n\text{Bu}$ ,  $\text{LiPh}$ ; X z.B. Br, F;  $\text{RN}_3$  z.B.  $^i\text{BuN}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ,  $^i\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ ,  $^i\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ ,  $^i\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ).

*Metallierungsgeschwindigkeit* für  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  mit elektronegativen Substituenten X durch die Art sowohl des Reaktionsmediums als auch des Metallorganyls mitbestimmt (vgl. Tabelle 2): Sie ist in Pentan kleiner, in THF größer als in  $\text{Et}_2\text{O}$ ; auch stellt  $\text{LiPh}$  ein wirkungsvolleres Metallierungsmittel dar als  $\text{Li}^n\text{Bu}$ . Sowohl elektronische als auch sterische Effekte beeinflussen die Metallierungsaktivität von MR, wie aus folgender Reihe aufgefundener Metallierungsgeschwindigkeiten hervorgeht:  $\text{LiPh} > \text{Li}^n\text{Bu}$ ,  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2 > \text{NaSi}^i\text{Bu}_3 > \text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$  und  $\text{Li}^i\text{Bu} > \text{Li}^n\text{Bu}$  (vgl. Tabelle 2). Einen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Br/M-Austauschs hat auch der Substituent X in  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ . So wird  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  unter vergleichbaren Bedingungen deutlich rascher als  $\text{Me}_2\text{SiBu}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  metalliert (vgl. Tabelle 2).

Über die *Strukturen der Metallierungsprodukte* in Substanz bzw. in Lösung liegen bisher keine Ergebnisse vor. Sie dürften aber den bekannten Strukturen von donorhaltigen und -freien Metallorganyle des Typs  $^i\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  [9],  $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $^i\text{BuMe}_2$ ) [9] und  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$  [10] entsprechen. Hiernach sollten Lithiumorganyle  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  in THF,  $\text{Et}_2\text{O}$  bzw. Pentan die in Schema 3 wiedergegebenen Strukturen **6**, **7** bzw. **8** aufweisen.

### 2.2. Bildung der Substitutionsprodukte

Der *Mechanismus* des Austauschs von X gegen R besteht nach unseren neueren Ergebnissen (vgl. Abschnitt 3) nicht in einer assoziativ-aktivierten Verdrängung von  $\text{X}^-$  gegen  $\text{R}^-$  am Zentrum E der betreffenden Brommethane  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion; vgl. Schema 2, Reaktion (a)), sondern in einem — für Si-, Ge- und Sn-Zentren unüblichen — dissoziativ-aktiviert verlaufenden Ersatz von  $\text{X}^-$  gegen  $\text{R}^-$  am Zentrum E der aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und MR durch Br/M-Austausch zunächst gebildeten Alkalimetallorganyle  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion; vgl. Schema 2, Reaktionen (b), (c) und (d)). Die Weiterreaktion der auf diese Weise gebildeten Verbindungen  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  erfolgt dann im Zuge eines ebenfalls raschen Austauschs von M gegen Br noch unmetallierter Edukte  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ; hierbei bilden sich die weniger basischen Alkalimetallorganyle  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  neben den Substitutionsprodukten  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  (vgl. Schema 2, Reaktion (e)). Allerdings unterbleibt letztere Umwandlung im Falle von Addukten  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  mit sperrigen Resten R wie z.B.  $^i\text{Bu}$  (vgl. Tabelle 2). Es sei auch angemerkt, daß  $\text{Li}^i\text{Bu}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  ausschließlich unter Addition von  $\text{LiH}$  (gebildet nach  $\text{Li}^i\text{Bu} \rightarrow \text{LiH} + \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ), in Pentan unter Addition von  $\text{Li}^i\text{Bu}$  an die SiC-Doppelbindung reagiert. Mit **2** setzt sich  $\text{Li}^i\text{Bu}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  hauptsächlich unter  $\text{Li}^i\text{Bu}$ -Addition um [4].

Das *Ausmaß* der Substitutionsreaktion hängt naturgemäß von den Geschwindigkeiten der Bildung und des Zerfalls der Metallierungsprodukte  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie von der Geschwindigkeit der MR-Addition an **1**, **2**, **3** ab [8]: Geringe Mengen an Substitutionsprodukt entstehen bei rascher Metallierung und/oder langsamer Reaktion von **1**, **2**, **3** (aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ ) mit MR und umgekehrt. Demgemäß führt etwa die Einwirkung von LiPh (sehr gutes Metallierungsmittel, mittelmäßiger Fänger [8]) auf  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  zu keinem Substitutionsprodukt, während die Einwirkung von  $\text{Li}^n\text{Bu}$  bzw.  $\text{Li}^i\text{Bu}$  (gutes bzw. schlechtes Metallierungsmittel; guter bzw. sehr schlechter Fänger [8]) auf  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  ausschließlich ( $\text{Li}^n\text{Bu}$ ) bzw. teilweise ( $\text{Li}^i\text{Bu}$ ) Substitutionsprodukte liefert (vgl. Tabelle 2).

Die im Hinblick auf die Synthese von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und MR unerwünschte Nebenreaktion der Bildung von  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  läßt sich nach unseren Studien mehr oder weniger unterdrücken (i) durch Arbeiten bei niedrigen Umsetzungstemperaturen und kleinen Reaktandenkonzentrationen, (ii) durch Verwendung geeigneter Lösungsmittel (THF besser als  $\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  besser als Pentan), (iii) durch Einsatz geeigneter Vorstufen der Bildung von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{I}$  besser als  $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ) und — wie erwähnt — (iv) durch Nutzung geeigneter, rasch unter Br/M-Austausch (LiPh besser als  $\text{Li}^n\text{Bu}$ ) sowie langsam unter X/R-Austausch ( $\text{Li}^i\text{Bu}$ ,  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ ,  $\text{NaSi}^i\text{Bu}_3$  besser als LiPh,  $\text{Li}^n\text{Bu}$ ) reagierender Metallorganyle MR (vgl. Tabelle 2 und [8]).

### 2.3. Bildung der Organylierungsprodukte

Organylierungsprodukte entstehen immer dann, wenn die Organylierung mit RBr rascher als der Zerfall der betreffenden Metallierungsprodukte in (**1**)<sub>2</sub>, (**2**)<sub>2</sub>, (**3**)<sub>2</sub> erfolgt (Methylierung bei  $-78^\circ\text{C}$ ; Butylierung ab ca.  $-45^\circ\text{C}$ ; keine Phenylierung; bezüglich der Zerfallsgeschwindigkeit von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  s. unten). *tert*-Butylbromid  $^t\text{BuBr}$  protoniert die gebildeten Metallorganyle  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  mehr oder weniger rasch unter Eliminierung von Isobuten (vgl. Abschnitt 6): Isobuten kann sich dann seinerseits mit **1**, **2**, **3** unter En-Reaktion umsetzen [11]. Mit  $\text{Li}^i\text{Bu}$  reagiert  $^t\text{BuBr}$  — zumindest in Pentan — nicht, wie schon aus der Synthesemöglichkeit von  $\text{Li}^i\text{Bu}$  aus Li und  $^t\text{BuCl}$  in Pentan bei Raumtemperatur folgt [12]. Aus den dargelegten Gründen nutzt man als Metallierungsmittel für  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in Pentan bzw.  $\text{Et}_2\text{O}$  mit Vorteil  $\text{Li}^n\text{Bu}$  sowie LiPh, in THF  $\text{Li}^n\text{Bu}$  und zudem auch  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie  $\text{NaSi}^i\text{Bu}_3$  (LiPh zersetzt THF [12]).

## 3. Produkte und Geschwindigkeitsverhältnisse der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anoder Abwesenheit von Fängern für **1**, **2** und **3**

### 3.1. Anwesenheit von Metallorganylen oder Aziden als Fängern

Für den in Schema 2 postulierten Mechanismus der Bildung der Substitutionsprodukte (Reaktionen (b), (c), (d), (e)) spricht insbesondere der Befund, daß bei Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  mit MR in organischen Medien bei  $-78^\circ\text{C}$  in Anwesenheit geeigneter Azide  $\text{RN}_3$  als Fänger für **1**, **2** und **3** [8] — anders als in deren Abwesenheit — keine ‘Substitutionsprodukte’  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  entstehen, sondern ausschließlich  $[3+2]$ -Cycloaddukte **1**· $\text{RN}_3$ , **2**· $\text{RN}_3$  und **3**· $\text{RN}_3$  der Azide  $\text{RN}_3$  mit **1**, **2** und **3** (vgl. Schema 2, Reaktion (f) und (g)) [5,13]. Somit muß die angesprochene Substitution von X gegen R über die freien ungesättigten Verbindungen **1**, **2** und **3** verlaufen, die unter MX-Eliminierung aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  hervorgehen und MR unter Bildung von  $\text{Me}_2\text{ER}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  oder — konkurrierend hierzu —  $\text{RN}_3$  unter Bildung von **1**· $\text{RN}_3$ , **2**· $\text{RN}_3$  und **3**· $\text{RN}_3$  addieren. Die erwähnten, nach den Regeln von Woodward und Hoffmann [6] symmetriee-laubten  $[3+2]$ -Cycloadditionen von **1**, **2** und **3** mit  $\text{RN}_3$  erfolgen offensichtlich im Sinne des Schemas 2 als Synchronreaktionen über aktivierte Komplexe **5** (eine direkte Reaktion von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{RN}_3$  ist nach den Ergebnissen von Konkurrenzabfangversuchen auszuschließen [8]).

Wegen der hohen Fängerqualitäten vieler Reaktanden MR wie LiMe,  $\text{Li}^n\text{Bu}$ , LiPh kommen für eine wirkungsvolle Konkurrenz naturgemäß nur sehr effektive Partner wie etwa Azide  $\text{Me}_3\text{CN}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ,  $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ ,  $^t\text{Bu}_2\text{HSiN}_3$ ,  $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  in Frage [8]. Hinsichtlich MR geringerer Fängerqualitäten, z.B. Lithiumorganylen mit sperrigen Resten R, wirken aber auch trägere Reaktanden als konkurrierende Fänger. Demgemäß bilden sich beim Erwärmen etherischer, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlter Lösungen von  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und zugleich überschüssigem Disyllithium  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie  $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  bzw. 2,3-Dimethylbutadien (DMB) auf dem Wege über  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  nebeneinander die Abfangprodukte von **1** mit  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie mit  $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  bzw. DMB [8], darüber hinaus das Cyclobutan (**1**)<sub>2</sub>. Da DMB nachgewiesen-ermaßen [11] nicht mit  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ , sondern mit dem daraus hervorgehenden Silen **1** reagiert, muß im Sinne des oben Gesagten Entsprechendes für  $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  oder — allgemein — für Azide und Lithiumorganyle gelten [8].

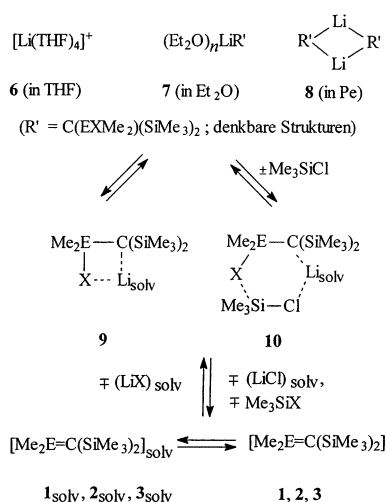
### 3.2. Abwesenheit von Fängern

Die Lage des sich nach der Bildung von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  einstellenden *Gleichgewichts* zwi-

schen  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  und **1**, **2**, **3** sowie  $\text{MX}$  (vgl. Schema 1) hängt von der Art des Elements E, des Substituenten X, des Alkalimetalls M sowie des Lösungsmittels D ab, wobei letzteres mit den ungesättigten Verbindungen Addukte  $\text{Me}_2\text{E}(\text{D})-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  zu bilden vermag, falls es wie  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF,  $\text{NMe}_3$  basische Eigenschaften hat [3,4,14]. Nach bisherigen Ergebnissen liegt das angesprochene Gleichgewicht aber unabhängig von X (z.B. F, Cl, Br, I, OPh, OMe) und vom Solvens deutlich auf der Seite von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ . Donoraddukte mit  $\text{NMe}_3$  oder THF bilden sich nur unter besonderen Bedingungen (Reaktionen in Alkanen und Anwesenheit geringer Mengen an Donor) [14].

Der mit der Gleichgewichtseinstellung  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2 \rightleftharpoons \mathbf{1}, \mathbf{2}, \mathbf{3} + \text{MX}$  verbundene Mechanismus der reversiblen MX-Eliminierung ist im einzelnen noch ungeklärt. Die MX-Eliminierung, die nach dem Besprochenen je nach Solvens von **6**, **7** oder **8** ausgeht, muß aber im Sinne des Schema 3 im Zuge der Knüpfung von  $\text{M}\cdots\text{X}$ -Bindungsbeziehungen auf dem Wege über Verbindungen des Typs **9** letztendlich unter Bildung von solvatisierten Molekülen **1**, **2**, **3** erfolgen, so daß also die Lage des zur Diskussion stehenden Gleichgewichts durch die relativen Stabilitäten von **6**, **7** bzw. **8** und solvatisiertem **1**, **2** bzw. **3** bestimmt wird. Es kann dadurch gestört werden, daß  $\text{MX}$  aus dem Solvens auskristallisiert. Darüber hinaus vermögen die zur Bildung von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  eingesetzten Alkalimetallorganyle  $\text{MR}$ , die in kleinen Gleichgewichtskonzentrationen neben  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  existierenden Verbindungen **1**, **2** und **3** herauszufangen [8].

Die von E, X, M und dem Solvens abhängigen relativen Geschwindigkeiten der MX-Eliminierung aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  (vgl. Tabelle 2) entsprechen den relativen Geschwindigkeiten der Fängerreaktionen, falls



Schema 3. Thermische Salzeliminierung aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  in Tetrahydrofuran THF, Diethylether  $\text{Et}_2\text{O}$  oder Pentan Pe (= solv) und Ab- oder Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

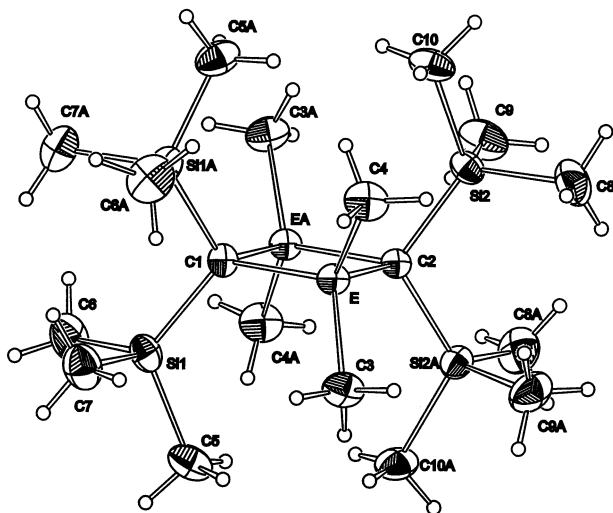
letztere rascher als die Salzeliminierungen erfolgen [8]. Interessanterweise läßt sich die MX-Eliminierung aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  durch Trimethylsilylchlorid, das hinsichtlich  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw. **1** und **2** nicht als Silylierungsmittel bzw. Fänger wirkt, beschleunigen (vgl. hierzu die LiF-Eliminierung aus  $\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  [9] und die LiOR-Eliminierung aus  $\text{Me}_2\text{EOR}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  [3,4]). Letzterer Sachverhalt ließe sich mit der Bildung von Zwischenprodukten des Typs **10** (Schema 3) erklären, die leichter als **9** aus **6**, **7**, **8** entstehen und leichter in **1**, **2**, **3** übergehen würden (da sich  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in  $\text{Me}_3\text{SiX}$  umwandelt und damit in das Reaktionsgeschehen eingreift, liegt keine Katalyse vor;  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  muß deshalb mindestens in äquimolarer Menge eingesetzt werden).

#### 4. Zur Frage des Bildungswegs von $(\mathbf{1})_2$ , $(\mathbf{2})_2$ und $(\mathbf{3})_2$ aus $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$

Der im Schema 1 postulierte Bildungsmechanismus der 'Cyclobutane' (Reaktionen (b), (e), (g)), wonach letztere hälftig aus  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  und hälftig aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  entstehen, wird gestützt u.a. durch das Ergebnis der Thermolyse von  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{LiC}(\text{SiBrMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{LiR}'$  in Anwesenheit der räumlich hiermit vergleichbaren Verbindung  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \equiv \text{LiR}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-90^\circ\text{C}$  im Zuge des Erwärmens auf Raumtemperatur; als Produkte bilden sich hierbei nebeneinander  $(\mathbf{1})_2$  (Folgeprodukt von zwischenzeitlich gebildetem  $\text{Me}_2\text{SiR}'-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ) und  $\text{Me}_2\text{SiR}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ , was eine Konkurrenz beider lithiumorganischer Verbindungen um das intermediär gebildete Silaethen **1** beweist.

In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von Interesse, daß eine etherische, auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  und Trisyllithium  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$  sowie geringen Mengen des Alkohols  $\text{LiOCH}=\text{CH}_2 \equiv \text{LiOVi}$  nach Versetzen des auf Raumtemperatur erwärmten Reaktionsgemischs mit Methanol als Produkte neben  $(\mathbf{1})_2$  und  $\text{Me}_2\text{SiR}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) auch geringe Mengen an  $\text{Me}_2\text{SiOVi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  enthält. Hiermit wurde ein Beispiel der im Schema 1 postulierten — und im vorliegenden Falle nicht cyclisierten — Zwischenstufe **4** aufgefunden:  $\mathbf{1} + \text{LiOVi} \rightarrow \mathbf{1}\cdot\text{LiOVi}$ ;  $\mathbf{1}\cdot\text{LiOVi} + \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{4}$  ( $\text{X} = \text{OVi}$ );  $\mathbf{4}$  ( $\text{X} = \text{OVi}$ ) +  $\text{MeOHq} \rightarrow \text{Me}_2\text{SiOVi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{LiOMe}$ .

Die Fängerqualitäten des Metallorganyls  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv \text{MR}'$  mit dem raumerfüllendem Rest  $\text{R}' = \text{C}(\text{EXMe}_2)(\text{SiMe}_3)_2$  sind erfreulicherweise gering; denn anderenfalls könnten viele Fänger nicht mit  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$  hinsichtlich **1**, **2** und **3** konkurrieren, so daß die Palette gewinnbarer Abfangprodukte stark eingeschränkt wäre. Immerhin haben wir auch eine Reihe von Reaktanden gefunden, die mit



Alle Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Natrium/Benzophenon oder K/Na-Legierung getrocknet und von Luft befreit. Zur Verfügung standen Pentan, Et<sub>2</sub>O, THF, <sup>t</sup>BuOMe, MeOH (über Molekularsieb), LiMe in Et<sub>2</sub>O, Li<sup>n</sup>Bu in Hexan, Li<sup>n</sup>Bu in Pentan, LiPh in Benzol/Et<sub>2</sub>O bzw. Cyclohexan/Et<sub>2</sub>O. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Me<sub>3</sub>SiX-CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

[3],  $\text{Me}_2\text{GeX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  [4],  $\text{Me}_2\text{SnBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  [5],  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  [9],  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$  [17],  $\text{NaSi}^i\text{Bu}_3$  [18].

Die NMR-Spektren wurden mit Multikerninstrumenten der Fa. Jeol FX90 Q ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ : 89.55/22.49/17.75 MHz) und GSX 270 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ : 270.17/67.94/53.67 MHz) aufgenommen. Zur Überprüfung der Molekülmassen der isolierten Verbindungen dienten die  $\text{M}^+$ - sowie  $(\text{M}^+ - \text{Me})$ -Peaks sowie deren Isotopenmuster. Die Produkttrennungen erfolgten durch präparative HPLC mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Säule: 21.2 mm  $\times$  250 mm, Zorbax C18; Fluß 21 ml  $\text{min}^{-1}$ , Refraktometrie).

### 6.1. Reaktionen von $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) mit MR in organischen Solvenzien bei variablen Temperaturen

Man tropft zu einer auf  $T_1$  ( $^\circ\text{C}$ ) gekühlten Lösung von  $x$  mmol  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OPh}, \text{OMe}$ ) in  $y$  ml Solvens (Pentan, Diethylether, Tetrahydrofuran;  $x/y = c$ )  $nx$  mmol LiPh in Cyclohexan bzw. Benzol/ $\text{Et}_2\text{O}$ , LiMe in  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}^i\text{Bu}$  in Hexan,  $\text{Li}^i\text{Bu}$  in Pentan,  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  oder  $\text{NaSi}^i\text{Bu}_3$  in THF ( $n$  = Molverhältnis von  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  zu MR). In einigen Fällen verfährt man auch invers und tropft zu MR in einem auf  $T_1$  ( $^\circ\text{C}$ ) gekühlten organischen Solvens das Brommethan  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  im gleichen Solvens. Hierauf beläßt man das Reaktionsgemisch bei der gleichen bzw. einer höheren Temperatur  $T_2$  ( $^\circ\text{C}$ ) eine Zeit von  $t$  Minuten oder erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur. Nunmehr wird das Reaktionsgemisch bei  $T_2$  ( $^\circ\text{C}$ ) oder Raumtemperatur mit einer kleinen Menge Methanol versetzt. Anschließend erwärmt man die auf  $T_2$  ( $^\circ\text{C}$ ) gekühlten Gemische auf Raumtemperatur. Die Art und Ausbeute jedes gebildeten Produkts wird anschließend NMR-spektroskopisch bestimmt, wobei die Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben erfolgt. Bezüglich der erzielten Ergebnissen vgl. Tabelle 2. Mit in die Tabelle wurden zu Vergleichszwecken einige Umsetzungen mit LiPh und  $\text{Li}^i\text{Bu}$  mit aufgenommen, die bereits an anderen Stellen [3–5,13] — zusammen mit der Produktidentifizierung — veröffentlicht wurden. Bezüglich der bei Umsetzungen von LiMe,  $\text{Li}^i\text{Bu}$ ,  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$  mit  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  gewonnen Produkte vgl. Abschnitt 6.2.

**Anmerkungen:** (i) Tropft man zu gekühlten Lösungen ( $-78^\circ\text{C}$ ) von 0.30 mmol  $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Br}$ ) in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  0.30 mmol LiPh in  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Et}_2\text{O}$  (Bildung von  $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ) und gibt dann 0.70 mmol  $\text{Li}^i\text{Bu}$  zu, so enthalten die auf Raumtemperatur erwärmten Reaktionslösungen — laut  $^1\text{H}$ -NMR — im Falle  $\text{X} = \text{F}$  (Zers. um  $10^\circ\text{C}$ ) die Substanz  $\text{Me}_2\text{SiF}-$

$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  neben nicht identifizierten Verbindungen (wohl En-Reaktionsprodukte von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  mit Isobuten  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$  [11]), im Falle  $\text{X} = \text{Br}$  (Zers. um  $-78^\circ\text{C}$ ) praktisch nur  $(1)_2$  (Identifizierung der Verbindungen: [3]). Offensichtlich erfolgt die Deprotonierung von  $\text{Li}^i\text{Bu}$  gemäß  $\text{Li}^i\text{Bu} \rightarrow \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$  durch  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  noch sehr langsam. — (ii) Die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Pentan}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{GeOPh}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Et}_2\text{O}$  mit  $\text{Li}^i\text{Bu}$  (Molverhältnis 1:2) führt im Zuge des Erwärmens von  $-78^\circ\text{C}$  auf  $+25^\circ\text{C}$  auf dem Wege über  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (Zers. um  $10^\circ\text{C}$ ) und  $\text{Me}_2\text{Si}^i\text{Bu}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (keine Zers.) bzw. über  $\text{Me}_2\text{GeOPh}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  (Zers. um  $-40^\circ\text{C}$ ) zu 100%  $\text{Me}_2\text{Si}^i\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  und zu 41%  $\text{Me}_2\text{GeOPh}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  neben  $(2)_2$  und Produkten von **2** mit  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$  (Tabelle 2, Nr. 39, 51). Somit reagiert  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  in Pentan rascher mit  $\text{Li}^i\text{Bu}$  als mit  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \rightarrow (1)_2$  oder mit  $\text{Li}^i\text{Bu} \rightarrow \text{Me}_2\text{SiF}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{Me}_2\text{GeOPh}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  langsamer mit  $\text{Li}^i\text{Bu} \rightarrow \text{Me}_2\text{Ge}^i\text{Bu}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$  als mit  $\text{Me}_2\text{GeOPh}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \rightarrow (2)_2$  und zugleich  $\text{Li}^i\text{Bu} \rightarrow \text{Me}_2\text{GeOPh}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$  (aus der Reaktion mit  $\text{Li}^i\text{Bu}$ ).

### 6.2. Charakterisierung von Produkten aus Reaktionen von $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MR ( $\text{R} = \text{Me}, ^i\text{Bu}, \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2, \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ; vgl. hierzu auch [3,4].

#### 6.2.1. $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CMe}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{CMe}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.222 g (0.591 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 25 ml THF tropft man 0.591 mmol LiMe in 0.4 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Zugabe von 5 ml Pentan zum Rückstand filtriert man Unlösliches (LiBr) ab. Laut  $^1\text{H}$ -NMR bilden sich 9%  $\text{Me}_2\text{SiMe}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [19]) und 91% 1-(Bromdimethylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)ethan  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CMe}(\text{SiMe}_3)_2$  (Charakterisierung im Gemisch mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}$ ). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta = 0.101$  (s; 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.523 (s;  $\text{SiMe}_2$ ), 1.003 (s; CMe); ( $\text{Et}_2\text{O}$ , iTMS):  $\delta = 0.177$  (s; 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.635 (s;  $\text{SiMe}_2$ ), ? (s; CMe). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , iTMS):  $\delta = 1.06$  (2  $\text{SiMe}_3$ ), 5.56 ( $\text{SiMe}_2$ ), 14.26 (CMe), 22.68 (CMe). —  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , eTMS):  $\delta = 3.93$  (2  $\text{SiMe}_3$ ), 30.45 ( $\text{SiMe}_2$ ). — MS:  $m/z = 295/297$  [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ; 41%], 231 [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ; 29%]. — **Anmerkungen:** (1) Da sich  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \equiv 1\cdot\text{LiBr}$  bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Bildung von  $(1)_2$  zersetzt, muß die Methylierung von  $1\cdot\text{LiBr}$  durch MeBr rascher als die Zersetzung von  $1\cdot\text{LiBr}$  erfolgen. — (2) Versetzt man die Reaktionslösung mit MeOH, so bildet sich neben  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}$  1-(Dimethylmethoxysilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)ethan

Tabelle 2

Ausbeuteprozente (%) der gebildeten Produkte nachfolgender Operationen: (i) Zugabe von MR (LiPh in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/Et<sub>2</sub>O oder C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>O, LiMe in Et<sub>2</sub>O, Li<sup>i</sup>Bu in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, Li<sup>i</sup>Bu in C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O, LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> × 2THF in Et<sub>2</sub>O, NaSi<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub> in THF) zu Me<sub>2</sub>EX–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Molverhältnis *n*; die inverse Zugabe von Me<sub>2</sub>EX–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu MR wird durch ein *i* nach *n* angezeigt) in Pentan Pe, Diethylether Et<sub>2</sub>O, Tetrahydrofuran THF (*c* = Konzentration von vorgelegtem Me<sub>2</sub>EX–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder — bei inverser Zugabe — von MR) bei *T*<sub>1</sub> (°C), (ii) Erwärmung auf *T*<sub>2</sub> (°C) und *t* (min) Belassen bei *T*<sub>2</sub> (°C) (beim Aufwärmen auf Raumtemperatur keine Zeitangaben), (iii) Methanolyse, (iv) Erwärmung auf Raumtemperatur (25°C). Es bedeuten R'Br = Edukte = Me<sub>2</sub>EX–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (nach Methanolyse auch als Me<sub>2</sub>EOMe–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), MR' = Me<sub>2</sub>EX–CM(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (liegt nach Methanolyse als Me<sub>2</sub>EX–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = F, OMe, OPh) oder Me<sub>2</sub>EOMe–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> vor), *c*Bu = 'Cyclobutane' [–Me<sub>2</sub>E–C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–]<sub>2</sub>, R''Br und R''H = 'Substitutionsprodukte' Me<sub>2</sub>ER–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Me<sub>2</sub>ER–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

| Nr. | MR <sup>a</sup>            | Edukte R'Br       |                   | Molverh. <i>n</i> | Solvens           | <i>c</i> (mol l <sup>−1</sup> ) | <i>T</i> <sub>1</sub> / <i>T</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (°C) | <i>t</i> (min) | Produkte (%) |                  |             |                    |      |     |
|-----|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------|--------------|------------------|-------------|--------------------|------|-----|
|     |                            | E                 | X                 |                   |                   |                                 |                                                                 |                | R'Br         | MR' <sup>c</sup> | <i>c</i> Bu | R''Br <sup>d</sup> | R''H |     |
| 1   | LiPh                       | Si                | F                 | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −78/−78                                                         | 60             | 0            | 100              | 0           | 0                  | 0    |     |
| 2   |                            |                   |                   | 2                 | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −78/−78                                                         | 60             | 0            | 0                | 0           | 0                  | 100  |     |
| 3   |                            |                   |                   | Cl                | 1                 | Et <sub>2</sub> O               | 0.03                                                            | −125/−90       | 15           | 0                | 94          | 6                  | 0    | 0   |
| 4   |                            |                   | 1                 |                   | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −30/−30                                                         | 15             | 0            | 0                | 77          | 23                 | 0    |     |
| 5   |                            |                   |                   | Br                | 1                 | Et <sub>2</sub> O               | 0.03                                                            | −100/−100      | 15           | 0                | 100         | 0                  | 0    | 0   |
| 6   |                            |                   | 1                 |                   | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −78/−78                                                         | 30             | 0            | 69               | 31          | 0                  | 0    |     |
| 7   |                            |                   | 1                 |                   | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −60/−60                                                         | 120            | 0            | 0                | 89          | 11                 | 0    |     |
| 8   |                            |                   | 1                 |                   | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −30/−30                                                         | 15             | 0            | 0                | 69          | 31                 | 0    |     |
| 9   |                            |                   |                   | Ge                | 2                 | Et <sub>2</sub> O               | 0.03                                                            | −78/−78        | 15           | 0                | 0           | 0                  | 0    | 100 |
| 10  |                            |                   | 1                 |                   | Pe                | 0.03                            | −30/−30                                                         | 15             | 0            | 0                | 35          | 65                 | 0    |     |
| 11  | LiMe<br>Li <sup>i</sup> Bu | Ge                | F                 | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.01                            | −120/−110                                                       | 30             | 0            | 8                | 76          | 16                 | 0    |     |
| 12  |                            |                   | Br                | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.01                            | −120/−78                                                        | 10             | 0            | 0                | 61          | 39                 | 0    |     |
| 13  |                            | Sn                | Br                | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.13                            | −100/+25                                                        |                | 0            | 0                | 90          | 5                  | 5    |     |
| 14  |                            | Si                | Br                | 1                 | THF               | 0.02                            | −78/+25                                                         |                | 0            | 91 <sup>c</sup>  | 0           | 9                  | 0    |     |
| 15  |                            | Si                | F                 | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −78/−78                                                         | 60             | 0            | 100              | 0           | 0                  | 0    |     |
| 16  |                            |                   |                   | 2                 | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −78/−78                                                         | 60             | 0            | 0                | 0           | 0                  | 100  |     |
| 17  |                            |                   |                   | Cl                | 1                 | THF                             | 0.03                                                            | −78/−78        | 60           | 0                | 100         | 0                  | 0    | 0   |
| 18  |                            |                   | 1                 |                   | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −78/−78                                                         | 30             | 0            | 37               | 31          | 32                 | 0    |     |
| 19  |                            |                   | 1                 |                   | THF               | 0.03                            | −110/−100                                                       | 30             | 0            | 100              | 0           | 0                  | 0    |     |
| 20  |                            |                   | 1                 |                   | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −110/−100                                                       | 120            | 41           | 59               | 0           | 0                  | 0    |     |
| 21  |                            |                   | 2                 | Pe                | 0.03              | −100/−100                       | 360                                                             | 79             | 0            | 0                | 10          | 11                 |      |     |
| 22  |                            |                   | 1                 | THF               | 0.03              | −78/−78                         | 120                                                             | 0              | 88           | 12               | 0           | 0                  |      |     |
| 23  |                            |                   | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.03              | −78/−78                         | 60                                                              | 0              | 41           | 37               | 22          | 0                  |      |     |
| 24  |                            |                   | 1                 | Pe                | 0.03              | −78/−78                         | 60                                                              | 0              | 0            | 0                | 94          | 6                  |      |     |
| 25  |                            | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.10              | −78/+25           |                                 | 0                                                               | 0              | 63           | 37               | 0           |                    |      |     |
| 26  |                            | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.30              | −78/+25           |                                 | 0                                                               | 0              | 53           | 47               | 0           |                    |      |     |
| 27  |                            | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.60              | −78/+25           |                                 | 0                                                               | 0              | 40           | 60               | 0           |                    |      |     |
| 28  |                            |                   | I                 | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −78/−78                                                         | 30             | 0            | 96               | 4           | 0                  | 0    |     |
| 29  | 1                          | Et <sub>2</sub> O |                   | 0.03              | −78/−78           | 360                             | 0                                                               | 62             | 38           | 0                | 0           |                    |      |     |
| 30  |                            | Ge                | OPh               | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.23                            | −78/−78                                                         | 60             | 0            | 100              | 0           | 0                  | 0    |     |
| 31  | OMe                        |                   | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.18              | −78/−78                         | 60                                                              | 0              | 100          | 0                | 0           | 0                  |      |     |
| 32  | <sup>n</sup> Bu            |                   | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.03              | −78/−78                         | 60                                                              | 90             | 10           | 0                | 0           | 0                  |      |     |
| 33  | F                          |                   | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.01              | −120/−110                       | 30                                                              | 22             | 11           | 34               | 26          | 7                  |      |     |
| 34  |                            |                   | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.01              | −120/−90                        | 30                                                              | 0              | 0            | 58               | 42          | 0                  |      |     |
| 35  | Br                         |                   | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.02              | −120/−78                        | 30                                                              | 0              | 0            | 48               | 52          | 0                  |      |     |
| 36  | OPh                        |                   | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.01              | −78/50 <sup>f</sup>             | 60                                                              | 0              | 0            | 100              | 0           | 0                  |      |     |
| 37  | OMe                        |                   | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.04              | −78/100 <sup>f</sup>            | 60                                                              | 0              | 0            | 100              | 0           | 0                  |      |     |
| 38  | Li <sup>i</sup> Bu         | Si                | F                 | 1                 | Pe                | 0.04                            | −100/+25                                                        |                | 0            | 100 <sup>g</sup> | 0           | 0                  | 0    |     |



Tabelle 2

| Nr. | MR <sup>a</sup>      | Edukte R'Br |     | Molverh. <i>n</i> | Solvens           | <i>c</i> (mol l <sup>−1</sup> ) | <i>T</i> <sub>1</sub> / <i>T</i> <sub>2</sub> <sup>b</sup> (°C) | <i>t</i> (min) | Produkte (%) |                  |             |                    |                  |
|-----|----------------------|-------------|-----|-------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------|--------------|------------------|-------------|--------------------|------------------|
|     |                      | E           | X   |                   |                   |                                 |                                                                 |                | R'Br         | MR' <sup>c</sup> | <i>c</i> Bu | R''Br <sup>d</sup> | R''H             |
| 39  | Li'Bu                | Si          | F   | 2                 | Pe                | 0.04                            | −100/+25                                                        |                | 0            | 0                | 0           | 0                  | 100 <sup>g</sup> |
| 40  |                      |             | Br  | 1                 | Pe                | 0.03                            | −78/−78                                                         | 10             | 79           | 16               | 0           | 0                  | 5                |
| 41  |                      |             |     | 1                 | Pe                | 0.03                            | −78/−78                                                         | 45             | 54           | 33               | 1           | 0                  | 12 <sup>h</sup>  |
| 42  |                      |             |     | 1                 | Pe                | 0.03                            | −78/−78                                                         | 75             | 39           | 43               | 2           | 0                  | 16 <sup>h</sup>  |
| 43  |                      |             |     | 1                 | Pe                | 0.03                            | −78/−78                                                         | 300            | 36           | 40               | 4           | 0                  | 20 <sup>h</sup>  |
| 44  |                      |             |     | 2                 | Pe                | 0.03                            | −78/−78                                                         | 75             | 3            | 67               | 2           | 0                  | 28 <sup>h</sup>  |
| 45  |                      |             |     | 3                 | Pe                | 0.03                            | −78/−78                                                         | 75             | 0            | 65               | 2           | 0                  | 31 <sup>h</sup>  |
| 46  |                      |             |     | 2i                | Pe                | 0.17                            | −78/−78                                                         | 5              | 33           | 34               | 3           | 0                  | 31               |
| 47  |                      |             |     | 3i                | Pe                | 0.25                            | −78/−78                                                         | 5              | 0            | 26               | 7           | 0                  | 67               |
| 48  |                      |             |     | 3                 | Pe                | 0.11                            | −78/−78                                                         | 960            | 0            | 0                | 10          | 0                  | 90 <sup>i</sup>  |
| 49  | LiDisyl              | Ge          | Br  | 2i                | Et <sub>2</sub> O | 0.09                            | −78/−78                                                         | 30             | 0            | 0                | 19          | 0                  | 70 <sup>h</sup>  |
| 50  |                      |             | Br  | 2i                | Et <sub>2</sub> O | 0.09                            | −50/−50                                                         | 30             | 0            | 0                | 19          | 0                  | 81 <sup>h</sup>  |
| 51  |                      |             | OPh | 2                 | Et <sub>2</sub> O | 0.02                            | −78/+25                                                         |                | 0            | j                | 24          | 0                  | 0                |
| 52  |                      |             | Br  | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.07                            | −78/−78                                                         | 10             | 0            | 80               | 20          | 0                  | 0                |
| 53  |                      |             |     | 4i                | Et <sub>2</sub> O | 0.33                            | −78/+25                                                         |                | 0            | 0                | 0           | 0                  | 100              |
| 54  |                      | LiTrisyl    | Br  | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.08                            | −78/−78                                                         | 20             | 53           | 30               | 17          | 0                  | 0                |
| 55  |                      |             |     | 2                 | Et <sub>2</sub> O | 0.09                            | −78/+25                                                         |                | 0            | 0                | 100         | 0                  | 0                |
| 56  |                      |             |     | 4                 | Et <sub>2</sub> O | 0.06                            | −78/+25                                                         |                | 0            | 0                | 82          | 0                  | 18               |
| 57  | NaSi'Bu <sub>3</sub> | Si          | F   | 1                 | Pe                | 0.01                            | −78/±0                                                          |                | 0            | 100              | 0           | 0                  | 0                |
| 58  |                      |             | Br  | 1                 | THF               | 0.03                            | −78/−78                                                         | 75             | 0            | 99               | 1           | 0                  | 0                |
| 59  |                      |             | Br  | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.03                            | −78/−78                                                         | 75             | 3            | 97               | 0           | 0                  | 0                |
| 60  |                      | Ge          | F   | 1                 | Et <sub>2</sub> O | 0.04                            | −78/±0                                                          |                | 0            | 100              | 0           | 0                  | 0                |

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

<sup>b</sup> Metallierungsgeschwindigkeit für Me<sub>2</sub>EX–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Br/M-Austausch; vgl. auch [3,4]): Sie sinkt für die Metallierungsreagenzien in Richtung LiPh > Li'Bu, LiCH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > NaSi'Bu<sub>3</sub> > LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bzw. Li'Bu > Li'Ph (vgl. z.B.: Nr. 5, 20, 23, 52, 59, 54 bzw. Nr. 24, 41), für die Solvenzen in Richtung THF > Et<sub>2</sub>O > Pe (vgl. z.B. Nr. 19, 20, 21).

<sup>c</sup> Zerfallsgeschwindigkeit für Me<sub>2</sub>EX–CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (vgl. auch [3,4,8]): τ<sub>1/2</sub> (Me<sub>2</sub>SiX–CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O ca. 1 h (i) für X = Hal bei 10°C (F), −90°C (Cl), −80°C (Br), −50°C (I), (ii) für X = OR bei −100°C (R = Tos), −10°C (PO(Ph)<sub>2</sub>), 30°C (PO(OPh)<sub>2</sub>), >120°C (Ph), >>120°C (Me) und (iii) für X = SPh bei 10°C. Die Zerfallshalbwertszeiten verkleinern sich in Richtung Me<sub>2</sub>SiX–CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > Me<sub>2</sub>GeX–CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [τ<sub>1/2</sub> (Et<sub>2</sub>O) für EX = SiOMe/GeOMe = sehr groß bei 120°C/25 min bei 35°C, SiOPh/GeOPh = groß bei 120°C/22 min bei −40°C, SiF/GeF = 77 min bei 8°C/klein bei −78°C, SiBr/GeBr = 75 min bei −78°C/sehr klein bei −78°C] und in Richtung Pentan < THF < Et<sub>2</sub>O (vgl. Nr. 22, 6, 23, 41, 42, 43).

<sup>d</sup> Substitutionsgeschwindigkeit für Me<sub>2</sub>EX–CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X/R-Austausch; vgl. auch [3,4]): vgl. für Abhängigkeit (i) vom Solvens Nr. 22, 23, 24, (ii) von der Eduktkonzentration Nr. 25, 26, 27, (iii) von der Reaktionstemperatur Nr. 6, 7, 8, (iv) vom Metallierungsmittel Nr. 6, 23, 52, (v) vom Substituenten X Nr. 18, 23, 29 sowie 34, 35.

<sup>e</sup> Keine Methanolyse; isoliert als Me<sub>2</sub>SiBr–CMe(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

<sup>f</sup> Nach Abkondensation von "BuBr.

<sup>g</sup> Protoniert durch 'BuBr.

<sup>h</sup> Geringe Mengen (<5%) an entstandenen Produkten aus Isobuten und **1**, **2** [11] nicht berücksichtigt. Bei Nr. 49 zudem eine nicht identifizierbare Substanz in 11% Ausbeute (Me<sub>2</sub>GeH–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

<sup>i</sup> Me<sub>2</sub>SiH–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

<sup>j</sup> 41% als Me<sub>2</sub>GeOPh–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 35% als En-Reaktionsprodukte von Me<sub>2</sub>Ge–C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Isobuten Me<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> [4].

$\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.114$  (s;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.158 (s; 2  $\text{SiMe}_3$ ), 1.052 (s;  $\text{CMe}$ ), 3.18 (s  $\text{OMe}$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = -0.86$  ( $\text{SiMe}_2$ ), 0.61 (2  $\text{SiMe}_3$ ), ? ( $\text{CMe}$ ), 49.98 ( $\text{OMe}$ ), 12.90 ( $\text{CMe}$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 3.07$  (2  $\text{SiMe}_3$ ), 18.98 (2  $\text{SiMe}_2$ ).

#### 6.2.2. $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.417 g (1.11 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man 3.33 mmol  $\text{Li}^t\text{Bu}$  in 2.2 ml Pentan und beläßt die Reaktionsmischung 16 h bei  $-78^\circ\text{C}$ . Nach Zugabe von 1 ml  $\text{MeOH}$ , Erwärmen der Mischung auf Raumtemperatur, Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Zugabe von 5 ml Pentan zum Rückstand filtriert man Unlösliches ( $\text{LiBr}$ ) ab. Laut  $^1\text{H-NMR}$  bilden sich 10% ( $\text{I}$ )<sub>2</sub> (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [3]) und 90% farblos-festes *Dimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methan*  $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = -0.890$  (d;  $^3J_{\text{SiHCH}} = 0.9$  Hz;  $\text{Si}_3\text{CH}$ ), 0.128 (s; 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.147 ( $^3J_{\text{SiHSiMe}} = 3.9$  Hz;  $\text{SiMe}$ ), 0.191 (d;  $^3J_{\text{SiHSiMe}} = 3.9$  Hz  $\text{SiMe}$ ), 4.34 (m;  $\text{C}_3\text{SiH}$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = -0.45$  ( $\text{SiMe}_2$ ), 2.06 ( $\text{Si}_3\text{C}$ ), 2.58 (2  $\text{SiMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.12$  ( $\text{SiMe}_2$ ), 0.31 (2  $\text{SiMe}_3$ ).

#### 6.2.3. $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (gemeinsam mit *O. Schieda*)

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.760 mmol  $\text{Li}^t\text{Bu}$  in 7 ml Pentan tropft man 0.210 g (0.558 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 3 ml Pentan. Nach Zugabe von 1 ml  $\text{MeOH}$  erwärmt man die Mischung auf Raumtemperatur. Laut  $^1\text{H-NMR}$  bilden sich 7% ( $\text{I}$ )<sub>2</sub> sowie 26%  $\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [3]) und 67%  $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ . Nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile ( $\text{LiBr}$ ), Abkondensation aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Zugabe von 1 ml  $\text{MeOH}/1$  ml  $^t\text{BuOMe}$  zum Rückstand trennt man durch präparative HPLC mit  $\text{MeOH}$  als mobiler Phase. Retentionszeiten: 6.2 min ( $\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 11.5 min ( $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 32.5 min ( $\text{I}$ )<sub>2</sub>. — (*tert-Butyl-dimethylsilyl*)[*bis(trimethylsilyl)methan*]  $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ , farblose Flüssigkeit, Sdp.  $100^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$  —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.693$  (s;  $\text{Si}_3\text{CH}$ ), 0.147 (s;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.169 (s; 2 $\text{SiMe}_3$ ), 0.883 (s;  $\text{Si}^t\text{Bu}$ ); ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = -0.707$  (s;  $\text{Si}_3\text{CH}$ ), 0.040 (s;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.165 (s; 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.862 (s;  $\text{Si}^t\text{Bu}$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = -1.84$  ( $\text{Si}_3\text{CH}$ ),  $-0.09$  ( $\text{SiMe}_2$ ), 4.46 (2  $\text{SiMe}_3$ ), 27.54 ( $\text{CMe}_3$ ), ? ( $\text{CMe}_3$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.78$  (2  $\text{SiMe}_3$ ), 6.29 ( $\text{SiMe}_2$ ). — MS:  $m/z = 274$  [ $\text{M}^+$ ; 1%], 259 [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ; 13%], 217 [ $\text{M}^+ - ^t\text{Bu}$ ; 100%]. — Analyse ( $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{Si}_3$ ,  $M_r = 274.7$ ). Ber. C 56.79, H 12.48; gef. C 56.90, H 12.60. — Anmerkung: Versetzen von 0.12 g (0.38

mmol)  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 10 ml Pentan bei  $-100^\circ\text{C}$  mit 0.76 mmol  $\text{Li}^t\text{Bu}$  in 0.44 ml Pentan führt nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur — laut  $^1\text{H-NMR}$  — ausschließlich zu  $\text{Me}_2\text{Si}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ .

#### 6.2.4. $\text{Me}_2\text{Ge}^t\text{Bu}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

(Gemeinsam mit Ch.-K. Kim): Vgl. [4].

#### 6.2.5. $\text{Me}_2\text{Si}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.445 g (2.675 mmol)  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  in 8 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man 0.250 g (0.664 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur, Zugabe von 1 ml  $\text{MeOH}$ , Abkondensation aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile und Zugabe von 5 ml Pentan zum Rückstand filtriert man Ungelöstes ( $\text{LiBr}$ ) ab. Laut  $^1\text{H-NMR}$  erfolgt quantitative Bildung von *Dimethyl[bis(trimethylsilyl)methyl]silan*  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ , das nach Abkondensieren des Pentans als gelbes Öl zurückbleibt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = -0.400$  (s; 2  $\text{Si}_3\text{CH}$ ), 0.142 (s; 4  $\text{SiMe}_3$ ), 0.292 (s;  $\text{SiMe}_2$ ); ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = -0.375$  (s; 2  $\text{Si}_3\text{CH}$ ), 0.160 (s; 4  $\text{SiMe}_3$ ), 0.297 (s;  $\text{SiMe}_2$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $i\text{TMS}$ ):  $\delta = 4.10$  (4  $\text{SiMe}_3$ ), 5.22 ( $\text{SiMe}_2$ ), 5.42 (2  $\text{Si}_3\text{CH}$ ). —  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $e\text{TMS}$ ):  $\delta = -0.536$  (4  $\text{SiMe}_3$ ), 0.341 ( $\text{SiMe}_2$ ). — MS:  $m/z = 361$  [ $\text{M}^+ - \text{Me}$ ; 10%], 273 [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_4$ ; 24%], 217 [ $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ; 100%]. — Analyse ( $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Si}_5$ ,  $M_r = 376.95$ ). Ber. C 50.98, H 11.76; gef. C 51.86, H 10.75%.

#### 6.2.6. $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{SiOVi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer auf  $-115^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.207 g (0.551 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 6 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man 0.550 mmol  $\text{LiPh}$  in 1 ml  $\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{Et}_2\text{O}$ . Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Belassen bei  $-115^\circ\text{C}$  und anschließendem Erwärmen auf  $-90^\circ\text{C}$  gibt man zur Reaktionsmischung 0.881 g (2.341 mmol)  $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \times 2\text{THF}$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zu, erwärmt auf Raumtemperatur, gibt 1 ml  $\text{MeOH}$  zu, kondensiert alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab, setzt 5 ml Pentan zum Rückstand und filtriert Unlösliches ( $\text{LiBr}$ ) ab. Laut  $^1\text{H-NMR}$  bilden sich 75% ( $\text{I}$ )<sub>2</sub> (Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe [3]), 25%  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$  und Spuren von  $\text{Me}_2\text{SiOVi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ . Die Trennung des Gemischs erfolgt nach Abkondensation von Pentan und Zugabe von 2 ml  $\text{MeOH}/2.5$  ml  $^t\text{BuOMe}$  durch präparative HPLC mit  $\text{MeOH}$  als mobiler Phase. Retentionszeiten: 8.2 min ( $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ ), 32.6 min ( $\text{Me}_2\text{SiOVi}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ), 36.0 min ( $\text{I}$ )<sub>2</sub>, 41.0 min  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ . {*Dimethyl[tris(trimethylsilyl)methyl]silyl*}*bis(trimethylsilyl)methan*  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]-$

Tabelle 3

Ausgewählte Parameter zu den Röntgenstrukturanalysen von (1)<sub>2</sub>, (2)<sub>2</sub> und (3)<sub>2</sub>

|                                           | (1) <sub>2</sub>                                | (2) <sub>2</sub>                                                | (3) <sub>2</sub>                                                |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Summenformel                              | C <sub>18</sub> H <sub>48</sub> Si <sub>6</sub> | C <sub>18</sub> H <sub>48</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> | C <sub>18</sub> H <sub>48</sub> Sn <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> |
| Molmasse (g mol <sup>-1</sup> )           | 433.10                                          | 522.10                                                          | 614.30                                                          |
| Temperatur (K)                            | 293(2)                                          | 293(2)                                                          | 293(2)                                                          |
| Mo–K <sub>α</sub> (Å)                     | 0.71073                                         | 0.71073                                                         | 0.71073                                                         |
| Kristallgröße (mm)                        | 0.53 × 0.33 × 0.20                              | 0.33 × 0.47 × 0.47                                              | 0.53 × 0.40 × 0.33                                              |
| Kristallsystem                            | Monoklin                                        | Monoklin                                                        | Monoklin                                                        |
| Raumgruppe                                | C2/c                                            | C2/c                                                            | C2/c                                                            |
| a (Å)                                     | 15.057(6)                                       | 15.173(7)                                                       | 15.505(4)                                                       |
| b (Å)                                     | 11.395(4)                                       | 11.454(6)                                                       | 11.676(2)                                                       |
| c (Å)                                     | 18.226(4)                                       | 18.327(8)                                                       | 18.310(5)                                                       |
| α (°)                                     | 90.00(2)                                        | 90.00(4)                                                        | 90.00(2)                                                        |
| β (°)                                     | 119.70(2)                                       | 119.58(3)                                                       | 119.91(2)                                                       |
| γ (°)                                     | 90.00(3)                                        | 90.00(4)                                                        | 90.00(2)                                                        |
| Volumen (Å <sup>3</sup> )                 | 2716(2)                                         | 2770(2)                                                         | 2873(1)                                                         |
| Z                                         | 4                                               | 4                                                               | 4                                                               |
| Dichte (ber.) (Mg m <sup>-3</sup> )       | 1.059                                           | 1.252                                                           | 1.420                                                           |
| Absorptionskoeff. (mm <sup>-1</sup> )     | 0.309                                           | 2.345                                                           | 1.907                                                           |
| F(000)                                    | 960                                             | 1104                                                            | 1248                                                            |
| θ-Bereich (°)                             | 2.30–22.97                                      | 2.29–23.04                                                      | 2.25–22.98                                                      |
| Index-Bereiche                            | –16 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 20            | –16 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 20                            | –16 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 20                            |
| Gesammelte Reflexe                        | 1967                                            | 2007                                                            | 2064                                                            |
| Unabhängige Reflexe                       | 1895                                            | 1935                                                            | 1990                                                            |
| Parameter                                 | 118                                             | 118                                                             | 118                                                             |
| GOF                                       | 1.119                                           | 0.562                                                           | 1.105                                                           |
| R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]                | 0.0394                                          | 0.0625                                                          | 0.0526                                                          |
| wR <sub>2</sub>                           | 0.1099                                          | 0.1766                                                          | 0.1318                                                          |
| Restelektronendichte (e Å <sup>-3</sup> ) | 0.245                                           | 1.354                                                           | 1.360                                                           |

CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, farbloser Festkörper. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS): δ = –0.010 (s; Si<sub>3</sub>CH), 0.300 (s; 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.341 (s; 3 SiMe<sub>3</sub>), 0.504 (s; SiMe<sub>2</sub>); (Et<sub>2</sub>O, iTMS): δ = 0.264 (s; 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.335 (s; 3 SiMe<sub>3</sub>), 0.496 (s; SiMe<sub>2</sub>), ? (Si<sub>3</sub>CH). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS): δ = 5.42 (Si<sub>3</sub>CH), 6.95 (3 SiMe<sub>3</sub>), 7.82 (2 SiMe<sub>3</sub>), 8.01 (Si<sub>4</sub>C), 10.63 (SiMe<sub>2</sub>). — <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, eTMS): δ = –1.06 (2 SiMe<sub>3</sub>), 0.67 (3 SiMe<sub>3</sub>), 2.62 (SiMe<sub>2</sub>). — MS: m/z = 433 [M<sup>+</sup> – Me; 18%], 289 [M<sup>+</sup> – CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 58%], 217 [M<sup>+</sup> – C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 100%]. — Analyse (C<sub>19</sub>H<sub>52</sub>Si<sub>6</sub>, M<sub>r</sub> = 449.13). Ber. C 50.81, H 11.67; gef. C 51.11, H 11.72.

1,1,3,3-Tetramethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-vinyloxy-1,3-disilabutan Me<sub>2</sub>SiOVi–C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–SiMe<sub>2</sub>–CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, farbloser Festkörper. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS): δ = –0.438 (s; Si<sub>3</sub>CH), 0.204 (s; 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.234 (s; 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.319 (s; SiMe<sub>2</sub>), 0.327 (s; SiMe<sub>2</sub>), 5.15–6.07 (m; CH=CH<sub>2</sub>); (Et<sub>2</sub>O, iTMS): δ = 0.152 (s; 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.193 (s; 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.264 (s; SiMe<sub>2</sub>), 0.268 (s; SiMe<sub>2</sub>), ? (Si<sub>3</sub>CH, CH=CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, iTMS): δ = 2.59 (2 SiMe<sub>3</sub>), 3.37 (2 SiMe<sub>3</sub>), 5.00 (SiMe<sub>2</sub>), 5.72 (SiMe<sub>2</sub>), 7.72 (Si<sub>3</sub>CH), ? (Si<sub>3</sub>CH), 116.0 (=CH<sub>2</sub>), 138.2 (=CH). — <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, eTMS): δ = –1.17 [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CHSi], –0.12 [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CSi<sub>2</sub>], 4.62 (CSiMe<sub>2</sub>C), 5.66 (OSiMe<sub>2</sub>C). — MS: m/z = 476 [M<sup>+</sup>; 6%], 461 [M<sup>+</sup> – Me; 25%]. — Anmerkung: Das für die Bildung von Me<sub>2</sub>SiOVi–C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–SiMe<sub>2</sub>–

CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus Me<sub>2</sub>SiBr–CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> benötigte LiOVi entsteht offensichtlich durch Spaltung des an LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> × 2THF gebundenen Tetrahydrofurans mit anwesendem LiPh (besonders aktiv gegen THF) gemäß C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O + LiPh → CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> + PhH + LiOCH=CH<sub>2</sub> [20].

6.3. Reaktionen von Me<sub>2</sub>EBr–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (E = Si, Ge) mit MR in organischen Solvenzien bei variablen Temperaturen in Anwesenheit von RN<sub>3</sub> [8]

6.4. Kristallstrukturen von (1)<sub>2</sub>, (2)<sub>2</sub>, (3)<sub>2</sub>

Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle wurden im Falle von (1)<sub>2</sub> und (3)<sub>2</sub> durch Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O in Form farbloser Parallelepipede, im Falle von (2)<sub>2</sub> durch Kristallisation aus C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Form farbloser Platten erhalten. Für die Strukturbestimmungen wurde ein Mach 3 Gerät der Fa. Nonius genutzt. Die Strukturlösungen erfolgten mit SHELXS-86 und wurden mit SHELXL-93 (mit voller Matrix gegen F<sup>2</sup>) verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden in anisotroper Beschreibung verfeinert, H-Atome unter Einschluß berechneter Atomlagen, die mit einem Reitermodell und fixierten isotropen U<sub>i</sub>-Werten in die Verfeinerung einbezogen wurden. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die

kristallographischen Daten der beschriebenen Strukturen sind als ‘supplementary publication’ Nos. CCDC-132634 für (1)<sub>2</sub>, CCDC-132635 für (2)<sub>2</sub> und CCDC-132633 für (3)<sub>2</sub> hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K. [e-mail:deposit@ccdc.cam.ac.uk]

### Anerkennung

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

### Literatur

- [1] 131. Mitteilung über Silicium und seine Gruppenhomologen. Zugleich 56. Mitteilung über ungesättigte Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 130. (55) Mitteilung: Ref. [7]. 129. Mitteilung: N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stößer, H. Schnöckel. *Angew. Chem.* 111 (1999) 2745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 2563. 54. Mitteilung: Ref. [11].
- [2] (a) D. Seyferth, J.L. Lefferts, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6237. (b) D. Seyferth, J.L. Lefferts, *J. Organomet. Chem.* 116 (1976) 257.
- [3] (a) N. Wiberg, G. Preiner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 328. (b) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2087, 3518. (c) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3505. (d) N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 141.
- [4] N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2966, 2980. (b) N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 373 (1984) 141.
- [5] N. Wiberg, S.-K. Vasisht, *Angew. Chem.* 103 (1991) 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 93.
- [6] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.
- [7] N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, K. Polborn, *J. Can. Chem.* (in press).
- [8] N. Wiberg, T. Passler, S. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 598 (2000) 304.
- [9] (a) N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1455, 1467. (b) N. Wiberg, G. Wagner, G. Reeber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 6 (1987) 35.
- [10] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* 103 (1991) 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 324.
- [11] N. Wiberg, S. Wagner, S.-K. Vasisht, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2571, und dort zit. Lit.
- [12] J.L. Wardell, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, pp. 43–83.
- [13] N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1203.
- [14] N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 9.
- [15] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, S.M. El-Hamruni, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *Organometallics* 18 (1999) 45.
- [16] B. Rempfer, G. Pfaffertott, H. Oberhammer, N. Auner, J.E. Boggs, *Acta Chem. Scand.* A42 (1988) 352.
- [17] (a) R.L. Merker, M.J. Scott, *J. Organomet. Chem.* 4 (1965) 98. (b) M. Cook, C. Eaborn, A. Jukes, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) 647.
- [18] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* 542 (1997) 1.
- [19] D. Seyferth, R. Lamberth, H. Hanson, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) 647.
- [20] R.B. Bates, L.M. Kroposki, D.E. Potter, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 560.