

Reaktionen Methyl- und Trimethylsubstituierter Vinylsilane- bzw. -Disilane mit LiBu^t

N. Auner

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Str. 8, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Mai 1987)

Abstract

The reactions of the vinylsilanes Me_3SiVi , Me_2SiVi_2 , $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Vi}$, $(\text{Me}_2\text{ViSi})_2$ and $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiVi}$ with LiBu^t in n-pentane in the first step lead to α -lithioalkylsilanes of different stabilities. The secondary reactions are clearly controlled by the reaction conditions: in dilute solution the intramolecular 2,3-LiH elimination to *trans*-ethene derivatives $\text{R}_3\text{SiCH=CHBu}^t$ is dominating, and at higher concentrations intermolecular coupling reactions of the Li-alkylsilanes with further vinylsilanes occur, with elimination of LiH and formation of olefinic compounds. At higher temperatures and owing to separation processes, competitive reactions result in the formation of isobutyl derivatives, the elimination of isobutane and the cleavage of Si–Vi bonds. In spite of the complicated reaction mixture a clear interpretation of the results is presented.

Zusammenfassung

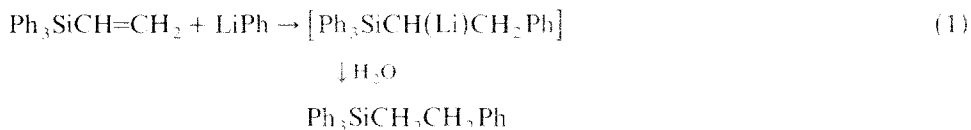
Die Umsetzungen der Vinylsilane Me_3SiVi , Me_2SiVi_2 , $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Vi}$, $(\text{Me}_2\text{ViSi})_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiVi}$ mit LiBu^t in n-Pentan führen im Primärschritt zu unterschiedlich stabilen α -Lithioalkylsilanen. Die Sekundärreaktionen werden massgeblich durch die Reaktionsbedingungen bestimmt: In verdünnter Lösung dominiert die intramolekulare 2,3-LiH-Eliminierung zu *trans*-Ethenderivaten $\text{R}_3\text{SiCH=CHBu}^t$, in konzentrierter Lösung kommt es verstärkt zur intermolekularen Kopplung der Li-alkylsilane mit der Vinylgruppe weiteren Vinylsilans unter Abspaltung von LiH und Bildung olefinischer Baugruppen. In Konkurrenz dazu, auch bedingt durch die Anwendung hoher Temperaturen, die zur Auftrennung der komplexen Reaktionsgemische notwendig sind, wird die Entstehung von Isobutenylderivaten, die Eliminierung von Isobuten aus CH_2Bu^t -Vorstufen und die Spaltung von Si–Vi-

Bindungen beobachtet. Trotz der Komplexität der Reaktionsgemische wird eine einheitliche Deutung der experimentellen Befunde versucht.

Einleitung

Bei der Darstellung einer möglichst vollständigen Reihe von Monosilacyclobutanderivaten als Silaethen-Vorstufen stiessen wir vor einigen Jahren auf einen interessanten Weg [1,2] zu reaktiven Silaethenen. Es handelt sich um die parallel zur Substitution von SiCl-Gruppen ablaufende Addition lithiumorganischer Verbindungen an Vinyl-Si-Funktionen mit anschliessender LiCl-Eliminierung. In der Zwischenzeit wurde die Umsetzung des 1-Vinyl-1-chlor-silacyclobutans mit LiR, bei der die Nebenreaktion auffiel, gründlich untersucht [3]. Die erzielten Ergebnisse waren Anlass zu einem systematischen Studium des chemischen Verhaltens von Vinylsilanen gegenüber *t*-Butyllithium.

Erste Untersuchungen in diesem Bereich gehen auf Cason und Brooks [4] zurück: sie erhielten bei der Umsetzung von Triphenyl-vinylsilan mit Phenyllithium nach hydrolytischer Aufarbeitung Triphenyl- β -phenylethylsilan (Gl. 1).

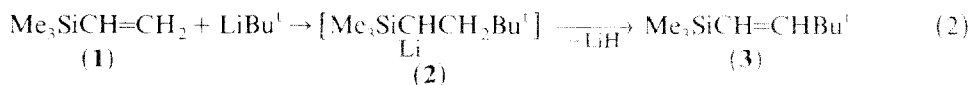


Die entsprechende Reaktion von $\text{Me}_3\text{SiCH=CH}_2$ mit LiR ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}^n$) führt in geringen Ausbeuten (6 bzw. 10%) zu $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{R}$. Die gleichzeitig erhaltenen hochmolekularen Produkte werden als Beweis dafür gewertet, dass einfache Vinylsilane mit LiR bevorzugt unter Polymerisation reagieren [5]. Lim und Jones nahmen 1977 die Untersuchungen der 50er Jahre wieder auf und isolierten als Hauptprodukt der Addition von LiBu^t an $\text{Me}_3\text{SiCH=CH}_2$ das durch LiH-Eliminierung gebildete Olefin $\text{Me}_3\text{SiCH=CHBu}^t$ [6].

Diese Literaturergebnisse gaben unserem Vorhaben zusätzliche Impulse. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Umsetzungen einfacher methyl- und trimethyl-substituierter Vinylsilane bzw. -disilane.

Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiCH=CH}_2$ (1) mit LiBu^t

Die Reaktionen von **1** mit LiBu^t werden generell in evakuierten und abgeschmolzenen Glasampullen durchgeführt. Die Ausbeute an Reaktionsprodukten ist abhängig von Art und Menge des Lösungsmittels sowie von der Reaktionstemperatur. In stark verdünnter *n*-Pentanolösung reagiert **1** bereits zwischen 0 und 20°C praktisch vollständig gemäss Gl. 2 unter Addition des LiBu^t an die Vinylgruppe und anschliessender Eliminierung von LiH, nachgewiesen durch Umsetzung mit Me_3SiCl (zu Me_3SiH) und Isolierung von **3**.

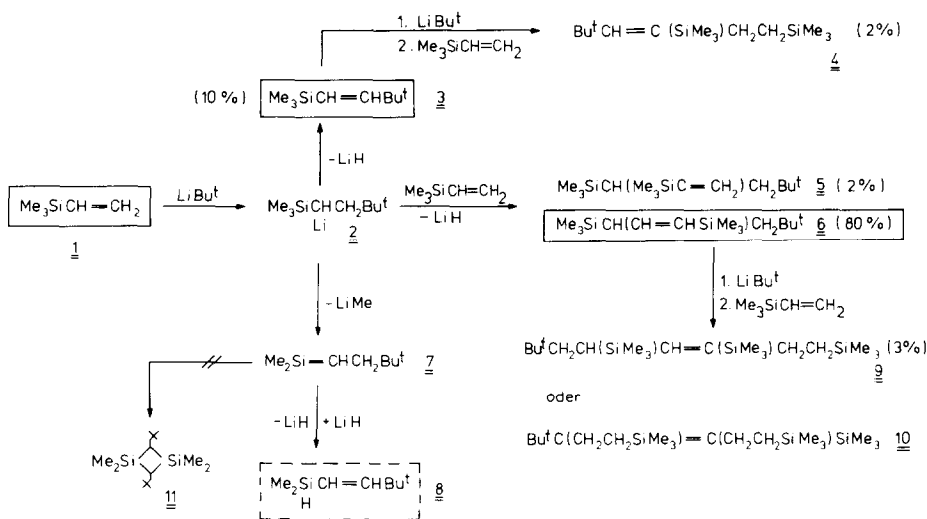


3 fällt bei dieser Reaktion ausschliesslich als *trans*-Verbindung (*E*-Isomeres) an:

dies wird durch das AB-Teilspektrum der Olefinprotonen mit der charakteristischen Kopplungskonstanten J_{AB} 19.5 Hz bewiesen [7].

In konzentrierter n-Pentanolösung ($c \sim 1 \text{ mol l}^{-1}$) führt die Umsetzung von **1** mit LiBu^t unter gelinder Selbsterwärmung zu einem komplexen Produktgemisch. Einen Überblick über den Reaktionsablauf gibt Schema 1: Hauptprodukt ist neben **3** (10%) das intermolekulare Kopplungsprodukt der lithiierten Zwischenstufe **2** mit weiterem **1**, wobei unter LiH-Eliminierung *trans*-**6** in ca. 80%iger Ausbeute gebildet wird. Daneben ist bei der GC/MS-Analyse in ca. 2%igem Anteil eine zu **6** isomere Verbindung nachzuweisen, für die Formel **5** in Betracht kommt, da es für die Bildung von *cis*-**6** keine Hinweise gibt. Die Reinisolierung von **5** scheitert an der geringen Menge und wegen der mit **6** vergleichbaren physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Retentionszeit). Dass **5** und **6** nicht durch Reaktion von **3** mit LiBu^t und Verknüpfung mit **1** unter LiH-Abspaltung entstehen, wird in einem separaten Experiment nachgewiesen. Selbst unter drastischen Bedingungen ($100^\circ\text{C}/48 \text{ h}$) wird lediglich Zersetzung des Li-Organyls zu LiH, $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ und Me_3CH sowie die Bildung von sehr wenig **4** beobachtet. Am Produktgemisch ist **4** mit ca. 2% beteiligt. Ausserdem gelingt GC/MS-analytisch der Nachweis einer Verbindung der Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{Si}_3$, der die Formeln **9** oder **10** zugeordnet werden können. Sie lässt sich aus **6** durch Addition von LiBu^t und anschliessende Reaktion mit **1** erklären. Überraschend ist die Bildung der SiH-Verbindung **8**, die spektroskopisch und durch Vergleich mit einer authentischen Probe [8] gesichert ist. Sie dürfte das Endprodukt einer Reaktionsfolge aus LiCH_3 -Eliminierung aus **2**, Addition von LiH an die Silaethenstufe **7** und LiH-Abspaltung zum Olefin **8** sein. Als weitere Reaktionsprodukte werden in geringen Mengen ($< 1\%$) Me_3SiBu^t , $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**3a**) und $\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**12**) nachgewiesen; ausserdem enthält das Produktgemisch noch unumgesetzte Ausgangsverbindung **1**.

Die spektroskopische Charakterisierung der in reiner Form isolierten Reaktionsprodukte wird im spektroskopischen und Exp. Teil behandelt. Verbindung **6**



Schema 1

ist luft- und hydrolysebeständig und zeigt keinerlei Reaktion mit Alkoholen ROH ($R = \text{Me, Et}$). Dagegen reagiert die Olefingruppe spontan und exotherm mit H_2SO_4 , HCl oder Br_2 unter Addition an die Doppelbindung. Selbst unter drastischen Bedingungen ($100^\circ\text{C}/12\text{ h}$) ist **6** als Dienophil für [2 + 4]-Cycloadditionen (z.B. mit 2,3-Dimethylbutadien) nicht geeignet.

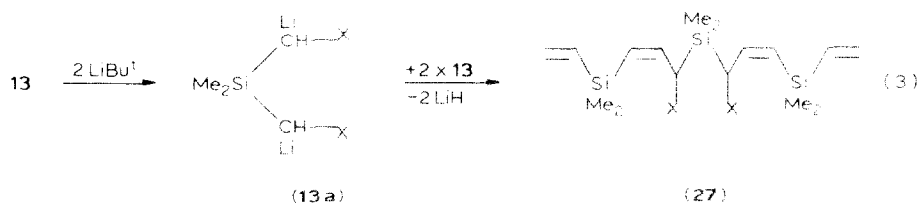
Umsetzung des $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (**13**) mit LiBu^t

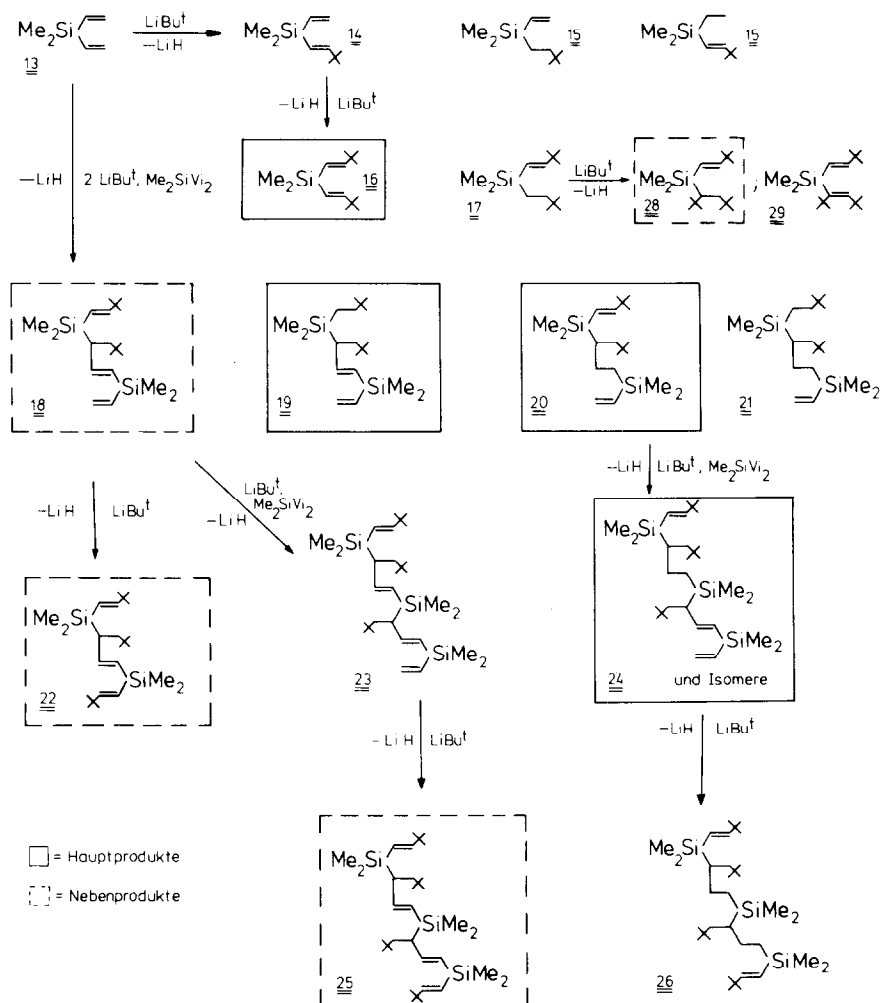
Die Umsetzungen von **13** mit LiBu^t in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen erfolgen bei 0°C und führen in n-Pentan zu intensiv orange-gelben Lösungen. Offensichtlich kommt es zur Bildung stabiler LiBu^t -Additionsprodukte, da eine Eliminierung von LiH praktisch nicht beobachtet wird. Entfernt man das Lösungsmittel durch Kondensation im Vakuum, so bleibt ein faseriger Feststoff zurück, der bei Behandlung mit polaren Verbindungen, z.B. H_2O und Me_3SiCl , heftig reagiert, ein Befund, der das Vorliegen lithiumorganischer Verbindungen bestätigt. Die GC/MS-analytische Untersuchung der Pentanlösung beweist die Entstehung komplizierter Produktgemische mit Verbindungen bis zur Molmasse 560. Figur 3 im Exp. Teil zeigt das Kapillarsäulenchromatogramm der Produktpalette aus **13** und 2LiBu^t . Bei den erforderlichen hohen Injektortemperaturen (275°C) des Gaschromatographen, ist mit Folgereaktionen der primären Additionsprodukte zu rechnen, wobei unter LiH -Eliminierung die Verbindungen des Schemas 2 resultieren. Dieses Verhalten wird durch eine destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches im Hochvakuum bestätigt, wobei alle GC/MS-analytisch registrierten Verbindungen als farblose, z.T. hochviskose Flüssigkeiten oder als sublimierbare weisse Feststoffe nachgewiesen und nach Möglichkeit isoliert wurden.

Die Produktpalette in Schema 2 lässt sich durch folgende Reaktionsschritte deuten:

- Addition von LiBu^t an die Vinylgruppen von **13**.
- Addition der so resultierenden Li-organischen Verbindungen an **13**.
- LiH -Eliminierung aus den Additionsverbindungen unter Bildung der olefinischen Baugruppen.
- Hydrierung olefinischer Gruppen zu gesättigten Ethylenbrücken.

Die Teilreaktionen (a) bis (c) sind plausibel und bedürfen keiner weiteren Erläuterung; dagegen ist der Weg zu den "hydrierten" Derivaten (z.B. **15**, **17**, **19–21**) derzeit noch nicht durchschaubar. Bemerkenswert und für die Deutung des Reaktionsgeschehens von besonderer Bedeutung ist der Befund, dass eine doppelte LiBu^t -Addition an **13** zu **13a** (Gl. 3) nicht erfolgt, da durch Umsetzung mit weiterem Dimethyldivinylsilan resultierende Produkte wie **27** nicht nachgewiesen wurden und auch bei der Reaktion des Rohproduktes mit H_2O oder Me_3SiCl keine aus **13a** ableitbaren Verbindungen entstehen.





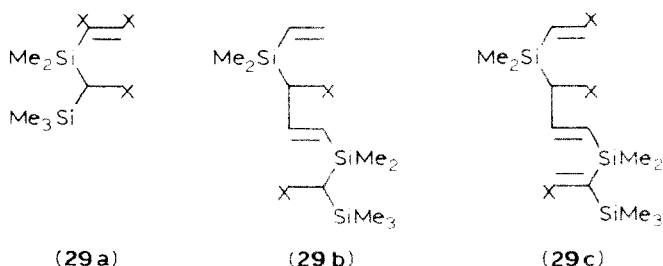
Schema 2

Besonders erwähnt sei auch die Bildung von **28** und **29**, die eine Addition von LiBu^t an die $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppierung von **16** mit anschließender LiH -Eliminierung (im Fall von **29**) voraussetzt. Sie ist insofern überraschend, als diese Reaktion am Beispiel von **3** nicht nachvollzogen werden konnte, und ist daher wohl den drastischen Bedingungen bei der Produktaufarbeitung zuzuschreiben.

Die in Schema 2 skizzierte Produktbildung ist nahezu unabhängig von der gewählten Stöchiometrie. Die Gaschromatogramme der Produktgemische aus **13** und 1LiBu^t bzw. **13** und 2LiBu^t unterscheiden sich nur hinsichtlich der Produktanteile.

Einen weiteren Hinweis auf die Existenz stabiler Li-Verbindungen erhält man aus der Behandlung des Rohproduktes aus **13** und LiBu^t mit Me_3SiCl in einer geschlossenen Reaktionsampulle. Die Reaktion erfolgt unter Abspaltung von LiX ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) und Entfärbung der Lösung erst bei Temperaturen von $50\text{--}70^\circ\text{C}$. Als Produkte

der LiH-Eliminierung lassen sich die Verbindungen **16–19**, **22**, **28** und **29** nachweisen. Substitution von Me_3Si gegen Li führt zu Derivaten des Typs **29a–c**:

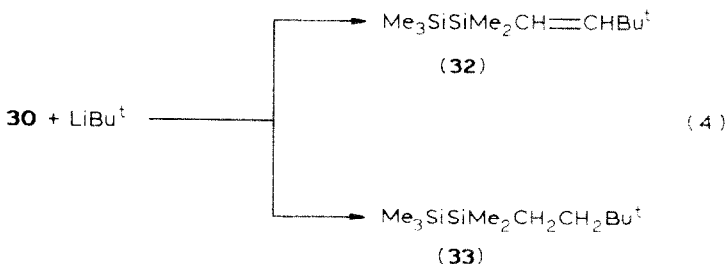


Die angegebenen Formeln stellen sinnvolle Folgeprodukte der lithiierten Vorstufen dar. In der Praxis werden in der Regel mehrere Isomere nachgewiesen. So ergeben sich für **29b** z.B. drei Isomere, deren massenspektroskopische Fragmentierungsmuster sich lediglich in den Intensitäten der einzelnen Fragmente unterscheiden. Eine Auftrennung dieser Verbindungen gelang wegen der Komplexität des Produktgemisches nicht, jedoch erfolgte eine zusätzliche Absicherung ihrer Identität durch Vergleich der Retentionszeiten im Gaschromatogramm mit denen der thermisch gebildeten Substanzen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Umsetzung von **13** mit LiBu^t zur Bildung stabiler Additionsverbindungen führt, die unter LiH-Abspaltung in entsprechend substituierte Ethenderivate übergehen und mit polaren Verbindungen wie Me_3SiX unter LiX-Eliminierung Substitutionsprodukte liefern.

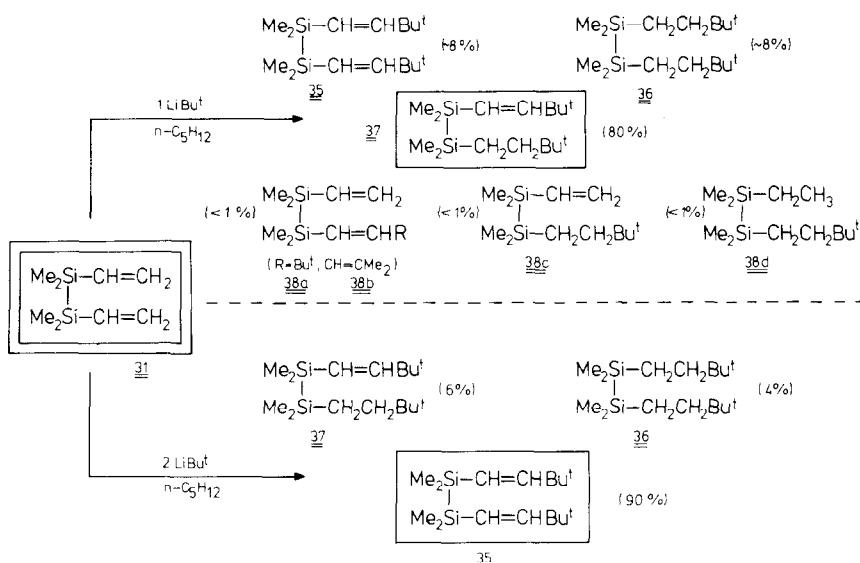
Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**30**) und $[\text{Me}_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Si}]_2$ (**31**) mit LiBu^t

Die Reaktion des Disilans **30** mit LiBu^t verläuft in n-Pentan als Lösungsmittel bei 20°C gemäss Gl. 4 wobei das Verhältnis der Reaktionsprodukte **32** und **33** praktisch 1/1 beträgt.



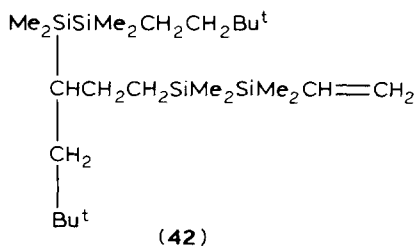
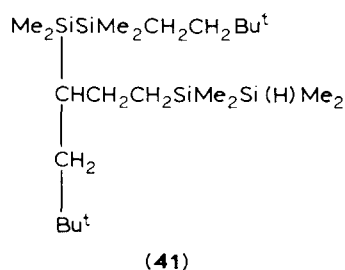
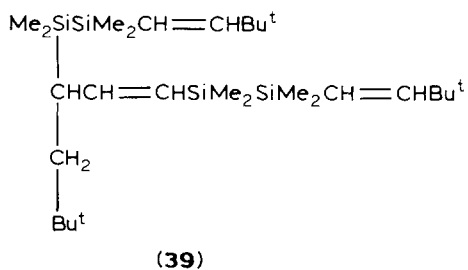
Daneben lassen sich GC/MS-analytisch noch geringe Mengen $\text{Me}_3\text{SiSiMe}(\text{H})\text{CH}=\text{CHBu}^t$ (**34**) nachweisen.

Bestätigt wird dieser Befund durch die Umsetzung des Disilans **31** mit LiBu^t im stöchiometrischen Verhältnis von 1/1 und 1/2. Dabei entstehen dunkelrot gefärbte Reaktionslösungen, die nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum hochviskos und ausserordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Die Eliminierung von LiH setzt nur zögernd ein, was seinen Grund in der Ausbildung stabiler LiBu^t -Additionsverbindungen hat. Die Zugabe von Chlorsilanen sowie Feuchtigkeits- oder

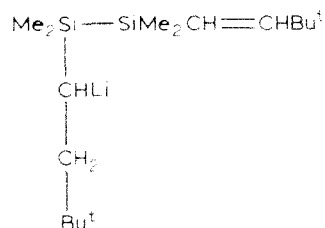


Schema 3

Luftkontakt führen zur sofortigen Entfärbung der Lösung und Zerstörung der Li-Verbindungen. Durch destillative Aufarbeitung im Vakuum erhält man die in Schema 3 wiedergegebenen Reaktionsprodukte. Die Ausbeuten beziehen sich auf eine bei 90 °C/10⁻² mbar isolierte, farblose, flüssige Fraktion; als Destillationsrückstand (maximale Sumpftemperatur: 140 °C) verbleibt ein hochviskoses rotes Li-haltiges Öl, das nach ¹H-NMR- und GC/MS-analytischen Untersuchungen die Verbindungen 39, drei isomere, einfach hydrierte Derivate (40) sowie als weitgehend gesättigte Verbindungen 41 und 42 enthält (Verhältnis 39 + 40/41 + 42 ~ 2/1).

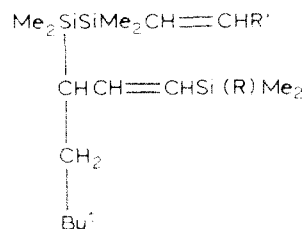


Als Zwischenstufe ist die relativ stabile Lithiumverbindung **43** zu postulieren.



Führt man die Reaktion von **31** mit 1LiBu^t in konzentrierter Lösung durch, so lassen sich durch destillative Aufarbeitung bei $90^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar lediglich einige Tropfen eines 1/1-Gemisches von **36** und **37** isolieren, während der rote Reaktionsrückstand nahezu fest ist.

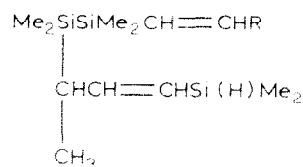
Diese Befunde finden eine weitere Stütze durch die Untersuchung des Li-haltigen Reaktionsrückstandes nach Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 200°C . Ausser den Verbindungen **38–40** fallen als weitere Hauptprodukte wieder **35** und **37** an. Die thermische Belastung führt ausserdem zu Isobutenylderivaten, zur Eliminierung von Isobuten aus entsprechenden CH_2Bu^t -Vorstufen und zur Spaltung von Si-Vi-Bindungen. Dies ist durch den GC/MS-analytischen Nachweis geringer Mengen der Verbindungen **36**, **38**, **39** sowie **44** bis **46** gesichert, unterstützt durch die ^1H -NMR-spektroskopische Identifizierung charakteristischer SiR-Gruppierungen ($\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$, HSiMe_2 usw.). Daneben liegen im Produktgemisch auch die einfach hydrierten Derivate von **44** bis **46** vor.



(**44a** ; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}=\text{CMe}_2$;

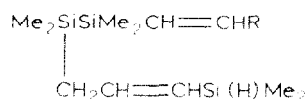
44b ; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Bu}^t$;

44c ; $\text{R} = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}' = \text{Bu}^t$)



(**45a** ; $\text{R} = \text{CH}=\text{CMe}_2$;

45b ; $\text{R} = \text{Bu}^t$)



(**46a** ; $\text{R} = \text{CH}=\text{CMe}_2$,

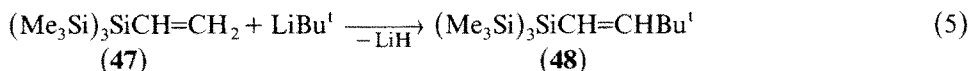
46b ; $\text{R} = \text{Bu}^t$)

Durch thermische Behandlung verliert das Li-haltige Reaktionsgemisch offenbar durch Abspaltung von LiH deutlich an Reaktivität; diese Eliminierung erklärt die Mehrzahl der genannten Produkte.

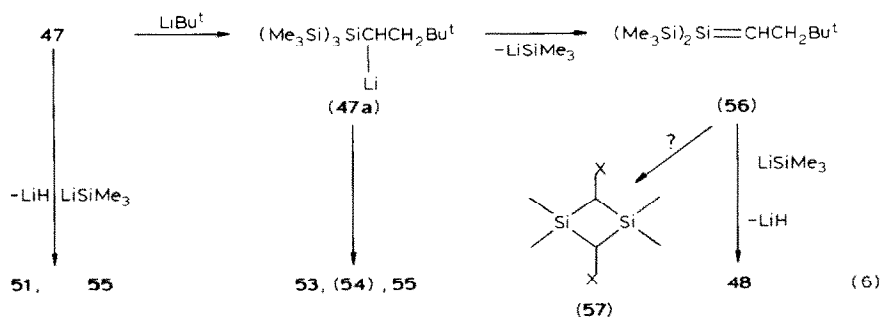
Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (**47**) mit LiBu^t

Die Reaktion von **47** mit äquimolaren Mengen LiBu^t führt in konzentrierter n-Pentanolösung (geschlossene Reaktionsampulle) schon bei Raumtemperatur unter Addition von LiBu^t und LiH-Eliminierung zur Bildung komplizierter Produktgemische, deren Aufarbeitung sich als ausserordentlich schwierig erweist. Das Kapillarsäulenchromatogramm (SE 30 CB, 50 m) zeigt eine Vielzahl von Verbindungen mit sehr ähnlichen Retentionszeiten, so dass die Charakterisierung hauptsächlich GC/MS-analytisch erfolgen muss. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels verbleibt ein öliges Rückstand, der durch Destillation im Vakuum in einzelne Gruppen von Verbindungen zerlegt wird, die auf charakteristische ^1H -NMR-Signale überprüft werden können.

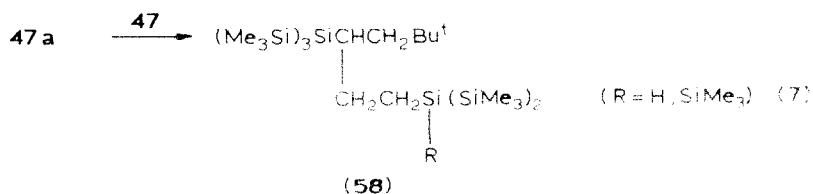
Das nach Gl. 5 erwartete Reaktionsprodukt **48** wird nur in geringer Menge gebildet, das Ethanderivat $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**49**) tritt in höheren Anteilen auf.



Eines der Hauptprodukte ist überraschenderweise $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ (**50**), das formal durch Ersatz der Vinylgruppe in **47** durch den Trimethylsilylrest gebildet wird. Auch die Abspaltung von LiSiMe_3 nach Gl. 6 aus der Vorstufe **47a** muss in Betracht gezogen werden, da sich ausser **50** noch die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}=\text{CHSiMe}_3$ (**51**), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (**52**) und die Isomeren $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**53**) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}(\text{Bu}^t)\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (**54**) (in Spuren) sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}(\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**55**) nachweisen lassen.



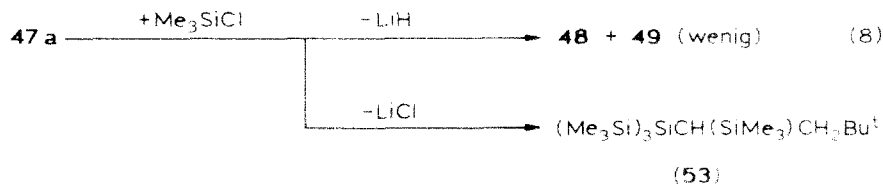
Das Silaethen **56** geht durch Addition von LiSiMe_3 und anschließende LiH-Abspaltung in **48** über, dagegen ist das entsprechende Disilacyclobutanderivat **57** in dem komplexen Feststoffgemisch nicht eindeutig nachzuweisen. Hochmolekulare Verbindungen entstehen nach Gl. 7 als intermolekulare Kopplungsprodukte durch Addition der Li-Verbindung **47a** an **47** und nachfolgende LiH-Eliminierung- bzw. Li/H-Austausch.



Die Umsetzung von **47** mit äquimolaren Mengen LiBu^t in hoher Verdünnung führt bei 0 bis 20°C nach Gl. 5 in ca. 50%iger Ausbeute zu **48**; **49** bildet sich nur in Spuren. Infolge von Si-Si- und/oder Si-C-Bindungsspaltung lassen sich GC/MS-analytisch ausserdem Produkte nachweisen, deren Massenspektren folgende Zusammensetzungen nahelegen: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeBu}^t$ (**59**), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (**60**), **50**, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**61**), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMeCH}_2\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**62**), $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$ (**63**) und **52**. Neben **48** finden sich in geringen Anteilen drei Isomere, für die aufgrund ihrer Fragmentierung im Massenspektrum die Formeln $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{Bu}^t)\text{-CH=CHSiMe}_3$ (**64**), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}(\text{CH=CMe}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (**65**) und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH=CMe}_2$ (**66**) infrage kommen.

Verschärft man die Reaktionsbedingungen und erhitzt **47** mit einem ca. 30–40%igen Überschuss LiBu^t in n-Pentan 48 h unter Rückfluss, so steigt die Ausbeute an **48** auf mehr als 90% an. Ausserdem scheidet sich neben LiH eine hochreaktive, in Pentan unlösliche, Si-haltige Lithiumverbindung aus, die sich bei Zutritt von Luft spontan entzündet. Diese kann durch Lösen in THF als graurote Lösung von der Hauptmenge LiH getrennt und untersucht werden. Das Massenspektrum der festen Lithiumverbindung ist bzgl. Intensität und Fragmentierung identisch mit dem von **48**. Gleiches gilt für die GC/MS-Analyse der THF-Lösung. Allerdings wird als Peak höchster Masse nicht wie bei **48** $m/e = 330$ registriert, sondern $m/e = 331$. Dieser Befund lässt sich durch Abspaltung von Li aus **47a** im Injektorteil des Massenspektrometers bzw. des Gaschromatographen erklären.

Setzt man die THF-Lösung von **47a** mit Me_3SiCl um, so erfolgt schon knapp unterhalb Raumtemperatur eine exotherme Reaktion, bei der sich die Lösung entfärbt und LiX ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) ausfällt. Me_3SiCl fördert zum einen die LiH -Abspaltung und wirkt zum anderen als elektrophiles Agens gegenüber der Li-Verbindung **47a**. Die in Gl. 8 formulierten Produkte **48**, **49** und **53** bestätigen dies.



Reaktionsschema 4 fasst die Ergebnisse der Umsetzung von **47** mit LiBu^t zusammen.

Diskussion der Ergebnisse

Trotz der Komplexität des Reaktionsgeschehens wird hier eine einheitliche Interpretation der experimentellen Befunde versucht. Kein Zweifel besteht zunächst über die Primärprodukte der Umsetzungen der Vinylsilane mit *t*-Butyllithium:


$$\begin{array}{c}
 \text{R}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 \updownarrow \\
 \text{R}_3\text{Si}^{\ominus}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\oplus}
 \end{array}
 + \text{LiBu}^t \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{R}_3\text{SiCH}-\text{CH}_2\text{Bu}^t \\
 | \\
 \text{Li}
 \end{array}
 \quad (9)$$

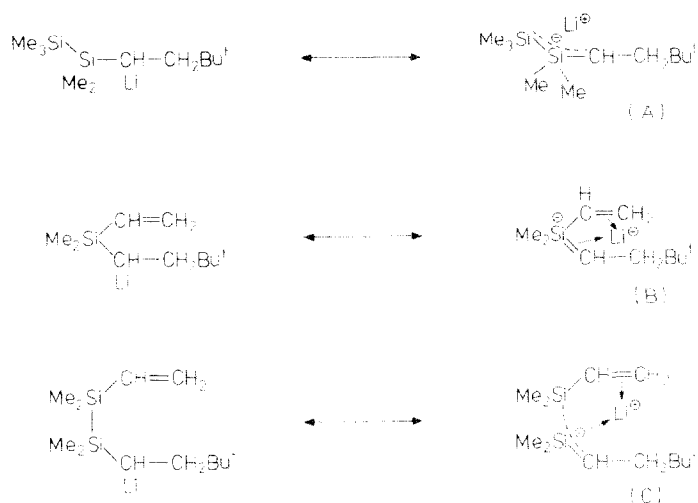
(a) aus unterschiedlichen und verschieden starken Stabilisierungseffekten für die Primärprodukte.

(b) aus Konkurrenzreaktionen, insbesondere bei erhöhter Temperatur, z.B. Substituentenaustausch.

In Schema 5 ist formelmässig dargestellt, welche Delokalisations- und Koordinationsmechanismen die unterschiedliche Stabilisierung der α -Lithioalkylsilane erklären können.

Am ungünstigsten liegen die Verhältnisse beim Me_3SiVi (**1**), bei dessen LiBu^t -Addukt die Methylsubstituenten durch ihren + *I*-Effekt die Delokalisation der negativen Ladung auf das Si-Atom behindern, so dass als bevorzugte Folgereaktion die LiH-Eliminierung unter Bildung von **3** beobachtet wird.

Mit zunehmender Zahl der Me_3Si - oder Vinylsubstituenten bei den Ausgangsverbindungen **13**, **30**, **31** und **47** ergeben sich unter Oktetaufweitung am Silicium [(*p-d*)- π -Wechselwirkung] Möglichkeiten zur Delokalisation der negativen Ladung, gegebenenfalls unterstützt und verstärkt durch koordinative Bindungen an das Kation Li^+ . So lässt sich für die LiBu^t -Additionsverbindung des Vinylpentamethyldisilans **30** das π -allylähnliche Anion (**A**), für das Derivat des Me_2SiVi_2 (**13**) das Vinylsilaylid-System (**B**) formulieren. Im Fall des Divinyltetramethyldisilans **31** kommen diese beiden Stabilisierungsmomente im 1:1-Addukt mit LiBu^t zusammen; dies wird in Formel (**C**) zum Ausdruck gebracht. Auf solche Delokalisationseffekte weist u.a. auch die rote Lösungsfarbe der Primärprodukte hin. Im Fall des



Schema 5

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (**47**) fällt aus der Pentanlösung sogar eine farblose, kristalline Lithiumverbindung aus. Wegen des besonderen Interesses, das Organolithiumverbindungen in den letzten Jahren aus theoretischer wie praktischer Sicht finden, ist die Isolierung von Einkristallen für eine Röntgenbeugungsuntersuchung geplant.

Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

NMR-Spektren

^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Substanzgemischen unbekannter Zusammensetzung können nur in sehr günstigen Fällen zur Identifizierung von Komponenten dienen, erlauben bei den hier beschriebenen Untersuchungen allerdings den Nachweis charakteristischer Gruppierungen, z.B. SiH , $\text{CH}=\text{CH}$, CBu^t oder SiBu^t . Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse betreffen aus den Reaktionsgemischen isolierte Verbindungen, bei denen durch Messung der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren eine eindeutige Identifizierung möglich war. Die Daten einiger typischer Produkte sind im Exp. Teil wiedergegeben. Aus der Vielzahl der Spektren lassen sich folgende Trends ableiten.

1. Reaktionsprodukte des allg. Typs $\text{R}_3\text{SiC}_A\text{H}_A=\text{C}_B\text{H}_B\text{Bu}^t$ zeigen im Protonenresonanzspektrum für die $\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppierung typische AB-Spektren mit Kopplungskonstanten J_{AB} 19–20 Hz, die für *trans*-Isomere charakteristisch sind. Stehen die Olefinprotonen in Nachbarschaft zu einer CH -Bindung wie z.B. in **6**, kommt es zu einer zusätzlichen Kopplung $J(\text{H}_B\text{CH})$ von ca. 8 Hz, sind sie benachbart zu SiH wie z.B. in **8**, so zeigt das Teilspektrum von H_A Dublettaufspaltung durch Kopplung mit SiH ($J(\text{H}_A\text{SiH})$ 2,5 Hz). Die CBu^t -Resonanzen liegen im Vergleich zu denen der Me_2Si - bzw. Me_3Si -Gruppierungen erwartungsgemäss bei tieferem Feld.

2. Die $\delta(\text{C})$ -Werte der C_A -Kerne sind gegenüber denen von C_B zu höherem Feld verschoben, die Differenz $\delta(\text{C}_A) - \delta(\text{C}_B)$ beträgt zwischen 30–47 ppm. Vergleicht

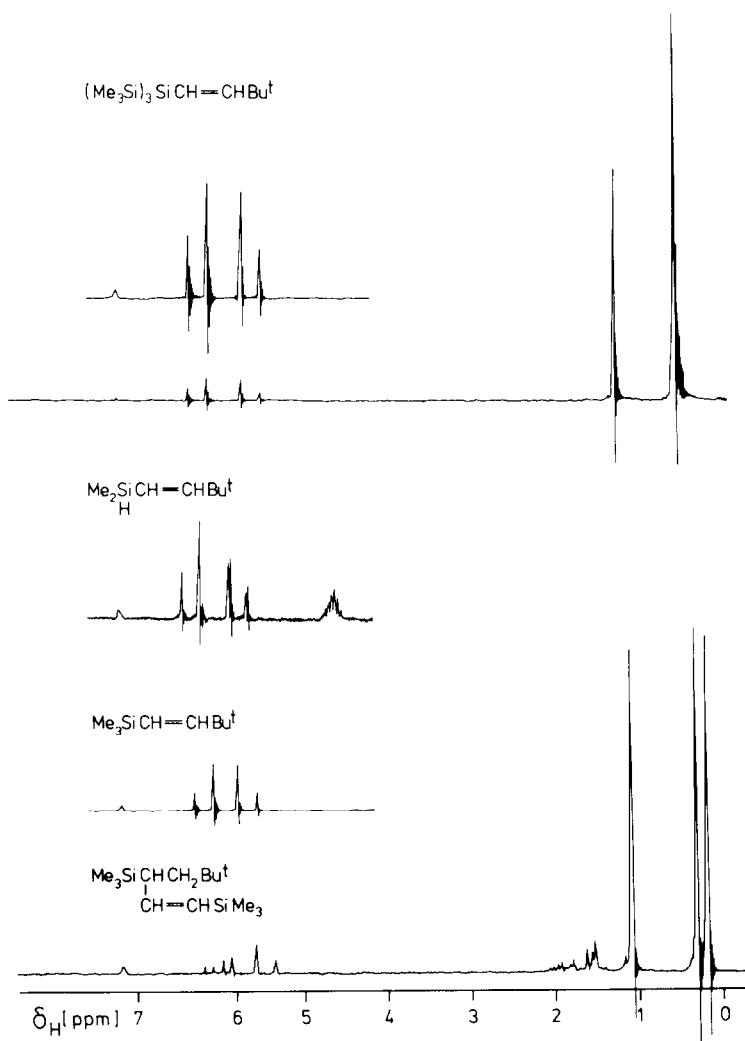


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektren von **6** und **48** sowie die AB-Teilspektren von **3** und **8**.

man die ^{13}C -Werte der Bu^t -Gruppen mit denen der Me_2Si - bzw. Me_3Si -Reste, so gilt der gleiche Trend wie er für die Protonenspektren angegeben wurde.

3. Die $\delta(\text{Si})$ -Werte für $\text{R}_3\text{SiCH}=\text{CHBu}^t$ bewegen sich in einem Bereich von -7 ppm in Verbindung **3** bis -87 ppm in **48**. Die starke Tieffeldverschiebung von **48** überrascht zunächst, steht aber in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten für andere Tris(trimethylsilyl)verbindungen [9].

Figur 1 zeigt die ^1H -NMR-Spektren von **6** und **48** sowie die AB-Teilspektren von **3** und **8**.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der aus den Produktgemischen isolierten Verbindungen wurden an Flüssigkeitsfilmen kapillarer Schichtdicke registriert, während die Spektren der

(Fortsetzung s. S. 74)

Tabelle I

Massenspektren der Reaktionsprodukte, m/e (Intensität in %)

Verbindung	M^+ (I (%))	Basis (100%)	m/e (I (%))	Charakteristische Fragmenten		
1	100 (9)	85	59 (98),	43 (20),	73 (14),	45 (14)
3	156 (12)	73	141 (88),	59 (66),	85 (27),	45 (26)
3a	158 (2)	73	59 (17),	45 (10),	143 (8),	57 (6)
4	256 (4)	73	111 (68),	168 (18),	59 (9),	199 (4),
5	256 (3)	73	111 (62),	168 (12),	59 (10),	199 (5)
6	256 (20)	73	111 (80),	168 (34),	241 (8),	153 (7)
8	142 (14)	59	100 (62),	85 (60),	82 (28),	99 (25),
9/10	356 (2)	73	98 (22),	111 (20),	123 (6),	137 (5)
12	258 (1)	73	113 (33),	201 (10),	85 (8),	169 (4)
13	112 (43)	97	41 (22),	69 (16),	43 (12),	58 (11)
14	168 (4)	73	59 (82),	141 (61),	153 (19),	99 (12)
15	170 (3)	73	59 (95),	141 (71),	87 (42),	57 (41),
16	224 (2)	73	59 (48),	167 (38),	209 (29),	99 (22)
17	226 (1)	141	73 (42),	99 (36),	85 (18),	127 (16),
18	336 (36)	73	279 (72),	59 (62),	85 (48),	181 (30),
19	338 (8)	141	73 (55),	99 (37),	85 (22),	57 (18),
20	338 (3)	141	73 (80),	59 (56),	57 (35),	85 (30),
21	340 (3)	73	59 (65),	143 (63),	99 (22),	125 (22),
22	392 (2)	141	179 (82),	73 (62),	59 (40),	99 (36),
23	504 (<1)	73	141 (63),	309 (49),	57 (38),	99 (38),
24	506 (—)	73	236 (69),	141 (55),	179 (45),	255 (42),
25	560 (—)	73	133 (96),	141 (86),	59 (60),	99 (48),
26	562 (—)	73	133 (92),	141 (78),	59 (77),	99 (42),
28	282 (15)	73	225 (98),	99 (83),	85 (75),	111 (37),
29	280 (6)	73	59 (56),	85 (42),	223 (37),	59 (72),
29a	354 (16)	131	73 (64),	297 (48),	149 (22),	57 (22),
29b	410 (8)	213	131 (60),	73 (42),	59 (28),	155 (18),
29c	464 (—)	213	131 (76),	73 (54),	59 (18),	99 (10),
30	158 (12)	73	59 (78),	143 (56),	113 (25),	179 (26),
31	170 (18)	73	59 (64),	85 (48),	85 (26),	43 (21),
32	214 (23)	73	141 (87),	99 (45),	143 (25),	70 (14)
33	216 (9)	73	59 (52),	143 (40),	85 (19),	199 (12),
					117 (22),	201 (5)
						157 (8)
						159 (<1)
						254 (4),
						197 (15)
						254 (18),
						197 (16)
						283 (8),
						308 (2),
						209 (11)
						447 (1),
						422 (17),
						295 (10)
						183 (30)
						109 (20)
						281 (4),
						163 (6)
						353 (13),
						449 (3)

34	200 (6)	73	59 (55),	127 (42),	143 (37),	128 (24),	185 (7),	199 (3)	
35	282 (12)	73	209 (82),	59 (53),	141 (41),	99 (36),	225 (28),	267 (8),	199 (2)
36	286 (12)	73	143 (62),	117 (46),	59 (38),	201 (9),	131 (8),	271 (1),	187 (4)
37	284 (24)	73	127 (88),	59 (56),	211 (40),	141 (39),	99 (30),	269 (4),	199 (20),
38a	226 (1)	141	73 (44),	59 (36),	99 (31),	85 (21),	127 (16),	211 (3),	169 (2)
38b	224 (6)	73	167 (57),	209 (48),	59 (44),	57 (42),	139 (26),	154 (9),	125 (19)
38c	228 (28)	73	59 (62),	141 (56),	99 (55),	155 (44),	87 (24),	171 (10)	
38d	230 (16)	73	59 (56),	143 (50),	117 (38),	87 (20),	131 (16),	215 (2),	201 (2)
39	508 (—)	73	199 (64),	141 (26),	59 (25),	129 (24),	237 (19),	493 (1),	451 (1),
40	510 (—)	199	73 (84),	141 (48),	214 (40),	311 (34),	59 (28),	495 (1),	367 (14)
41	430 (2)	199	73 (99),	141 (47),	214 (46),	311 (35),	59 (26),	429 (4),	367 (11)
42	456 (—)	73	117 (80),	311 (60),	141 (38),	59 (34),	199 (31),	429 (3),	415 (<1)
44a	366 (2)	57	73 (29),	59 (12),	293 (11),	141 (7),	153 (6),	309 (2),	341 (5)
44b	368 (20),	73	227 (75),	295 (72),	117 (71),	131 (62),	57 (52),	353 (4),	225 (5)
44c	394 (<1)	73	141 (54),	59 (40),	199 (37),	207 (21),	99 (18),	379 (4),	311 (18)
45a	310 (2)	73	199 (82),	59 (41),	129 (32),	57 (31),	125 (24),	295 (1),	310 (12),
45b	312 (4)	201	73 (90),	141 (61),	127 (52),	59 (49),	57 (42),	255 (15)	253 (6)
46a	296 (18)	73	59 (67),	141 (60),	57 (42),	117 (34),	99 (31),	295 (8),	281 (3),
46b	298 (<1)	73	59 (54),	99 (45),	57 (44),	141 (39),	199 (30),	283 (6),	240 (21)
47	274 (10)	73	174 (35),	59 (23),	129 (16),	185 (14),	159 (12),	259 (7),	281 (10)
48	330 (13)	73	174 (64),	59 (16),	131 (13),	129 (13),	141 (12),	315 (3),	201 (10)
49	332 (34)	175	73 (64),	160 (41),	259 (30),	233 (16),	131 (15),	317 (5),	273 (2),
50	320 (32)	232	73 (80),	158 (26),	173 (25),	305 (20),	131 (12),	263 (<1)	275 (3),
51	346 (<1)	73	131 (19),	141 (17),	145 (16),	117 (14),	199 (13),	331 (<1),	263 (<1),
52	348 (18)	73	275 (52),	187 (40),	175 (38),	173 (22),	201 (21),	333 (2),	273 (8),
53	404 (2)	73	247 (43),	259 (42),	347 (33),	173 (32),	131 (19),	331 (2),	251 (6),
54	404 (8)	73	221 (84),	205 (63),	304 (20),	131 (18),	59 (15),	331 (5),	317 (4),
55	390 (<1)	147	73 (13),	131 (11),	233 (9),	247 (4),	317 (3),	375 (1),	305 (4)
58	534 (<1)	73	329 (20),	131 (17),	403 (14),	255 (14),	241 (11),	477 (5)	291 (1)
59	246 (8)	73	158 (48),	85 (27),	131 (24),	157 (14),	231 (12),	172 (3),	333 (2),
60	248 (18)	73	160 (48),	174 (47),	159 (41),	45 (28),	59 (20),	233 (14),	143 (11)
61	260 (<1)	73	129 (47),	186 (46),	59 (22),	117 (21),	100 (18),	245 (10),	129 (18)
62	274 (14)	57	73 (63),	174 (46),	185 (17),	59 (14),	159 (13),	203 (10),	158 (16)
63	320 (2)	73	171 (56),	116 (38),	247 (27),	231 (26),	117 (25),	305 (10),	201 (12)
64	330 (6)	73	189 (45),	174 (30),	175 (24),	59 (22),	257 (273),	273 (14)	304 (5)
65	330 (4)	73	174 (33),	175 (32),	275 (30),	59 (16),	131 (15),	201 (13)	233 (12),
66	330 (3)	73	157 (36),	116 (30),	117 (23),	59 (21),	143 (18),	275 (14),	174 (16)

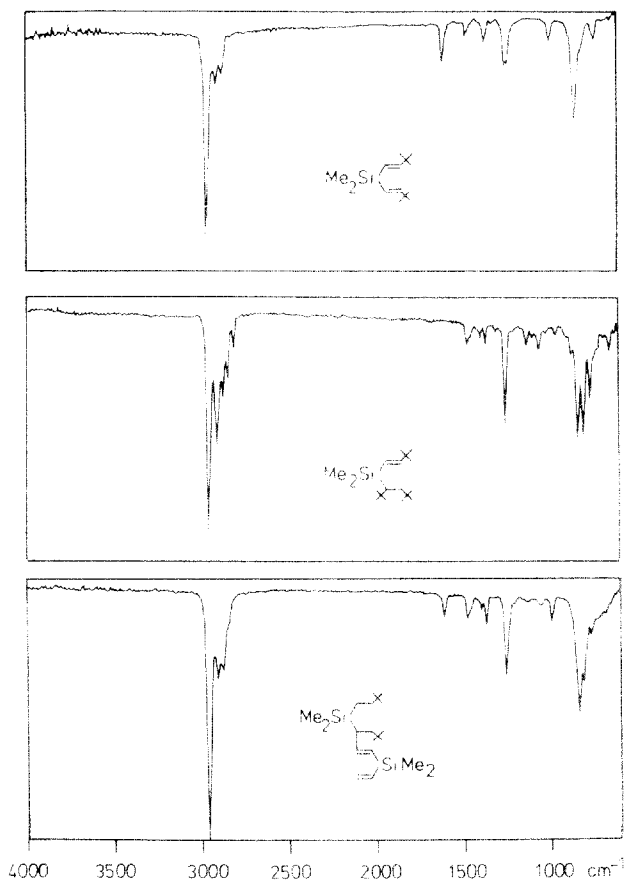


Fig. 2. Gas-IR-Spektren der Verbindungen **16**, **28** und **19**.

Komponenten kaum trennbarer Substanzgemische mit Hilfe der GC/IR-Kombination als Gasspektren aufgenommen wurden. Die Daten werden für einige Verbindungen im Exp. Teil angegeben.

In Fig. 2 sind die Gas-IR-Spektren der Produkte **16**, **28** und **19** dargestellt.

Massenspektren

Die Registrierung der Massenspektren diente der Identifizierung der Reaktionsprodukte. In Tab. 1 sind die Molekülpeaks M^+ , die Basispeaks und jeweils 5 weitere Peaks in der Reihenfolge abnehmender Intensität sowie evtl. zusätzliche charakteristische Fragmentationen zusammengefasst.

Experimentelles

Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit lithiumorganischer Verbindungen und vieler Reaktionsprodukte wurden alle Umsetzungen in trockenen Lösungsmitteln (vorwiegend n-Pentan) und unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre durchgeführt.

Für Routine-NMR-Spektren stand ein Bruker-Modell WP 80 CW zur Verfügung, die Heterokernspektren wurden mit einem Fourier-Transform-Spektrometer WH 90 bzw. einem Hochfeldgerät WM 300 der gleichen Firma registriert. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich für ^1H - bzw. ^{13}C -Messungen auf C_6D_6 als internen Standard ($\delta(^1\text{H})$ 7.27, $\delta(^{13}\text{C})$ 128 ppm); für ^{29}Si -Untersuchungen kam TMS als externer Standard zur Anwendung.

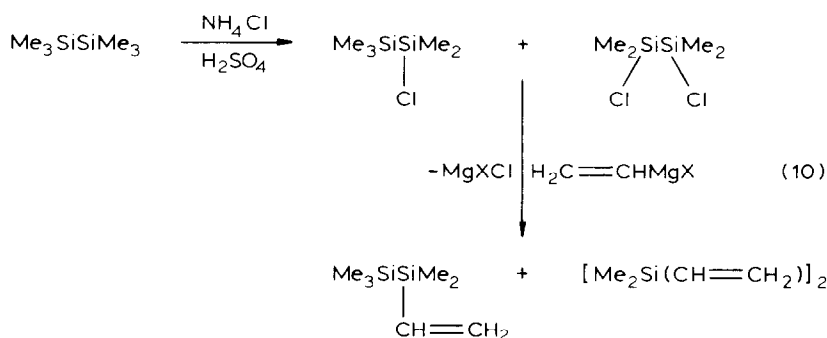
Die IR-spektroskopischen Messungen erfolgten wahlweise mit einem Gitterspektrophotometer 683 der Firma Perkin-Elmer an Flüssigkeitsfilmen kapillarer Schichtdicke zwischen KBr-Fenstern oder mit dem Bruker IFS 113 V-Gerät, gekoppelt mit dem GC-Modell 8APF der Firma Shimadzu mit Kapillarzusatz CLH 800. Zur Trennung dienten Kapillarsäulen FS SE 30, CB, $\varnothing$ 0.25 mm, 50 m, der Firma Machery-Nagel.

Die Massenspektren wurden entweder mit einem Varian-MAT-Spektrometer CH5 oder bei Substanzgemischen mit dem Spektrometer CH7A der gleichen Firma, gekoppelt mit einem Kapillarsäulen-Gaschromatographen der Firma Varian MAT registriert. Aufnahmebedingungen: Elektronenstossionisation, Elektronenstrom 300 μA , Ionenbeschleunigungsspannung 3 kV, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 250 °C. Die Substanzgemische wurden auf einer 50 m langen Kapillarsäule FS OV 101, $\varnothing$ innen 0.35 mm, aufgetrennt. Die Injektortemperatur des Gaschromatographen betrug dabei 275 °C.

Ausgangsverbindungen

LiBu^t (15%ige Lösung in n-Pentan), Me_3SiCl und Me_2SiCl_2 sind im Handel erhältlich.

$\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (**1**) und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (**13**) wurden aus den entsprechenden Chlorsilanen mit Vinylgrignardreagenz nach Literaturvorschrift [10] dargestellt; die beiden Disilane $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**30**) und $[\text{Me}_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Si}]_2$ (**31**) sind nach Gl. 10 aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2$ [11] zugänglich [12]:



Umsetzungen der Vinylsilane mit LiBu^t

Die Umsetzungen der Vinylsilane mit LiBu^t erfolgen wahlweise nach zwei verschiedenen Methoden, wobei die verwendeten Apparaturen den gewünschten Reaktionsbedingungen angepasst werden: Reaktionen in konzentrierter Lösung werden in Glasampullen, Umsetzungen in stark verdünnter Lösung in Dreihalskol-

ben durchgeführt. Am Beispiel der Umsetzung von **1** mit LiBu^1 werden beide Verfahren beschrieben; die weiteren Umsetzungen werden knapp zusammengefasst.

1. Umsetzung von **1** mit LiBu^1 in einer Glasampulle (Methode A)

In eine evakuierte, ausgeheizte und mit trockenem Stickstoff gefüllte Ampulle werden 50 mmol LiBu^1 in ca. 30 ml n-Pentan vorgelegt. Unter Kühlung auf -196°C wird das Gefäß evakuiert und dann die äquimolare Menge **1** (4 g, 50 mmol) aufkondensiert. Man schmilzt die Ampulle unter Vakuum ab und lässt die Mischung durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur kommen. Dabei setzt die Reaktion unter gelinder Selbsterwärmung und Abscheidung von LiH ein. Nachdem die Umsetzung beendet ist, öffnet man die Ampulle und trennt mit einer Schutzgasfritte Feststoff und Lösung voneinander. Durch Kondensation oder Destillation unter reduziertem Druck wird das Reaktionsgemisch fraktioniert. Die isolierten Produkte werden anschliessend gaschromatographisch und spektroskopisch untersucht; schwer trennbare Substanzgemische werden in n-Pentanolösung der GC/MS- bzw. GC/IR-Messung zugeführt und charakterisiert. Als Hauptprodukt lässt sich neben geringen Mengen $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ und Me_3CH *trans*-**6** (5.1 g = 80% d. Th. bezogen auf eingesetztes LiBu^1) als farblose Flüssigkeit (Siedepunkt $40^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar) rein isolieren. Als weitere Produkte konnten **3** (ca. 10%) und wenig Me_3SiBu^1 (^1H -NMR (ppm): $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0.045 (1); $\delta(\text{Bu}^1)$ 0.95 (1)), **4** oder **5** und **9** oder **10** nachgewiesen werden. Die Verbindungen **4** bzw. **5** sind gaschromatographisch auf einer Kapillarsäule OV 101 von **6** trennbar und lassen sich GC/MS-analytisch charakterisieren, jedoch durch Kondensation oder Destillation im HV nicht rein isolieren.

2. Umsetzung von **1** mit LiBu^1 in hoher Verdünnung (Methode B)

In einem 500 ml Dreihalskolben, bestückt mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührer, werden unter N_2 100 mmol **1** (10 g) in 300 ml n-Pentan als Lösungsmittel vorgelegt. Unter Eiskühlung tropft man 100 mmol LiBu^1 in 70 ml n-Pentan langsam zu, wobei die LiH -Eliminierung einsetzt. Nach Zugabe des LiBu^1 erwärmt man auf Raumtemperatur und rührt weitere 4 h zur Vervollständigung der Reaktion. Über eine Schutzgasfritte werden Feststoff und farblose Lösung voneinander getrennt. Tieftemperaturkondensation im HV liefert neben geringen Mengen an **8** reines **3** in ca. 80%iger Ausbeute (12.5 g; 80 mmol). Die Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert. Dabei werden die aus den NMR-Daten erhaltenen chemischen Verschiebungen δ in ppm angegeben, die IR-Absorptionen in cm^{-1} . Zur Bandenbeschreibung werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

3 (NMR): ^1H : $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.15 (1); $\delta(\text{Bu}^1)$ 1.07 (1); $\delta(\text{H}_\text{A})$ 5.6, $\delta(\text{H}_\text{B})$ 6.09 (AB), J_{AB} 19.5 Hz; ^{29}Si -7.01; ^{13}C : $\delta(=\text{CHBu}^1)$ 157.35; $\delta(=\text{CHSi})$ 123.10; $\delta(\text{CMe}_3)$ 36.93; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 31.19; $\delta((\text{CH}_3)_3\text{Si})$ 2.02.

IR (flüssig): 2970vs, 2900vs, 2870vs, 1615s, 1480s, 1465s, 1365s, 1250vs, 995s, 870vs, 840vs, 745s, 730s, 695m, 620m, 490w, 440w.

6 (NMR): ^1H : $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.21 (1), 0.11 (1); $\delta(\text{Bu}^1)$ 1.02 (1); $\delta(\text{CH})$ 1.93 (M); $\delta(\text{CH}_2)$ 1.59 (M); $\delta(\text{H}_\text{A})$ 5.55, $\delta(\text{H}_\text{B})$ 6.05 (AB), J_{AB} 18.4, $J(=\text{CH}-\text{CH})$ 8 Hz; ^{13}C : $\delta(=\text{CHCH})$ 151.98; $\delta(=\text{CHSi})$ 125.27; $\delta(\text{CMe}_3)$ 32.79; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 30.12; $\delta(\text{SiMe}_3)$ -3.28, -0.88; $\delta(\text{CH})$ 35.45; $\delta(\text{CH}_2)$ 42.67.

IR (flüssig): 2956vs, 2896s, 2856m, 1604s, 1486w, 1476w, 1397w, 1370m, 1264m.

1254vs, 1112w, 1082w, 1047w, 1022w, 997m, 872vs, 842vs, 742w, 732m, 692m, 622w, 617w, 512w.

8 (*NMR*): ^1H : $\delta(\text{SiMe}_2)$ 0.23 (2), $J(\text{HSiMe})$ 3.75 Hz; $\delta(\text{Bu}^1)$ 1.08 (1); $\delta(\text{SiH})$ 4.4 (7), $J(\text{HSiMe})$ 3.75, $J(\text{HSiCH})$ 2.5 Hz; $\delta(\text{H}_\text{A})$ 5.69, $\delta(\text{H}_\text{B})$ 6.30 (AB), $J(\text{H}_\text{A}\text{SiH})$ 2.5, J_AB 19.4 Hz; ^{29}Si : -22.72 (2), $J(\text{SiH})$ 183.71 Hz; ^{13}C : $\delta(=\text{CHBu}^1)$ 159.65; $\delta(=\text{CHSi}(\text{H}))$ 120.14; $\delta(\text{CMe}_3)$ 35.54; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 29.22; $\delta(\text{HSi}(\text{CH}_3)_2)$ -3.6 .

3. Umsetzung von **13** mit LiBu^1 nach Methode B

6 g **13** (53.6 mmol) werden bei 0°C mit LiBu^1 im molaren Verhältnis von 1/1 bzw. 1/2 umgesetzt und nach Erwärmung auf Raumtemperatur 24 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei färbt sich die Lösung intensiv gelb. LiH -Abscheidung wird jedoch nicht beobachtet. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt auf zwei Wegen:

(a) Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Dabei bleibt ein faseriger gelber Feststoff zurück, aus dessen Lösung durch Thermolyse im Injektorteil des Gaschromatographen die gleichen Produkte resultieren wie bei der Kurzwegdestillation des Rückstandes bei 10^{-2} mbar.

Es werden folgende Fraktionen isoliert:

$30\text{--}50^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar: Verbindungen **14–17** als farblose Flüssigkeiten; **16** wird als reine Substanz isoliert.

16 (*NMR*): ^1H : $\delta(\text{SiMe}_2)$ 0.38 (1); $\delta(\text{Bu}^1)$ 1.00; $\delta(\text{H}_\text{A})$ 5.86, $\delta(\text{H}_\text{B})$ 6.35 (AB), J_AB 19.2 Hz; ^{29}Si : -33.65 ; zum Vergleich **13**: -17.42 ; ^{13}C : $\delta(=\text{CHBu}^1)$ 158.03; $\delta(=\text{CHSiMe}_2)$ 121.63; $\delta(\text{CMe}_3)$ 35.40; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 29.41; $\delta(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ 3.61;

IR (Gas, 10 intensivste Absorptionen): 2962vs, 2360m, 2337m, 1608m, 1481w, 1365w, 1254m, 995w, 849s, 741w.

17 *IR* (Gas): 2962vs, 1608w, 1477w, 1369w, 1254m, 891w, 841m, 671w, 640w.

$64^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar: Hauptfraktion; isoliert werden ca. 4 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit, die die Verbindungen **16–22** sowie **28** und **29** enthält. In reiner Form werden **19** und **28** gewonnen.

19 ($^1\text{H-NMR}$): $\delta(\text{SiMe}_2)$ 0.12 (1) und 0.27 (1); $\delta(\text{Bu}^1)$ 1.10 (1) und 1.12 (1); $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CHCH}_2)$ 1.3–1.5 (M); $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 6.17 (M); $\delta(\text{H}_\text{A})$ 5.72, $\delta(\text{H}_\text{B})$ 6.22 (AB), J_AB 20.3, $J(=\text{CH}-\text{CH})$ 7 Hz;

28 ($^1\text{H-NMR}$): $\delta(\text{SiMe}_2)$ 0.2 (1); $\delta(\text{Bu}^1)$ 1.01 (1), 1.02 (1), 1.04 (1); $\delta(\text{H}_\text{A})$ 5.79, $\delta(\text{H}_\text{B})$ 6.28 (AB), J_AB 20 Hz; $\delta(\text{CHCH}_2)$ 1.4 (M);

IR (Gas, 10 intensivste Absorptionen): **18**: 2958vs, 1589m, 1473m, 1365m, 1254s, 984m, 837vs, 791m, 764m, 721w.

19: 2958vs, 2908s, 1608w, 1477m, 1396w, 1365m, 1254s, 991m, 837s, 768m.

22: 2962vs, 2364m, 1597m, 1477w, 1365w, 1254m, 991w, 845s, 737w, 629w.

22a: (einfach hydriertes Derivat von **22**): 2962vs, 2357m, 2330m, 1608w, 1473w, 1365w, 1254m, 833s, 795w, 606w.

28: 2958vs, 2908s, 2873m, 2812m, 1608w, 1254s, 1061w, 837s, 806s, 768m, 656w.

$100^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar: Gemisch aus viskoser Flüssigkeit und kristallinem Feststoff; es besteht hauptsächlich aus den Verbindungen **19** und **22** neben kleineren Anteilen **28**, **18**, ein einfach hydriertes Derivat von **22** und **20**. Daraus wird **22** rein isoliert.

22 ($^1\text{H-NMR}$): $\delta(\text{SiMe}_2)$ 0.22 (1), 0.26 (1); $\delta(\text{Bu}^1)$ 0.99 (1), 1.05 (1), 1.13 (1); $\delta(\text{CHCH}_2)$ 1.37 (M); $\delta(\text{H}_\text{A})$ 5.79, $\delta(\text{H}_\text{B})$ 6.25 (AB), J_AB 18.8 Hz.

$100\text{--}150^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar: In dieser Fraktion befinden sich vorwiegend die Verbindungen **18** bis **24**, wobei sich mit steigendem Siedepunkt die höher molekularen Verbindungen anreichern. Bei Temperaturen oberhalb $150^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sub-

limiert ein farbloser Feststoff, der in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Es handelt sich hierbei um **24** oder eine dazu isomere Verbindung.

24 ($^1\text{H-NMR}$): $\delta(\text{SiMe}_2)$ 0.25 (1), 0.30 (1), 0.35 (1); $\delta(\text{Bu}^1)$ 1.10 (1), 1.18 (1), 1.42 (1); $\delta(\text{H}_{\text{A}_1})$ 5.80, $\delta(\text{H}_{\text{B}_1})$ 6.29 (AB), $J_{\text{A}_1\text{B}_1}$ 19 Hz; $\delta(\text{H}_{\text{A}_2})$ 5.7, $\delta(\text{H}_{\text{B}_2})$ 6.19, $J_{\text{A}_2\text{B}_2}$ 19 Hz; $\delta(\text{SiCH=CH}_2)$ 6.2 (M); $\delta(\text{CHCH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2)$ 2.27–1.55 (M);

Im braunroten festen Destillationsrückstand lassen sich massenspektroskopisch Verbindungen erfassen, denen nach Molekulation M^+ und Fragmentierung die Formeln **25** und **26** zugeordnet werden können.

(b) Die gelbe Reaktionslösung wird unter Argon in eine Glasampulle eingefüllt, eingefroren und evakuiert. Dann wird Me_3SiCl im Überschuss aufkondensiert und abgeschmolzen. Beim Erwärmen auf 50–70°C entfärbt sich die Lösung unter Ausfällung von LiX ($\text{X} = \text{H, Cl}$). Mit Hilfe einer Schutzgasfritte werden Lösung und Feststoff voneinander getrennt. Durch Kondensation im HV werden aus dem Filtrat n-Pentan und Me_3SiCl entfernt. Der hochviskose, farblose Kondensationsrückstand wird anschliessend im Vakuum destilliert bzw. der GC/MS-analytischen Untersuchung zugeführt. Dabei lassen sich alle unter (a) genannten Verbindungen nachweisen. Me_3Si -substituierte Derivate aus α -Lithio-Vorstufen sind so schwerflüchtig, dass sie im Destillationsrückstand lediglich GC/MS-analytisch identifiziert werden können. In Fig. 3 ist das Kapillarsäulenchromatogramm des Reaktionsgemisches aus **13**/2LiBu¹ abgebildet, den einzelnen Peaks sind die entsprechenden Verbindungsnummern zugeordnet. Bis auf Unterschiede in den Intensitäten sind die Chromatogramme der Produktgemische von **13** + LiBu¹ (1/1) bzw. (1/2) gleich.

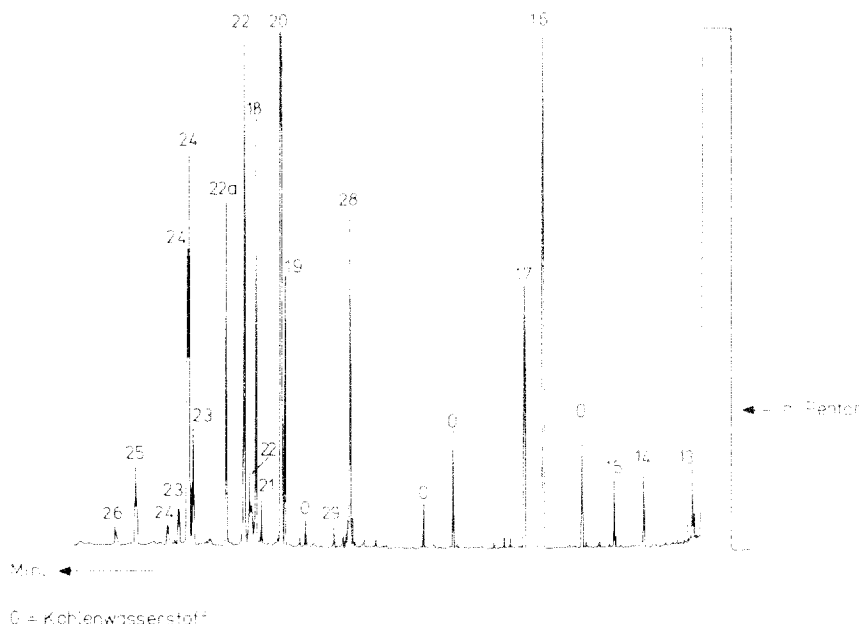


Fig. 3. Gaschromatogramm der Reaktionslösung von **13** mit 2LiBu¹.

4. Umsetzungen von **30** und **31** mit LiBu^t nach Methode B

4.1. *Reaktion von 30 mit LiBu^t.* 2 g (12.5 mmol) des Disilans werden in 10 ml n-Pentan gelöst und mit 9 ml (12.5 mmol) LiBu^t bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Dabei kommt es zur Gelbfärbung der Lösung und Abscheidung von LiH. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lassen sich **32** und **33** im molaren Verhältnis von etwa 1/1 nebeneinander ¹H-NMR- und GC/MS-analytisch nachweisen.

32 (¹H-NMR): δ(SiMe₃) 0.22 (1); δ(SiMe₂) 0.28 (1); δ(Bu^t) 1.03 (1); δ(H_A) 5.72, δ(H_B) 6.13 (AB), J_{AB} 19.2 Hz;

33 (¹H-NMR): δ(SiMe₃) 0.21 (1); δ(SiMe₂) 0.24 (1); δ(Bu^t) 1.01 (1); δ(CH₂CH₂) 1.4 (M).

4.2. *Reaktion von 31 mit LiBu^t.* Die Umsetzung von 7 g (31 mmol) des Disilans **31** mit 22 ml (31 mmol) LiBu^t führt zu einer dunkelroten Lösung. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand der Kurzwegdestillation im HV unterzogen. Man isoliert ca. 3 g einer farblosen, flüssigen Fraktion, aus der Verbindung **37** (2.4 g = 8.4 mmol ≅ 80% d. Th.) rein gewonnen werden kann.

37 (¹H-NMR): δ(SiMe₂) 0.29 (1), 0.20 (1); δ(Bu^t) 1.13 (1), 1.01 (1); δ(CH₂CH₂) 1.42 (M); δ(H_A) 5.75, δ(H_B) 6.17 (AB), J_{AB} 19.07 Hz.

Auf analoge Weise isoliert man aus dem Reaktionsgemisch von 7 g **31** mit 44 ml (62 mmol) LiBu^t bei 90 °C/10⁻² mbar wenige Tropfen einer flüssigen Fraktion, die zu etwa 90% aus Verbindung **35** besteht.

35 (¹H-NMR): δ(SiMe₂) 0.19 (1); δ(Bu^t) 1.08 (1); δ(H_A) 5.68, δ(H_B) 6.14 (AB), J_{AB} 19.32 Hz.

In den Destillationsrückständen lässt sich **39** ¹H-NMR-spektroskopisch identifizieren: δ(SiMe₂) 0.2 (1), 0.23 (1), 0.3 (1), 0.34 (1); δ(Bu^t) 1.04 (1), 1.08(1), 1.13 (1); δ(CHCH₂) 1.32 (M); δ(H_A) 5.81, δ(H_B) 6.23 (AB), J_{AB} 19.06 Hz.

Die Signale des AB-Teilspektrums sind relativ breit, so dass zwischen den CH=CH-Gruppierungen nicht unterschieden werden kann.

Zur weiteren Charakterisierung werden die Li-haltigen Reaktionsrückstände in n-Pentan gelöst und GC/MS-analytisch untersucht.

5. Darstellung und Umsetzung von **47** mit LiBu^t nach den Methoden A und B

5.1. *Synthese von 47.* Die Darstellung von **47** erfolgt in THF nach Gl. 11 aus H₂C=CHSiCl₃ und Me₃SiCl in Gegenwart von Li in 80%iger Ausbeute. Dazu ist es

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiCl}_3 + 3 \text{ Me}_3\text{SiCl} + 6 \text{ Li} \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2 + 6 \text{ LiCl} \quad (11)$$

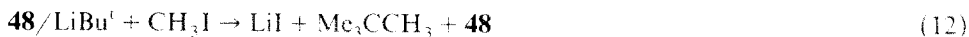
notwendig, das verwendete Lithium sorgfältig vorzubereiten: 5 g Li-Metall werden unter Argon in kleine Stücke geschnitten und in Paraffinöl auf 200 °C erhitzt. Durch starkes Rühren und langsame Abkühlung unter den Schmelzpunkt des Li ist dabei ein feines Granulat zu erhalten, das nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Abgießen des Öles mehrmals mit n-Pentan gewaschen wird. In einem 500 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflusskühler werden 25 g Me₃SiCl (232 mmol), 18 g H₂C=CHSiCl₃ (78 mmol) und 5 g Li-Granulat (714 mmol) zusammengegeben. Dazu tropft man 300 ml THF. Die Reaktion setzt unter Selbsterwärmung bis zur Rückflusstemperatur des Chlorsilan/THF-Gemisches ein und führt unter Ausfällung von LiCl zu einer roten Lösung. Man reguliert die Zutropfgeschwindigkeit des THF so ein, dass die Reaktionsmischung am Sieden bleibt; wenn nötig, wird mit Eis gekühlt. Nach vollständiger Zugabe des THF rührt

man noch 4 Tage bei Raumtemperatur und erhitzt schliesslich mehrere Stunden unter Rückfluss. Danach wird die Reaktionslösung mit einer Schutzgasfritte von LiCl und unumgesetzten Li-Resten getrennt; das Filtrat wird durch Destillation von THF und überschüssigen Chlorsilanen befreit. Dabei fällt der in THF gelöste Anteil LiCl aus. Man nimmt den Destillationsrückstand deshalb in ca. 500 ml n-Pentan auf, trennt das LiCl ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert den Rückstand ohne Wasserkühlung unter reduziertem Druck. Man isoliert 17 g ($\hat{=}$ 62 mmol, 80% d. Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ (**47**) (Kp. $80^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar), das in der Vorlage zu einem farblosen, kristallinen Feststoff erstarrt (Ep. ca. 80°C). **47** ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich und wird ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert: $\delta(\text{SiCH}=\text{CH}_2)$ 6.02 (M); $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ 0.4 (1).

5.2. *Umsetzung von 47 mit LiBu^t nach Methode A.* Da beide Partner im HV nicht ausreichend kondensier- bzw. sublimierbar sind, wird als Reaktionsgefäss eine zweischenklige Glasampulle verwendet. In den einen Schenkel füllt man 6 mmol LiBu^t in 10 ml Pentan, in den zweiten die äquimolare Menge **47** (1.6 g in 10 ml Pentan). Man friert beide Lösungen ein und schmilzt die Ampulle unter Vakuum ab. Die Lösungen der beiden Reaktionspartner werden bei -78°C zusammengegossen und gut durchmischt. Oberhalb 0°C setzt unter LiH-Eliminierung eine leicht exotherme Reaktion ein. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung von LiH getrennt und das Filtrat GC/MS-analytisch untersucht bzw. unter reduziertem Druck destillativ aufgearbeitet und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

5.3. *Umsetzung von 47 mit LiBu^t nach Methode B.* In einem Dreihalskolben werden 5 g (18.2 mmol) **47** mit der äquimolaren Menge LiBu^t (in 13 ml Pentan) bei -20°C zusammengegeben. Oberhalb 0°C kommt es unter Abscheidung von LiH zur Reaktion. Der Reaktionsverlauf wird ^1H -NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch verfolgt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur sind immer noch ca. 40% an **47** unumgesetzt. Die Aufarbeitung dieser Reaktionslösung ist sehr schwierig, da die beiden Verbindungen **47** und **48** sehr ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen. Gibt man zur Reaktionslösung einen ca. 30–40%igen Überschuss an LiBu^t und erhitzt für 2 h unter Rückfluss, so steigt die Ausbeute an **48** auf mehr als 90% an. Ausserdem bilden sich hochreaktive feste Li-Verbindungen. Mit einer Schutzgasfritte werden Feststoffe und Lösung voneinander getrennt und nebeneinander aufgearbeitet.

(a) Aus der Lösung wird im Vakuum n-Pentan abkondensiert; den Rückstand fraktioniert man bei 10^{-2} mbar und isoliert 5.5 g ($\hat{=}$ 16.7 mmol, 92% d. Th.) **48** mit einem Siedepunkt von $60^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar. Das hochviskose, farblose Reaktionsprodukt ist noch durch überschüssiges LiBu^t verunreinigt; dieses wird durch Umsetzung mit Methyljodid nach Gl. 12 entfernt.



In einer Glasampulle wird auf das Gemisch **48**/LiBu^t ein Überschuss CH₃I in Pentan aufkondensiert und unter Vakuum abgeschmolzen. Schon bei ca. -100°C kommt es zur Ausfällung von LiI. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Lösung vom Salz getrennt und unter reduziertem Druck fraktioniert. Dabei werden 5.1 g (15.5 mmol $\hat{=}$ 85% d. Th.) reines **48** isoliert und spektroskopisch charakterisiert.

48 (NMR): ^1H : $\delta(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ 0.35 (1); $\delta(\text{Bu}^t)$ 1.12 (1); $\delta(\text{H}_\text{A})$ 5.61, $\delta(\text{H}_\text{B})$ 6.23 (AB), J_AB 19.2 Hz; ^{13}C : $\delta(=\text{CHBu}^t)$ 160.5; $\delta(-\text{CHSi})$ 113.7; $\delta(\text{CMe}_3)$ 36.02,

$\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 29.46; $\delta(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ 1.14; ^{29}Si : $\delta((\text{Me}_3\text{Si})_3) - 14.41$; $\delta((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}) - 86.53$;

IR (flüssig): 2960s, 2950s, 2898m, 2865w, 1604w, 1478w, 1465w, 1448w, 1395w, 1363m, 1260m, 1248s, 990m, 870m, 838vs, 740m, 690s, 625s.

(b) Der feste Reaktionsrückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die weiße, pulverige Lithiumverbindung **47a** ist hochreaktiv und entzündet sich spontan bei Luftkontakt. Durch vorsichtiges Lösen in THF (exotherm!) kann sie in Form einer graubraunen Lösung weitgehend von LiH abgetrennt und ^1H -NMR-spektroskopisch sowie GC/MS-analytisch untersucht werden.

47a (^1H -NMR): $\delta(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ 0.36 (1); $\delta(\text{Bu}^1)$ 1.3 (1); $\delta(\text{CHCH}_2)$ 1.5–1.9 (M).

Das Li-Derivat **47a** wird in THF in einer Glasampulle vorgelegt und unter Vakuum mit einem Überschuss Me_3SiCl versetzt. Man schmilzt ab und lässt auftauen. Dabei kommt es schon unterhalb Raumtemperatur zur LiX-Eliminierung ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$) und Entfärbung der Reaktionslösung. Die pentanlöslichen Reaktionsprodukte werden GC/MS-analytisch untersucht, Verbindung **48** lässt sich destillativ von dem hochsiedenden Me_3Si -Substitutionsprodukt **53** abtrennen.

Dank

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten, den Firmen Bayer AG und Wacker-Chemie GmbH für die Bereitstellung wertvoller Chemikalien.

Herrn Prof. Dr. J. Grobe gilt mein Dank für wertvolle Diskussionsbeiträge, dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster für die Durchführung der GC/MS- und ^{13}C -NMR-Messungen.

Literatur

- 1 N. Auner und J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 25.
- 2 N. Auner und J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 129.
- 3 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 83.
- 4 L.F. Cason und H.G. Brooks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4582.
- 5 L.F. Cason und H.G. Brooks, *J. Org. Chem.*, 19 (1954) 1278.
- 6 P.R. Jones und T.F.O. Lim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8447.
- 7 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 163.
- 8 N. Auner, in Vorbereitung.
- 9 A.G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst und N. Plavac, *Organometallics*, 1 (1982) 994.
- 10 N. Auner und J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1980) 151.
- 11 U. Wannagat, H. Autzen und M. Schlingmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 419 (1976) 41.
- 12 M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und J. Shiina, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 1264.