Synthese und spektroskopische Charakterisierung mehrfach silylierter Ethene

Synthesis and Spectroscopic Characterization of Di- and Trisilylethenes

H. Schmidbaur und J. Ebenhöch

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **42b**, 1543–1548 (1987); eingegangen am 9. September 1987

Di- and Trisilylethenes, Catalytic Hydrosilylation

Di- and trisilylethenes have been prepared by catalytic hydrosilylation of trimethylsilyl-, bis-(trimethylsilyl)- and bis(trichlorosilyl)ethyne and converted into the hydrogenated derivatives by LiAlH_4 -reduction. The stereochemistry of the products and the effects of substitution of methyl vs. chlorine ligands on the NMR coupling constants $J(^{29}\text{Si}/^1\text{H})$ have been investigated by analysis of selectively (Me)-decoupled ^{29}Si NMR spectra. From the results it has been concluded, that the catalytic hydrosilylation of silylated ethynes proceeds in a stereospecific *syn* fashion yielding *trans* adducts. Substitution of methyl by chlorine at one or two Si-atoms in tris(trimethylsilyl)ethene leads to an increase of the coupling constant $J(^{29}\text{Si}/^1\text{H} \text{ vinyl})$ with the chlorinated Si-atoms and reduces the values for those Si-atoms, where the methyl groups are retained.

Organosilane sind eine Verbindungsklasse von großer technischer Bedeutung. Aktuelles Interesse gilt ihrer Zersetzung unter Abscheidung von amorphen Si- und Si/C-Schichten für photovoltaische Zellen durch Pyrolyse und Plasma- oder Photo-CVD. Hierfür kommen neben Alkylsilanen auch mehrfach silylsubstituierte Ethene in Frage, die aber trotz dieser Möglichkeiten eine bislang wenig beachtete Substanzklasse geblieben sind. Nagai *et al.* gelang es 1980 durch katalytische Addition von Chlormethyldisilanen an Acetylen [1], eine Reihe von 1,2-Disilyl-ethenderivaten zu synthetisieren und ^1H -NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. G. Fritz erhielt Tris(trimethylsilyl)ethen als Nebenprodukt bei der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ mit Methylmagnesiumchlorid [2]. Größte Beachtung fand das von Sakurai *et al.* beschriebene Tetrakis(trimethylsilyl)ethen [3] wegen seiner ungewöhnlichen Struktur: Die vier Siliciumatome liegen bei dieser Verbindung nicht mit dem $\text{C}=\text{C}$ -Gerüst in einer Ebene, da es wegen der sperrigen Substituenten zu einer starken Verdrillung kommt.

Wir berichten nun über zwei- und dreifach silylsubstituierte Ethene, die durch Hydrosilylierung von Silylethenen synthetisiert und über die NMR-Spektren strukturell charakterisiert wurden.

Orientierung der katalytischen Hydrosilylierung

Die Addition einer Si–H-Bindung an eine C–C-Mehrfachbindung ist bei Normalbedingungen kinetisch gehemmt. Sie kann entweder bei hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt [4], durch Radikalbildner wie Peroxide [5], Azonitrile [6], UV-Licht [7] oder γ -Strahlung [8] gestartet, oder durch Katalysatoren initiiert werden. Dazu werden die unterschiedlichsten Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe [9] eingesetzt, am häufigsten wohl der Speier-Katalysator, eine Lösung von Hexachloroplatinsäure in Isopropanol. Die Katalyse ist homogen. Nach gängigen mechanistischen Vorstellungen wird das Olefin side-on an das Metallatom koordiniert, im π -Komplex schiebt es sich in die Si–H-Bindung des Silans ein, und in dem neu entstandenen Intermediat werden nacheinander das Wasserstoffatom und die Silylgruppe intramolekular auf das Alken übertragen [10]. Dieses Schema ist noch so allgemein formuliert, daß es keine Voraussetzungen über die Orientierung der Addition zuläßt.

Bei der Hydrosilylierung von 1-Alkenen entstehen terminal silylierte Alkane, die Produkte einer *anti*-Markownikow-Addition. Darüber, ob sich die Si- und H-Atome nur von einer Seite an die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung anlagern oder nicht, kann man selten klare Aussagen machen.

Bei der Hydrosilylierung von Ethinen dagegen entstehen primär silylsubstituierte Ethene, aus deren Isomerenverteilung sich Rückschlüsse auf die Orien-

tierung der Addition ziehen lassen. Untersuchungen, insbes. von Benkeser [11] und Speier [12] zeigen, daß die Pt-katalysierte Hydrosilylierung von Ethinen wie 1-Hexin oder 2-Butin quantitativ als *syn*-Addition abläuft. Wird die Reaktion radikalisch initiiert, so findet man überwiegend das Produkt der *anti*-Addition. Bei der Hydrosilylierung von symmetrischen Ethinen können je nach Orientierung der Addition zwei unterschiedliche Isomere entstehen (Schema 1).

Schema 1

Setzt man statt dessen monosilylierte Ethine ein, so sind drei Produkte möglich (Schema 2).

Schema 2

Die Identifizierung der unterschiedlichen Isomeren gelingt im Fall der Verbindungen des Typs A und B am einfachsten über die Kopplungskonstanten des vinyliischen Protons zu den Siliciumatomen in den ^{29}Si -NMR-Spektren, bei den Verbindungen des Typs C, D und E über die Kopplung der Olefinprotonen untereinander in den ^1H -NMR-Spektren.

Bis(silyl)substituierte Ethene

Als Substrat für die Hydrosilylierung diente Trimethylethynylsilan, das nach der Methode von Ko-

marov [13] schnell und einfach gewonnen werden kann. Als Hydrosilane wurden Dimethylchlorsilan und Trichlorsilan eingesetzt. **2** wurde mit LiAlH_4 reduziert.

Die drei Verbindungen zeigen folgende ^1H -NMR-Daten der Olefinprotonen:

Verbindung	δ_A [ppm]	δ_B [ppm]	J_{AB} [Hz]
1	6,86	6,61	22,50
2	7,23	6,50	21,98
3	6,90	6,30	22,25

1 und **2** zeigen die vier Linien eines AB-Spektrums, bei **3** sind die Signale für das Wasserstoffatom geminal zur SiH_3 -Gruppe zu Quartetts mit einer Kopplung von 2,9 Hz aufgespalten, und im 270-MHz-Spektrum erkennt man auch eine Kopplung der Silylgruppe zum *cis*-Proton von 0,75 Hz.

Diese Werte beweisen, daß die katalytische (H_2PtCl_6)-Hydrosilylierung hier in beiden Fällen ausschließlich zu den *trans*-Produkten führt, da die Kopplungen über 20 Hz betragen. Damit werden die Ergebnisse früherer Untersuchungen bestätigt, wonach *syn*-Addition und *anti*-Markownikow-Orientierung dominieren sollen. Die Hydrierung erfolgt unter Erhaltung der Konfiguration. Man beobachtet bei Raumtemperatur keine Isomerisierung. Für die *cis*-Anordnung $\text{HC}=\text{CH}$ erwartet man $^3J(\text{HH}) = 8-10$ Hz, für die geminale H_2C beträgt $^2J(\text{HH}) = 2-4$ Hz.

Die selektiv (CH_3)-entkoppelten ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen jeweils für beide Si-Atome entsprechend den X-Teil eines ABX-Spektrums.

Tris(silyl)substituierte Ethene

Weitere Hinweise auf die Allgemeingültigkeit der Additionsrichtung sollten sich aus Reaktionen mit Di(silyl)alkinen zu Tri(silyl)alkenen ergeben. Von dieser Verbindungsklasse existieren noch keine NMR-Referenzdaten, und es mußte daher anhand einer Reihe neuer Trisilylethenderivate versucht werden, die Effekte der Substituenten an den Siliciumatomen auf deren Kopplung zum Vinylproton zu erfassen. Dazu wurden folgende Verbindungen **4–9** synthetisiert:

Bei der Formulierung der Produkte wird zunächst davon ausgegangen, daß auch in diesen Fällen die katalytische Hydrosilylierung als *syn*-Addition abläuft.

In der folgenden Tabelle sind die Kopplungen der Olefinprotonen zu den drei Siliciumatomen aufgeführt, die aus den selektiv (CH_3)-entkoppelten ^{29}Si -NMR-Spektren erhalten wurden.

Verbindung	J_{gem} [Hz]	J_{cis} [Hz]	J_{trans} [Hz]
4	4,89	16,63	22,01
5	9,29	25,43	33,75
6	2,44	33,26	17,12
7	5,38	22,01	20,54
8	3,92	20,05	20,06
9	14,18	12,22	39,12

Die Spektren der Verbindungen **4** und **5** liefern drei Kopplungskonstanten $J(\text{SiMe}_3/\text{H})$ bzw. $J(\text{SiCl}_3/\text{H})$, jeweils für die geminale, die *cis*- und die *trans*-Kopplung, die man über die aus der ^1H -NMR-Spektroskopie [15] bekannte Beziehung $J_{\text{gem}} < J_{\text{cis}} < J_{\text{trans}}$ zuordnen kann.

Der Vergleich dieser Daten zeigt, daß der Austausch der Methylsubstituenten gegen Chloridliganden wie erwartet zu einer Vergrößerung der Si/H-Kopplung führt. Es ist nämlich bekannt, daß die Größe der Kopplungskonstante $J(^{29}\text{Si}/^1\text{H})$ stark von der Elektronegativität der Substituenten am Silicium abhängig ist [14]. Ihr Absolutwert ist im Trichlorsilan (362,0 Hz) deutlich höher als im Trimethylsilan (184,0 Hz). Es ist also nicht möglich, die Kopplung des Olefinprotons zu einem Trimethylsilylsubstituenten direkt mit der zu einer Trichlorsilylfunktion zu vergleichen.

Die Kopplungen in **6** scheinen entweder die Orientierung der Addition oder die Voraussetzung $J_{\text{cis}} < J_{\text{trans}}$ zu widerlegen. Die Kopplungskonstante der SiCl_3 -Gruppe entspricht der größten in **5**, die der *trans*-Kopplung zugeordnet wurde, die der SiMe_3 -Funktion der *cis*-Kopplung in **4**.

In der hydrierten Verbindung **7** beobachtet man dagegen deutlich größere Aufspaltungen für die SiMe_3 -Gruppen, ähnlich denen, die man aus dem Vergleich mit **4** für das *Z*-Isomere erwartet hätte. Wenn die hydrierte Verbindung **7** diese Geometrie aufweist, muß auch **6** aus einer *syn*-Addition entstanden sein, es sei denn, die Reduktion mit LiAlH_4 hat

zu einer vollständigen Isomerisierung geführt, was nicht wahrscheinlich ist.

Offensichtlich gibt es neben dem primären Substituenteneffekt, der die Kopplung zum *ipso*-Siliciumatom beeinflusst, noch einen sekundären Effekt, der sich auf die Kopplungskonstanten der anderen Silylgruppe auswirkt.

Ersetzt man an einem oder zwei beliebigen Siliciumatomen Methylgruppen durch Chlorsubstituenten, so wird, im Vergleich zu **4**, die Kopplung der SiMe₃-Gruppen zum Vinylproton kleiner. Dieser Effekt führt bei einer stufenweisen Variation der *cis*-ständigen Silylgruppe, wie bei den Verbindungen **4**, **8** und **6** zu beobachten ist, zu einer stetigen Verkleinerung der Kopplung des Olefinprotons zu den beiden anderen Siliciumatomen, während in **9** die beiden SiCl₃-Funktionen die *cis*-Kopplung drastisch reduzieren.

Den umgekehrten Effekt hat die Substitution von Chlor- durch Methylgruppen. Die Kopplungen der SiCl₃-Gruppen in **6** und **9** sind größer als die vergleichbaren Konstanten in **5**.

Diskussion

Die katalytische Hydrosilylierung von silylsubstituierten Ethinen läuft quantitativ als *syn*-Addition ab. Die NMR-Spektren der erhaltenen Modellverbindungen erlauben eine konsistente Zuordnung in diesem Sinne. Die Kopplung der vinylischen Siliciumatome zu den Olefinprotonen ist von der Elektronegativität ihrer Substituenten abhängig. Man unterscheidet zwei Arten von Effekten: Durch den primären Substituenteneffekt wird die Kopplungskonstante des *ipso*-Siliciumatoms beeinflusst ($J(\text{SiCl}_3/\text{H}) > J(\text{SiMe}_2\text{Cl}/\text{H}) > J(\text{SiMe}_3/\text{H})$), durch den sekundären die Kopplungen der übrigen Silylgruppen. Ersetzt man in Tris(trimethylsilyl)ethen (**4**) Methyl- durch Chloridliganden, so wird die Kopplung der unveränderten SiMe₃-Funktionen verkleinert, ersetzt man dagegen in Tris(trichlorsilyl)ethen (**5**) Chloratome durch Methylsubstituenten, so beobachtet man für die SiCl₃-Gruppen größere Aufspaltungen. Weitere Untersuchungen, vor allem mit Fluor- und Wasserstoffsubstituenten, könnten diese Ergebnisse vervollständigen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte

wurden ausgeheizt und evakuiert, die Lösungsmittel waren nach bekannten Verfahren (K/Na, LiAlH₄, P₄O₁₀) getrocknet und N₂-gesättigt.

Ausgangsverbindungen

Bis(trimethylsilyl)ethin, Trichlorsilan und Dimethylchlorsilan sind im Handel erhältlich, Trimethylsilylchlorid wurde durch LiAlH₄-Reduktion von Chlortrimethylsilylchlorid erhalten, Trimethylsilylethin nach der Methode von Komarov und Loi [13] und Bis(trichlorsilyl)ethin nach Müller [16] durch Dechlorierung von Trichlormethyltrichlorsilan mit Cu.

Kernresonanzspektren

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung: Jeol C-60 HL (¹H-NMR), Jeol FX 60 (¹³C-NMR), Jeol GX 270 (²⁹Si-, ¹H- und ¹³C-NMR).

Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Skala, bezogen auf TMS, angegeben. Als interner Standard wurde bei den ¹H- und ¹³C-Spektren das Lösungsmittel verwendet, bei den ²⁹Si-Spektren TMS oder Trimethylchlorsilan ($\delta = +30,72$ ppm).

Zur selektiven Entkopplung der Methylgruppen in den ²⁹Si-NMR-Spektren wurde aus den Protonen-NMR-Spektren identischer Proben die Einstrahlungsfrequenz errechnet. Die Leistung des Entkopplerstrahls wurde so gewählt, daß Kopplungen von Signalen, die im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich von $\pm 0,5$ ppm um die Einstrahlungsfrequenz liegen, eliminiert werden.

trans-1-(Chlordimethylsilyl)-2-(trimethylsilyl)ethen (**1**)

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rührer, Intensivkühler und Tropftrichter werden 12,7 g Trimethylsilylethin (129 mmol) und 0,15 ml Speier-Katalysator vorgelegt und bei 60 °C 18,2 g HSiMe₂Cl (192 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei dieser Temperatur 14 h gerührt und anschließend destilliert.

Kp_{25 mbar}: 67 °C. – Ausbeute: 19,3 g **1** (78% bez. auf Me₃SiC≡CH). Nach dem ¹H-NMR-Spektrum ist nur eine Verbindung entstanden.

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0,038$ ppm, s, 9H, SiMe₃; $\delta = 0,336$ ppm, s, 6H, SiMe₂Cl; AB-System, $\delta_A = 6,860$ ppm, $\delta_B = 6,614$ ppm, $J_{AB} = 22,50$ Hz, 2H, Vinylprotonen. – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, {¹H}): $\delta = 16,215$ ppm, SiMe₂Cl; $\delta = -6,406$ ppm, SiMe₃.

trans-1-(Trichlorsilyl)-2-(trimethylsilyl)ethen (**2**)

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rührer und Intensivkühler werden 15,9 g Trimethylsilylethin (162 mmol), 0,15 ml Speier-Katalysator und 34,0 g HSiCl₃ (251 mmol) bei 60 °C für 20 h gerührt. Das

überschüssige Trichlorsilan wird bei Normaldruck abdestilliert, das Produkt im Vakuum in eine N₂-gekühlte Falle kondensiert.

Kp_{25 mbar}: 74 °C. – Ausbeute: 25,8 g **2** (81% bez. auf Me₃SiC≡CH).

Analyse

Ber. C 25,70 H 4,74 Cl 45,52 Si 24,04,
Gef. C 25,85 H 4,72.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0,15 ppm, s, 9H, SiMe₃; AB-System, δ_A = 6,48 ppm, δ_B = 7,21 ppm, J_{AB} = 22,02 Hz, 2H, Vinylprotonen. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 161,52 ppm, ¹J = 138,67 Hz, breit, =C(2); δ = 138,47 ppm, ¹J = 156,25 Hz, ²J = 9,77 Hz, =C(1); δ = –2,28 ppm, q, ¹J = 119,46 Hz, ¹J(²⁹Si/¹³C) = 53,71 Hz, SiMe₃. – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, {¹H}): δ = –4,606 ppm, SiMe₃; δ = –5,472 ppm, SiCl₃.

trans-1-(Trimethylsilyl)-2-silylethen (**3**)

In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Feststoffbirne werden 23,6 g **2** (101 mmol) in 150 ml Diethylether vorgelegt, bei R.T. langsam 3,8 g LiAlH₄ (100 mmol) zugegeben und das Gemisch 20 h weiter gerührt. Die flüchtigen Komponenten werden direkt aus dem Produktgemisch bei vollem Vakuum in eine N₂-gekühlte Falle kondensiert und das Kondensat fraktioniert destilliert.

Kp.: 105–110 °C. – Ausbeute: 6,7 g **3** (51% bez. auf **2**).

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, SiMe₃Cl): δ = 0,031 ppm, s, 9H, SiMe₃; δ = 3,794 ppm, dd, J_{gem} = 2,93 Hz, J_{cis} = 0,75 Hz, ¹J(²⁹Si/¹H) = 198,2 Hz, 3H, SiH₃; δ = 6,629 ppm, ABM₃-System, J_{AB} = 22,25 Hz, J_{AM} = 2,93 Hz, J_{BM} = 0,75 Hz, 2H, Vinylprotonen. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃, {¹H}, SiMe₃Cl): δ = –6,765 ppm, SiMe₃; δ = –62,565 ppm, SiH₃.

Die Hydrosilylierung der disubstituierten Ethine gelingt am besten in einer abgeschmolzenen Ampulle oder in einem Autoklaven. Die Ausgangsverbindungen und der Speier-Katalysator werden in ein dickwandiges Pyrexrohr eingewogen, dieses mit flüsigem N₂ eingefroren, evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampulle wird in einem Stahlautoklaven, der zur Hälfte mit Diethylether gefüllt ist, mehrere Tage auf 90–120 °C erwärmt. Der Innendruck im Bombenrohr entspricht dem Dampfdruck des Hydrosilans, Trichlorsilans bzw. Dimethylchlorsilans, und wird durch den Dampfdruck des Ethers ausgeglichen, so daß der Differenzdruck auf die Glaswand minimal ist. Verwendet man Trimethylsilan (Kp. 10 °C) als Hydrosilylierungsmittel, so füllt man auch den Autoklaven damit an. Das Produkt wird durch Destillation gereinigt.

Tris(trimethylsilyl)ethen (**4**)

Ansatz: 13,6 g Me₃SiC≡CSiMe₃ (80 mmol), 10,0 g HSiMe₃ (135 mmol), 0,2 ml Speier-Katalysator. Reaktionsdauer: 10 d bei 90 °C.

Kp_{1 mbar}: 52 °C. – Umsatz: 10,3 g Me₃SiC≡CSiMe₃. – Ausbeute: 11,7 g **4** (80% bez. auf Umsatz).

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0,05 ppm, s, 9H, SiMe₃; δ = 0,12 ppm, s, 9H, SiMe₃; δ = 0,13 ppm, s, 9H, SiMe₃; δ = 7,30 ppm, s, 1H, Vinylproton. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 169,52 ppm, ²J nicht aufgel., =C(1); δ = 164,01 ppm, ¹J = 126,96 Hz, =C(2); δ = 2,01 ppm, 0,79 ppm, 0,22 ppm, q, ¹J = 119,14 Hz, SiMe₃. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃, SiMe₃Cl, {¹H, CH₃}): δ = –0,954 ppm, d, J = 16,63 Hz, SiMe₃ *cis* zu H; δ = –8,325 ppm, d, J = 22,01 Hz, SiMe₃ *trans* zu H; δ = –11,287 ppm, d, J = 4,89 Hz, SiMe₃ *gem* zu H.

Tris(trichlorsilyl)ethen (**5**)

Ansatz: 19,7 g Cl₃SiC≡CSiCl₃ (67 mmol), 20,0 g HSiCl₃ (148 mmol), 0,5 ml Speier-Katalysator. Reaktionsdauer: 9 d bei 100 °C.

Kp_{5 mbar}: 80 °C. – Umsatz: 100% Cl₃SiC≡CSiCl₃. – Ausbeute: 25,2 g **5** (88%).

Analyse

Ber. C 5,61 H 0,24 Cl 74,49 Si 19,67,
Gef. C 5,79 H 0,31 Cl 74,37.

Masse: M⁺: 428 (Verteilung für 9 Cl). M–HCl: 392; M–SiCl₃: 294. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,97 ppm, s, Vinylproton. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163,73 ppm, J(Si/C) = 29,29 Hz, ¹J = 146,38 Hz, =C(2); δ = 155,66 ppm, J(Si/C) = 31,24 Hz, ²J = 5,78 Hz, =C(1). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆, TMS): δ = –3,854 ppm, d, J = 25,43 Hz, SiCl₃ *cis* zu H; δ = –9,832 ppm, d, J = 33,75 Hz, SiCl₃ *trans* zu H; δ = –11,189 ppm, d, J = 9,29 Hz, SiCl₃ *gem* zu H.

1-(Trichlorsilyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (**6**)

Ansatz: 25,4 g Me₃SiC≡CSiMe₃ (149 mmol), 35,4 g HSiCl₃ (261 mmol), 1,0 ml Speier-Katalysator. Reaktionsdauer: 8 d bei 110 °C.

Kp_{2 mbar}: 80–83 °C. – Umsatz: 21,7 g Me₃SiC≡CSiMe₃. – Ausbeute: 35,1 g **6** (91% bez. auf Umsatz).

Analyse

Ber. C 31,42 H 6,26 Cl 34,77 Si 27,55,
Gef. C 31,56 H 6,51 Cl 34,78.

Masse: M⁺: 304/306/308; 3:3:1; (3 Cl), M–CH₃: 289/291/293; 3:3:1, Base peak: M = 73, SiMe₃.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0,12 ppm, s, 9H, SiMe₃; δ = 0,23 ppm, s, 9H, SiMe₃; δ = 7,88 ppm, s, 1H, Vinylproton. – ¹³C-NMR (270 MHz, C₆D₆): δ = 174,28 ppm, ¹J = 129,88 Hz, =C(2); δ =

157,29 ppm, 2J nicht aufgel., $=C(2)$; $\delta = 1,43$ ppm, $J(\text{Si/C}) = 52,74$ Hz, q, $J = 119,82$ Hz, SiMe_3 ; $\delta = 0,00$ ppm, $J(\text{Si/C}) = 52,74$ Hz, q, $J = 119,82$ Hz, SiMe_3 . – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , TMS, $\{^1\text{H}, \text{CH}_3\}$): $\delta = -1,048$ ppm, d, $J = 34,73$ Hz, SiCl_3 ; $\delta = -6,132$ ppm, d, $J = 17,12$ Hz, SiMe_3 *trans* zu H; $\delta = -7,599$ ppm, d, $J = 2,44$ Hz, SiMe_3 *gem* zu H.

1,2-Bis(trichlorsilyl)-1-(trimethylsilyl)ethen (7)

Ansatz: 7,4 g $\text{Cl}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiCl}_3$ (25 mmol), 12,0 g HSiMe_3 (162 mmol), 0,3 ml Speier-Katalysator. Reaktionsdauer: 9 d bei 100 °C.

Kp_{1mbar}: 60 °C. – Umsatz: 6,6 g $\text{Cl}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiCl}_3$. – Ausbeute: 7,9 g **7** (96% bez. auf Umsatz).

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,35$ ppm, s, 9H, SiMe_3 ; $\delta = 7,45$ ppm, s, 1H, Vinylproton. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 169,87$ ppm, 2J nicht aufgelöst, $=C(1)$; $\delta = 156,71$ ppm, $^1J = 144,53$ Hz, $=C(2)$; $\delta = -0,82$ ppm, q, $^1J = 120,12$ Hz, SiMe_3 . – ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , SiMe_3Cl , $\{^1\text{H}, \text{CH}_3\}$): $\delta = +5,848$ ppm, d, $J = 12,22$ Hz, SiMe_3 ; $\delta = -6,726$ ppm, d, $J = 39,12$ Hz, SiCl_3 *trans* zu H; $\delta = -11,528$ ppm, d, $J = 14,18$ Hz, SiCl_3 *gem* zu H.

1-(Chlordimethylsilyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (8)

Ansatz: 16,2 g $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (95 mmol), 11,0 g HSiMe_2Cl (116 mmol), 0,4 ml Speier-Katalysator. Reaktionsdauer: 8 d bei 100 °C.

Kp_{2mbar}: 60–65 °C. – Umsatz: 13,7 g $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$. – Ausbeute: 19,2 g **8** (90% bez. auf Umsatz).

Analyse

Ber. C 45,32 H 9,51 Cl 13,38 Si 31,79,
Gef. C 45,21 H 9,57 Cl 13,33.

^1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 0,15$ ppm, s, 9H, SiMe_3 ; $\delta = 0,27$ ppm, s, 9H, SiMe_3 ; $\delta = 0,41$ ppm, s, 6H, SiMe_2Cl ; $\delta = 7,66$ ppm, s, 1H, Vinylproton. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 167,25$ ppm, $^1J = 127,93$ Hz, $=C(2)$; $\delta = 164,84$ ppm, 2J nicht aufgel., $=C(1)$; $\delta = 3,32$ ppm, q, $J = 121,09$ Hz, SiMe_2Cl ; $\delta = 1,95$ ppm,

q, $J = 119,14$ Hz, SiMe_3 ; $\delta = 0,65$ ppm, q, $J = 119,14$ Hz, SiMe_3 . – ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , TMS, $\{^1\text{H}, \text{CH}_3\}$): $\delta = 21,376$ ppm, d, $J = 20,05$ Hz, SiMe_2Cl ; $\delta = -7,599$ ppm, d, $J = 20,06$ Hz, SiMe_3 *trans* zu H; $\delta = -9,932$ ppm, d, $J = 3,91$ Hz, SiMe_3 *gem* zu H.

1,2-Bis(trimethylsilyl)-1-silylethen (9)

In einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Feststoffbirne werden 21,4 g **6** (70 mmol) in 150 ml Diethylether vorgelegt, bei R.T. langsam 2,3 g LiAlH_4 (61 mmol) zugegeben und das Gemisch 20 h gerührt. Das überschüssige LiAlH_4 wird durch Zutropfen von 24,0 ml SiMe_3Cl (188 mmol) vernichtet, die flüchtigen Komponenten bei Normaldruck und das Produkt im Vakuum abdestilliert.

Kp_{1,3mbar}: 61 °C. – Ausbeute: 10,6 g **9** (75% bez. auf **6**).

Analyse

Ber. C 47,45 H 10,95 Si 41,60,
Gef. C 47,15 H 10,67.

^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,065$ ppm, s, 9H, SiMe_3 ; $\delta = 0,944$ ppm, s, 9H, SiMe_3 ; $\delta = 3,876$ ppm, s, $J(^{29}\text{Si}/^1\text{H}) = 195,5$ Hz, 3H, SiH_3 ; $\delta = 7,610$ ppm, s, 1H, Vinylproton. – ^{13}C -NMR (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 171,71$ ppm, $^1J = 131,07$ Hz, $=C(2)$; $\delta = 158,42$ ppm, 2J nicht aufgelöst, $=C(1)$; $\delta = 1,19$ ppm, q von m, $^1J = 119,33$ Hz, SiMe_3 ; $\delta = 0,63$ ppm, q von m, $^1J = 118,84$ Hz, SiMe_3 . – ^{29}Si -NMR (270 MHz, C_6D_6 , $\{^1\text{H}, \text{CH}_3\}$, SiMe_3Cl): $\delta = -6,747$ ppm, d von q, $J_{\text{trans}} = 20,54$ Hz, $J = 1,47$ Hz, SiMe_3 *trans* zu H; $\delta = -10,292$ ppm, d, $J = 5,38$ Hz, SiMe_3 *gem* zu H; $\delta = -48,215$ ppm, q von d, $^1J = 188,78$ Hz, $J_{\text{cis}} = 22,01$ Hz, SiH_3 .

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, von den Firmen MBB und Wackerchemie, München, und von der Europäischen Gemeinschaft, Brüssel.

- [1] H. Matsumoto, I. Matsubara, T. Kato, K. Shono, H. Watanabe und Y. Nagai, J. Organomet. Chem. **199**, 43 (1980).
- [2] G. Fritz und E. Bosch, Z. Anorg. Allg. Chem. **404**, 103 (1974).
- [3] H. Sakurai, H. Tobita, M. Kira und Y. Nakadaira, Tetrahedron Lett. **1980**, 3077.
- [4] A. J. Barry, L. De Pree, J. W. Gilkey und D. E. Hook, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2916 (1947).
- [5] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza und F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **69**, 188 (1947).
- [6] R. V. Lipscomb, US. Pat. 2.570.462 (1951).
- [7] A. V. Topchiev, N. S. Nametkin und O. P. Solovova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **86**, 965 (1952).
- [8] A. M. El-Abbadly und L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1737 (1958).
- [9] J. L. Speier, Adv. Organomet. Chem. **17**, 407 (1979).
- [10] A. J. Chalk und J. F. Harrod, J. Am. Chem. Soc. **87**, 16 (1965).
- [11] R. A. Benkeser und D. F. Ehler, J. Organomet. Chem. **69**, 193 (1974).
- [12] J. W. Ryan und J. L. Speier, J. Org. Chem. **31**, 2698 (1966).
- [13] N. V. Komarov und L. I. Loi, Zh. Obshch. Khim. **45**, 2101 (1975).
- [14] E. A. Williams, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **15**, 235 (1983).
- [15] L. F. Johnson, Anal. Chem. **43** (2), 28 A (1971).
- [16] R. Müller und H. Beyer, Chem. Ber. **92**, 1018 (1959).