Speicherung des labilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Benzophenon [1]

Storing of the Labile Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ with Benzophenone [1]

Nils Wiberg*, Gerhard Preiner, Klaus Schurz und Gerd Fischer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 1468–1474 (1988); eingegangen am 27. Juni 1988

Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, Insertions, Cycloadditions, Kinetic Studies

Benzophenone $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ is able to "store" the silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**), produced from $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Ph}_2\text{PO}_4$), under formation of a [2+4] cycloadduct (**2b**). At about 100 °C, **2b** by way of **1** transfers into the [2+2] cycloadduct of **1** and $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (**3b**), which in the course of transformation decomposes visibly (in the absence of Me_3SiCl) or only by traces (in the presence of Me_3SiCl) to secondary products. In the presence of ROH ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, t\text{Bu}, \text{MeCO}$) or $\text{PhN}=\text{NSiMe}_3$ or RN_3 ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Me}_3\text{Si}$) or 2,3-dimethylbutadiene (dmb) about 100 °C **2b** and **3b** form by way of **1** insertion products of **1** into the OH bond of ROH or a [2+2] cycloadduct of **1** and $\text{PhN}=\text{NSiMe}_3$ or [2+3] cycloadducts of **1** and RN_3 or a [2+4] cycloadduct and an ene reaction product of **1** and dmb. The rate constants/half lives of the first order transformation of **2b** into **3b** or of the first order decomposition of **2b** or of **3b** in the presence of reactive traps for **1** (ROH, Me_3SiN_3 ; benzene as solvent) are in the order of $0.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}/\tau_{1/2} = 7 \text{ h}$ (**2b** → **3b**; 90 °C) $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}/\tau_{1/2} = 3/4 \text{ h}$ (**2b** + traps; 90 °C), $0.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}/\tau_{1/2} = 5 \text{ h}$ (**3b** + traps, 110 °C).

Einleitung

Wie wir kürzlich zeigten [2, 3], läßt sich das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**), erzeugt durch thermische LiX-Eliminierung aus $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (X z. B. F, Br, Ph_2PO_4), mit N-Trimethylsilylbenzophenonimin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$ „speichern“: das Benzophenonimin nimmt **1** unterhalb 0 °C auf unter Bildung ineinander überführbarer [2+4]- sowie [2+2]-Cycloaddukte **2a** (farblos) und **3a** (gelb) und gibt **1** bei leicht erhöhter Temperatur wieder ab (**2a** und **3a** entstehen kinetisch kontrolliert um 0 °C im Molverhältnis ca. 2:1 und thermodynamisch kontrolliert um 100 °C im Molverhältnis ca. 1:6). Sowohl die Bildung der Cycloaddukte als auch ihr Zerfall bzw. ihre gegenseitige Umwandlung erfolgt – nach kinetischen Studien – auf dem Wege über ein Addukt **4a** von **1** und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$.

Die Studien regten zur Beantwortung der Frage an, ob Benzophenon $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ähnlich wie das Benzophenonimin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}(\text{SiMe}_3)$ als Speicher hinsichtlich **1** wirken kann?

Ergebnisse

1. Speicherung von **1** mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

Zersetzt man die **1**-Quellen $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Ph}_2\text{PO}_4$) in Anwesenheit von Benzophenon, so entsteht ausschließlich ein gelbes [2+4]-Cycloaddukt **2b**. Seine Bildung könnte sowohl indirekt aus $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ auf dem Wege über **1** als Reaktionszwischenstufe als auch durch direkte Addition von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ an das Lithiumorganyl $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit sich anschließender LiX-Eliminierung erfolgen. Gegen letztere Möglichkeit spricht aber der $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ -Zerfall in Anwesenheit von Benzophenon und gleichzeitig Trimethylsilylazid (Me_3SiN_3 setzt sich erwiesenermaßen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Wiberg.

mit der **1**-Quelle über freies **1** um [4]), wobei neben **2b** zudem das Me_3SiN_3 -Abfangprodukt von **1** erhalten wird [5]. Auch weist der rasche Reaktionsablauf des beachtlich sperrigen Lithiumorganyls $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Br}$) mit Benzophenon unter Bildung von **2b** selbst bei -78°C gegen letzteren und auf ersteren Reaktionsweg.

Das gelbe [2+4]-Cycloaddukt **2b** läßt sich thermisch – ähnlich wie **2a** – in ein farbloses [2+2]-Cycloaddukt von **1** und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ umlagern (s. hierzu auch weiter unten); die Umwandlung erfolgt zudem quantitativ (**2b** und **3b** entstehen somit kinetisch kontrolliert um 0°C im Molverhältnis *ca.* 1:0 [6] und thermodynamisch kontrolliert um 100°C im Molverhältnis *ca.* 0:1). Hiernach sind [2+2]-Cycloaddukte von **1** sowohl mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ als auch mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ thermodynamisch stabiler als entsprechende [2+4]-Cycloaddukte; letztere Produkte entstehen aber in beiden Fällen rascher [7]. Mit **3b** wurde erstmals ein Verbindungsbeispiel aus der Klasse der – in der Regel instabilen – Oxasilacyclobutane gewonnen [9].

2. **2b** und **3b** als Quellen für **1**

Erhitzt man eine Lösung von **2b** bzw. **3b** in Anwesenheit potentieller Fänger für das Silaethen **1** wie ROH ($\text{R} = \text{Me}, t\text{Bu}, \text{MeCO}$), $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NPh}$, 2,3-Dimethylbutadien (DMB), RN_3 ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Me}_3\text{Si}$), so bilden sich die typischen, auch im Falle der Thermolyse von **2a** bzw. **3a** in Anwesenheit dieser Reaktanden erhältlichen Abfangprodukte von **1** [3] (Insertions-, Cycloadditions-, En-Reaktionsprodukte; vgl. Schema 1). Führen dabei Reaktionen wie die mit dem Fänger DMB zu zwei Abfangprodukten (**5a**, **5b** im Molverhältnis 3:1), so entstehen letztere im Ausbeuteverhältnis, das auch im Falle von Umsetzungen dieser Reaktanden mit **1** aus anderen Quellen (z.B. **2a**, **3a** [3] oder $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ [10]) unter vergleichbaren Bedingungen aufgefunden wird. Diese Befunde sprechen für eine intermediäre Bildung von **1** im Zuge der Thermolyse von **2b** und **3b**.

In Abwesenheit von **1**-Fängern wandelt sich das [2+4]-Cycloaddukt **2b** um 100°C – wie oben besprochen – in das [2+2]-Cycloaddukt **3b** um, welches seinerseits thermisch in ein Produktgemisch zerfällt. Erwärmt man demgemäß **2b** in Benzol auf 90°C , so bildet sich zunächst im wesentlichen nur **3b**, dann (nach *ca.* 3 h, d.h. nach *ca.* 1/3 Umsatz) in steigendem Ausmaß zusätzlich **3b**-Thermolysat. Nach 40 h hat sich **2b** vollständig in **3b** verwandelt,

Schema 1. Reaktionen von **2b** und **3b** (die Me- und SiMe_3 -Gruppen an Si und C wurden übersichtlichkeithalber weggelassen). a) Analog **2a** [3] wird **2b** durch Wasser in das Disiloxan $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ übergeführt. b) **8b** zerfällt nicht nur in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$, sondern zudem in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_3](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$, vgl. Exp. Teil. c) Eine Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ erfolgt unter den Reaktionsbedingungen nicht (bezüglich der Reaktion von Silaniminen mit Ketonen vgl. [12]).

wobei **3b** zu diesem Zeitpunkt seinerseits bereits zu *ca.* 20% zerfallen ist (*ca.* 50% Zerfall nach 1000 h; vgl. Tab. I).

Durch Chlortrimethylsilan Me_3SiCl , das hinsichtlich **1** nicht als Fänger wirkt [3], läßt sich der **3b**-Zerfall aus bisher unbekannten Gründen hemmen (vgl. Tab. I). Thermolysiert man infolgedessen **2b** in Anwesenheit der 3,4-fachen Molmenge (Benzol als Solvens), so erfolgt die vollständige Umwandlung in **3b** praktisch ohne Bildung von **3b**-Thermolyseprodukten. Die Umlagerung verläuft analog der Umlagerung von **2a** in **3a** [2] nach 1. Reaktionsordnung, aber langsamer (vgl. Tab. I, erste und zweite Reihe).

Eine Umwandlung von **2b** in **3b** beobachtet man auch als Folge der Thermolyse von **2b** in Anwesenheit schlechter **1**-Fänger, die nicht wirkungsvoll mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ um das Silaethen konkurrieren. Somit steigt der Prozentanteil an gebildetem **3b** auf Kosten des Anteils an Fängerprodukten mit abnehmender Reaktivität des Fängers, also in der Reihe ROH,

Tab. I. Geschwindigkeitskonstanten k und Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ für die Umlagerung $2 \rightleftharpoons 3$ sowie die Thermolyse von **2** und **3** in Ab- und Anwesenheit von Fängern.

1-Quelle Fänger (F)	F ^a I	Solvens/ T [°C]	$10^4 k_{\text{U.Z.F.}}^b$ [s ⁻¹]	$\tau_{1/2}$ [min]
2a [3]	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$	^c $\text{Et}_2\text{O}/90$	6,5 ^d	18
2b	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	^c $\text{C}_6\text{H}_6/90$	0,25 ^d	460
3a [3]	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$	^e $\text{C}_6\text{H}_6/130$	0,023 ^e	ca. 5000
3b	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	^f $\text{C}_6\text{H}_6/130$	^f	<5000
2a [3]	DMB	20 $\text{Et}_2\text{O}/90$	ca. 8	ca. 15
2b	<i>t</i> BuN ₃	13 $\text{C}_6\text{H}_6/90$	1,3	90
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	11 $\text{C}_6\text{H}_6/90$	2,5	47
	<i>t</i> BuOH	16 $\text{C}_6\text{H}_6/90$	3,3	35
3a [3]	DMB	20 $\text{Et}_2\text{O}/110$	10	11
3b	Me_3SiN_3	3 $\text{C}_6\text{H}_6/110$	0,45 ^g	260
	MeOH	3 $\text{C}_6\text{H}_6/110$	0,42	280

^a Molverhältnis Fänger zu 1-Quelle; ^b Geschwindigkeitskonstanten k_{U} für Umlagerung $2 \rightleftharpoons 3$, k_{Z} für irreversible Zersetzung von **3** sowie k_{F} für Thermolyse von **2**, **3** in Anwesenheit von Fängern (vgl. [14]); ^c Umlagerung $2 \rightarrow 3$. Die stationäre Menge an $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ bzw. $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ bleibt während der Umlagerung $2 \rightarrow 3$ sehr klein; ^d Umlagerungsgeschwindigkeit $2\text{b} \rightarrow 3\text{b}$ ist in Ab- oder Anwesenheit von Me_3SiCl gleich groß; sie hängt aber vom Solvens ab und ist in C_6H_6 etwa halb so groß wie in Et_2O (z. B. gilt für 106 °C: $k_{\text{U}}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{tPr}_2\text{NET}$ oder $\text{NEt}_3) = 1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2}$ 70 min; $k_{\text{U}}(\text{Me}_2\text{NET}) = 2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 42$ min; $k_{\text{U}}(\text{Et}_2\text{O}) = 3,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 37$ min). **2a** lagert sich in C_6H_6 gleich rasch wie in NR_3 oder Et_2O als Solvens um; ^e Zerfall **3a** $\rightarrow$ Folgeprodukte. **3a** lagert sich zunächst in rascher Reaktion (bei 130 °C in wenigen Minuten) in ein Gleichgewichtsgemisch aus 15% **2a** und 85% **3a** um (k_{U} (90 °C, **3a** $\rightarrow$ **2a**) = $1,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 96$ min); letzteres zerfällt dann langsam in das Dimer von **1** neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie das Insertionsprodukt von **1** in die NSi-Bindung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ [2] (Zerfallshalbwertszeit bei 90 °C > 1000 h); ^f Zerfall **3b** $\rightarrow$ Folgeprodukte. Die Thermolysehalbwertszeiten sind in C_6H_6 wesentlich größer als in Et_2O und wachsen mit abnehmender **3b**-Konzentration, d. h. mit dem Reaktionsfortgang (z. B. C_6H_6 , 130 °C, 0,04 mol/L: $\tau_{1/2}$ nach 9 bzw. 160 h beträgt 650 bzw. 2900 min). In Anwesenheit von Me_3SiCl erniedrigt sich die Geschwindigkeit des **3b**-Zerfalls (z. B. Et_2O , 106 °C, 0,2 mol/L: $\tau_{1/2} = 31$ h (mit Me_3SiCl), 2 h (ohne Me_3SiCl)), in Anwesenheit von **2b**, **3a** oder Spuren H_2O erhöht sie sich; ^g nur diese Werte können direkt mit den entsprechenden Werten für die Thermolyse von **3b** in Anwesenheit von MeOH verglichen werden. Tatsächlich verläuft die Thermolyse von **3b** in Anwesenheit von Me_3SiN_3 nur zu ca. 50% unter Bildung von Me_3SiN_3 -Abfangprodukten des Silaethens **1**. Für die zeitliche Gesamtabnahme von **3b** muß k verdoppelt und $\tau_{1/2}$ halbiert werden. – Die Thermolyse von **3b** in Anwesenheit der 3-fachen Menge $\text{tBu}_3\text{MeSiN}_3$ in C_6D_6 bei 90 °C verläuft sehr langsam ($\tau_{1/2}$ ca. 170 h); die gebildeten Produkte (kein $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) wurden noch nicht identifiziert.

*t*BuN₃, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NPh}$ (keine **3b**-Bildung) > DMB (vgl. Exp. Teil) > Me_3SiX (X = OMe, NMe₂, Cl; nur **3b**-Bildung). In Anwesenheit guter Fänger im gro-

ßen Überschuß entstehen die **1**-Abfangprodukte aus **2b** nicht nur quantitativ, sondern die Produktbildungen erfolgen – wie im Falle der Thermolyse von **2a** in Anwesenheit guter Fänger – zudem mit vergleichbarer Geschwindigkeit nach 1. Reaktionsordnung (**2a** zerfällt hierbei etwas rascher als **2b**; vgl. Tab. I). Sinkende Qualitäten und Mengen der **1**-Fänger führen zu wachsenden Halbwertszeiten der **2b**-Thermolyse (bei 90 °C von ca. 1/2 h bis ca. 7 h ($\triangleq \tau_{1/2}$ für die Umlagerung **2b** $\rightarrow$ **3b**)).

Für Thermolysen von **3b** in Anwesenheit von **1**-Fängern gilt zum Teil entsprechendes wie für Thermolysen von **2b** in Anwesenheit von **1**-Fängern: Bessere Fänger (z. B. MeOH [11]) reagieren mit **3b** ausschließlich unter Bildung von **1**-Fängerprodukten (neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$), schlechtere Fänger (z. B. DMB, Me_3SiOMe) bedingen zusätzlich oder ausschließlich die Bildung von **3b**-Zersetzungsprodukten; ihre Ausbeuten lassen sich allerdings bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlortrimethylsilan Me_3SiCl , das den **3b**-Zerfall hemmt, vermindern. Die Abfangreaktionen von **1** aus **3b** verlaufen wiederum wie jene von **1** aus **3a** nach 1. Reaktionsordnung, aber – auch im Falle guter Fänger – deutlich langsamer als letztere (vgl. Tab. I). Zum Teil reagieren jedoch einige gute **1**-Fänger (vgl. [11]) mit **3b** zusätzlich oder ausschließlich in anderer Richtung (Bildung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ neben weiteren Produkten [12]).

Der thermische Zerfall von **3b** in Abwesenheit von Reaktanden führt nach höherer als der ersten Reaktionsordnung zu $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in hoher Ausbeute neben bisher nicht näher identifizierten Produkten. Eine Rückbildung von **2b** bzw. die Bildung des Dimeren von **1** läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen, d. h., das Gleichgewicht **2b** $\rightleftharpoons$ **3b** liegt in der Tat auf der **3b**-Seite (s. oben), und die Konzentration an freiem **1** im Gleichgewicht mit **3b** ist bei Temperaturen, bei denen die **3b**-Thermolyse bereits mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, noch zu klein für eine thermische Stabilisierung von **1** durch [2+2]-Eigencycloaddition (Bildung des **1**-Dimeren). Hierin unterscheidet sich die **1**-Quelle **3b** wesentlich von der **1**-Quelle **3a**.

3. Abschließende Bemerkungen

Abgesehen vom **3a**- bzw. **3b**-Zerfall bestehen offensichtlich eine Reihe von Analogien im chemischen Verhalten der Systeme **2a/3a** und **2b/3b**, was

auf vergleichbare Reaktionsmechanismen deutet. In diesem Sinne zerfällt **2b** bzw. **3b** in reversiblen Reaktionen auf dem Wege über ein Addukt $1 \cdot \text{Ph}_2\text{CO} \triangleq \mathbf{4b}$ in Benzophenon und – seinerseits mit Reaktanden abfangbares Silaethen **1** (bezüglich der Realität der Zwischenstufe **4b** vgl. [9]). Somit bestimmen 8 Geschwindigkeitskonstanten die thermische Zersetzung von **2b/3b** in Ab- oder Anwesenheit guter Fänger, die nicht direkt mit **3b** reagieren:

Da **1** mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ – kinetisch kontrolliert – ausschließlich unter Bildung von **2b** abreagiert, und die Umlagerung $\text{2b} \rightarrow \text{3b}$ langsamer erfolgt als der Zerfall von **2b** in Anwesenheit guter **1**-Fänger ($k_{\text{Fänger}}/k_{\text{Umlagerung}} \text{ ca. } 10 \text{ bei } 90^\circ\text{C}$; Tab. I), gilt offenbar: $k_2, k_5 > k_3$ ($\Delta G_2^\ddagger, \Delta G_5^\ddagger < \Delta G_3^\ddagger$) [13]. Abb. 1 gibt ein Reaktionskoordinatendiagramm wieder, das mit den experimentell aufgefundenen Verhältnissen der Bildung und Zersetzung von **2b/3b** in Übereinstimmung steht [14] (bezüglich eines entsprechenden Diagramms des Systems **2a/3a** vgl. [2]).

Das Cycloaddukt **2b** ist ähnlich wie **2a** unter Normalbedingungen luft- und hydrolysestabil und somit

gut handhabbar; zudem reagiert es nicht direkt mit allen bisher untersuchten Fängern für **1**. Es stellt deshalb eine brauchbare **1**-Quelle dar. Allerdings läßt sich **1** aus **2b** nur mit solchen Fängern wirkungsvoll umsetzen, deren Reaktivität bezüglich **1** wie z. B. die von Alkoholen oder Aziden [3] vergleichbar groß oder größer als jene des „aktiven“ Fängers Benzophenon $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ist. Da das im Zuge der **2a**-Thermolyse neben **1** entstehende Benzophenonimin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ nur geringe Reaktivität hinsichtlich **1** aufweist, lassen sich mit **1** aus **2a** auch weniger reaktive **1**-Fänger wirkungsvoll zur Umsetzung bringen. Für **1**-Abfangreaktionen wird demgemäß **2a** mit Vorteil vor **2b** genutzt. Entsprechendes gilt für **3a** und **3b**, wobei sich im Falle des **1**-Speichers **3b** zudem dessen leicht erfolgende Thermolyse in unerwünschter Richtung nachteilig auswirkt.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Ph}_2\text{PO}_4$) [2] und hieraus $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ [10], $t\text{BuN}_3$ [16], Me_3SiN_3 [17], $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ [4], $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NPh}$ [18], Me_3SiOMe [19], Me_2SiNMe , [20], **2a** [2], **3a** [2].

NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q, δ -Werte gegen internes TMS (^1H , ^{13}C), externes TMS (^{29}Si). – Massenspektren: Varian CH 7; Massen neuer Verbindungen wurden massenspektroskopisch überprüft.

Darstellung von 2b, 3b; Umlagerung 2b → 3b

a) Zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 33,5 mmol $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{Ph}_2\text{PO}_4$) und 33,5 mmol Ph_2CO in 250 ml Et_2O werden langsam 33,5 mmol BuLi in 20 ml Hexan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur enthält die intensiv gelbe Reaktionslösung – laut $^1\text{H-NMR}$ – **2b** in praktisch quantitativer Ausbeute. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum (BuBr , Solvens), Aufnehmen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Anteile (LiX), Abkondensieren des Pentans, Umkristallisieren des Rückstands aus Et_2O /Pentan (1:1) erhält man 9,35 g (23,5 mmol; 70%) **2b** (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe [10]).

b) Im abgeschlossenen und evakuierten Bombenrohr werden 4,2 g (10,5 mmol) **2b** und 2,5 ml (36 mmol) Me_3SiCl in 50 ml Et_2O 30 h auf 90 °C oder 5 h auf 110 °C bzw. in 50 ml C_6H_6 10 h auf 110 °C erhitzt

Abb. 1. Reaktionskoordinatendiagramm der Thermolyse von **2b** und **3b** bei 90 °C.

(Entfärbung der gelben Lösung). Laut ^1H -NMR praktische vollständige Umlagerung von **2b** in **3b** sowie – in geringem Umfang (<10%) – Bildung von **3b**-Thermolyseprodukten (s. unten). Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile (Me_3SiCl , Solvens), Umkristallisieren des Rückstands aus Et_2O /Pentan (3:1) erhält man 2,1 g (5,25 mmol; 50%) **3b** (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe [2]). – *Anmerkungen:* 1) Die thermische Umwandlung **2b** → **3b** in C_6H_6 , Et_2O oder NR_3 verläuft in An- und Abwesenheit von Me_3SiCl nach 1. Reaktionsordnung (vgl. Tab. 1). 2) In Abwesenheit von Me_3SiCl erfolgt die Bildung von **3b** gleichzeitig mit dem **3b**-Zerfall (vgl. 3 und allg. Teil). In Anwesenheit steigender Me_3SiCl -Mengen nimmt der Anteil an unerwünschten **3b**-Folgeprodukten zunächst ab, dann wieder zu (günstig ist ein Molverhältnis Me_3SiCl zu **2b** um 3; bzgl. der **3b**-Zerfallsprodukte s. unten). 3) Im Zuge der thermischen Umwandlung **2b** → **3b** ohne Me_3SiCl zerfällt **3b** solvensabhängig (und auch temperaturabhängig) teilweise bzw. vollständig in $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ (^1H -NMR in C_6H_6 : $\delta = 0,28$) und Me_2SiO -haltige Polymere ($\delta = 0,13$ – $0,39$) neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (s. unten). Der Anteil an **3b** beträgt nach 50- bzw. 95%igem **2b**-Zerfall bei 106 °C in C_6H_6 (in Klammern **3b**-Hauptfolgeprodukte): 22 bzw. 0% $[(\text{Me}_2\text{SiO})_n]$; in Et_2O : 0 bzw. 0% $[(\text{Me}_2\text{SiO})_n]$; in R_2NEt ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}$): nicht bestimmbar bzw. ca. 75% $[(\text{Me}_2\text{SiO})_n]$, Polymere).

4,4a-Dihydro-3,3-dimethyl-1-phenyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-3H-2-oxa-3-silanaphthalin (2b)

Gelbe Kristalle, Schmp. 95 °C (Zers.). – ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = 0,223$ (s, SiMe_3), 0,294 (s, SiMe_3), 0,373 (s, SiMe), 0,496 (s, SiMe), verdeckt (m, CH), 5,83 (m, 4 CH=), 7,25 (m, Ph). – (CCl_4): $\delta = 0,174$ (s, SiMe_3), 0,267 (s, SiMe_3), 0,371 (s, SiMe), 0,482 (s, SiMe), 4,34 (m, CH), 5,78 (m, 4 CH=), 7,30 (m, Ph). – (C_6H_6): 0,183 (s, SiMe_3), 0,235 (s, SiMe), 0,322 (s, SiMe_3), 0,420 (s, SiMe), 4,37 (m, CH), 5,84 (m, 4 CH=), verdeckt (m, Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6H_6): $\delta = 2,00/3,56$ (SiMe_2), 3,06/4,06 (2 SiMe_3), 14,4 (CSi_3), 39,1 (CH), 118,3/124,4/126,9/128,1 (–CH=CH=CH=CH–), 115,2 ($=\text{C}<$), 152,9 ($=\text{CO}$), 128,2/129,5/130,9/137,6 (Ph). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -1,58/-2,95$ (2 SiMe_3), 12,8 (SiMe_2); zum Vergleich ^{29}Si -NMR (C_6D_6) von **2a** [2]: $\delta = -0,18/0,70$ (2 SiMe_3), 0,29 (NSiMe_3), 6,40 (SiMe_2).

2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1-oxa-2-silacyclobutan (3b)

Farblose Kristalle, Schmp. 125 °C (Zers.). – ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = -0,072$ (s, 2 SiMe_3), 0,570 (s,

SiMe_2), 7,58 (m, 2 Ph). – (C_6H_6): $\delta = -0,012$ (s, 2 SiMe_3), 0,480 (s, SiMe_2), verdeckt (m, 2 Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 5,29$ (2 SiMe_3), 7,45 (SiMe_2), 37,0 (CSi_3), 89,7 (CO), 126,9/128,0/130,1/149,5 (2 Ph). – ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -2,79$ (2 SiMe_3), 35,2 (SiMe_2); zum Vergleich ^{29}Si -NMR (C_6D_6) von **3a** [2]: $\delta = -3,31$ (NSiMe_3), 0,53 (2 SiMe_3), 16,8 (SiMe_2).

Thermolyse von 3b

In Abwesenheit von Me_3SiCl

In evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohren werden 0,39 g (1,0 mmol) **3b** in 5 ml Et_2O 23 h auf 106 °C (A) bzw. in 5 ml C_6H_6 14 d auf 90 °C (60%iger Zerfall), dann 4 d auf 150 °C (B) erhitzt. Laut ^1H -NMR vollständiger Zerfall von **3b** in 90% $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2/(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ (^1H -NMR in C_6H_6 : $\delta = 0,28$) sowie 10% Me_2SiO -haltige Polymere (^1H -NMR in C_6H_6 : $\delta = 0,13$ – $0,39$) (A) bzw. in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ /Polymere (B, vgl. hierzu allg. Teil).

Die fraktionierende Hochvakuumdestillation liefert bei 100 °C 1,1-Diphenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-ethylen (aus Pentan in farblosen Kristallen, Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe [10], Schmp. 99 °C, ^1H -NMR (Et_2O): $\delta = -0,095$ (s, 2 SiMe_3), 7,22 (m, 2 Ph); (C_6H_6): $\delta = 0,060$ (s, 2 SiMe_3), verdeckt (m, 2 Ph)) neben Spuren anderer Verbindungen. Der aus vielen Siliciumverbindungen (s. oben) bestehende Destillationsrückstand konnte bisher nicht wirkungsvoll durch HPLC aufgetrennt werden. Laut Massenspektrum besteht er auch aus Verbindungen, die neben $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ -Einheiten SiMe_2 -, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -, CPh_2 -Gruppen (u. a.) enthalten. – *Anmerkungen:* 1) Während der Thermolyse von **3b** bildet sich kein **2b** in NMR-spektroskopisch nachweisbarer Menge. 2) In Anwesenheit von **3a** als 1-Quelle erfolgt der **3b**-Zerfall viel rascher und in anderer Weise. 3) Laut Massenspektrum bildet sich thermolytisch aus **3b** auch $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in kleiner Menge sowie eine Verbindung, die eine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ - und zwei $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ -Einheiten enthält ($m/z = 324$; $\text{M}^+ - \text{Me}$). 4) Die Geschwindigkeitskonstanten der **3b**-Thermolyse, nach 1. Reaktionsordnung berechnet, werden im Verlauf der Thermolyse kleiner (Tab. I).

In Anwesenheit von Me_3SiCl

0,40 g (1,0 mmol) **3b** und 0,13 ml (2,0 mmol) Me_3SiCl in 10 ml Et_2O werden im evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 5 h auf 130 °C (45%iger Zerfall), dann 15 h auf 160 °C erhitzt. Laut ^1H -NMR vollständiger Zerfall von **3b** in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ [10] sowie ein Gemisch von Produk-

ten (Zusammensetzung abweichend vom Produktgemisch, das durch **3b**-Thermolyse in Abwesenheit von Me_3SiCl erhalten wird [12]; $^1\text{H-NMR}$ -Signale (Et_2O) im Bereich $\delta = 0,0\text{--}0,4$; zuordnen läßt sich $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{Cl}$ durch Vergleich mit authentischer Probe: $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0,140$ (s, SiMe_3), $0,392$ (s, SiMe_2); (C_6H_6): $\delta = 0,123$ (s, SiMe_3), $0,287$ (s, SiMe_2)). Laut Massenspektrum (70 eV) enthält der nach Abdestillieren von Et_2O und Me_3SiCl bei R.T. verbleibende Rückstand Verbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{Cl}$ ($n = 1\text{--}5$; $m/z = 167, 241, 315, 389, 463$ (jeweils $\text{M}^+ - \text{Me}$)) sowie Me_3SiO ($n = 3\text{--}6$; $m/z = 207, 281, 355, 429$ (jeweils $\text{M}^+ - \text{Me}$)) neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ($m/z = 324$ (M^+)). – *Anmerkungen:* 1) Laut Massenspektrum enthält der Destillationsrückstand zusätzlich das HCl - sowie Me_3SiOH -Addukt von **1** ($m/z = 237, 291$ ($\text{M}^+ - \text{Me}$)); HCl und Me_3SiOH entstehen in Spuren aus Me_3SiCl durch Hydrolyse. 2) $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{Cl}$ bildet beim 5-stündigen Erhitzen auf 160°C keine Kondensationsprodukte $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{Cl}$. 3) In Anwesenheit von Me_3SiCl zerfällt **3b** langsamer als in Abwesenheit von Me_3SiCl (Tab. I).

Thermolyse von **2b**, **3b** in Anwesenheit von **1**-Fängern

Umsetzungen: 0,08 g (0,20 mmol) **2b** werden in evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohren mit 0,27 g (2,7 mmol) $t\text{BuN}_3$ in 3 ml Benzol 3 h auf 90°C (**A**) bzw. mit 0,2 ml (1,5 mmol) Me_3SiN_3 ohne Solvens 2 h auf 90°C (**B**) bzw. mit 0,20 g (1,1 mmol) $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NPh}$ in 2 ml Benzol 2 Tage auf 90°C (**C**) bzw. mit 0,23 g (3,1 mmol) $t\text{BuOH}$ in 2 ml Benzol 90 min auf 90°C (**D**) bzw. mit 0,13 g (2,2 mmol) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ in 2 ml Benzol 3 h auf 90°C (**E**) bzw. mit 0,4 mmol Me_3SiOMe oder 0,4 mmol $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ 1 d auf 90°C (**F**) erhitzt. In entsprechender Weise werden 0,08 g (0,20 mmol) **3b** in evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohren mit 0,08 ml (0,60 mmol) Me_3SiN_3 in 3 ml Benzol 11 h auf 110°C und weitere 2 h auf 130°C (**G**) bzw. mit 0,3 g (4,0 mmol) DMB in 0,2 ml Et_2O 20 h in Anwesenheit von 0,05 ml (0,4 mmol) Me_3SiCl auf 120°C (**H**) bzw. mit 0,4 mmol Me_3SiOMe oder 0,4 mmol $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ohne Solvens 24 h auf 130°C (**I**) bzw. mit 0,6 mmol MeOH in 4 ml Benzol 40 h auf 110°C (**K**) erhitzt.

Produkte neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösungen: **A**: **8a** und geringe Mengen an $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiMe}_2](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ (Thermolyseprodukt von **8a**, vgl. [21]); Nachweis der Verbindungen durch Vergleich mit authentischen Proben [21]. – **B**, **G**: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{SiMe}_2](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ (Umlagerungsprodukt von **8b**), **9** und **10** im Molverhältnis 2:1:6 sowie eine der Menge **9+10** entsprechende

Menge an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ (vgl. [3, 21]). Im Falle **G** entsteht zusätzlich $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ neben unbekannten Produkten in ca. 50% Ausbeute. Nachweis der gebildeten Produkte durch Vergleich mit authentischen Proben [21]. – **C**: Im wesentlichen eine Verbindung, bei der es sich laut $^1\text{H-NMR}$ um 3,3-Dimethyl-1-phenyl-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-1,2-diazacyclobutan (**7**) handelt ($^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0,050$ (s, NSiMe_3), $0,070$ (s, 2SiMe_3), $0,569$ (s, SiMe_2). – (C_6H_6): $\delta = 0,115$ (s, NSiMe_3), $0,127$ (s, 2SiMe_3), $0,477$ (s, SiMe_2). – **D**, **E**, **K**: 100% **6a** bzw. **6b** bzw. **6c** (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischen Proben [3]; mit Wasser bildet **2b** (nicht **3b**) analog **2a** [3] das Insertionsprodukt $\text{O}(\text{SiMe}_2-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ von **1** in die OH-Bindungen). – **F**, **I**: 100% **3b** sowie dessen Zerfallsprodukte. Im Falle der 15-stündigen Thermolyse von 0,2 mmol **3b**/0,4 mmol Me_3SiOMe bilden sich in Anwesenheit von 0,4 mmol Me_3SiCl bei 160°C das Insertionsprodukt $\text{Me}_2\text{SiOMe}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ von **1** in die SiO-Bindung des Methoxysilans (25%); Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe [10]) sowie Umsetzungsprodukte von **3b** mit Me_3SiCl sowie Me_3SiOMe (75%), nämlich – laut Massenspektrum (70 eV) – $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) und $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ (vgl. hierzu Thermolyse von **4b** in Anwesenheit von Me_3SiCl , oben). – **H**: **5a** und **5b** im Molverhältnis 3:1 (Nachweis durch Vergleich mit authentischen Proben) [2]. Darüber hinaus entstehen die Zersetzungsprodukte von **3b** in Anwesenheit von Me_3SiCl (s. oben) in ca. 65% Ausbeute.

Anmerkung zu H: $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ entwickelt hinsichtlich **1** beachtlich höhere Fängerqualitäten als DMB. Das Silaethen **1**, erzeugt aus **3a** in Et_2O bei 100°C (Bildungshalbwertszeit ca. $1/2$ h [2]), reagiert demgemäß selbst bei großem DMB-Überschuß in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ausschließlich zu **2b** [10]. Auch läßt sich **1** (aus **2b** in Et_2O bei 100°C) selbst bei 70-fachem DMB-Überschuß nicht wirkungsvoll abfangen; man beobachtet unter diesen Bedingungen im wesentlichen nur die Umwandlung von **2b** in **3b** ($\tau_{1/2}$ um 2 h; Tab. I), d. h., das neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ aus **2b** thermolytisch hervorgehende Silaethen setzt sich bevorzugt mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ unter Bildung von **3b** um. **1** (aus **3b** in Et_2O bei 100°C) läßt sich durch DMB abfangen; allerdings bilden sich zugleich **3b**-Thermolyseprodukte (s. oben). Beispielsweise führt die 4-stündige Thermolyse von **3a**/DMB/ $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (Molverhältnis 1:70:1) in Et_2O bei 100°C – laut $^1\text{H-NMR}$ – zu 36% **2b**, 42% **3b**, 10% Zersetzungsprodukte von **3b** sowie 12% DMB-Abfangprodukte von **1**, nämlich 9% **5a** und 3% **5b** (vgl. [6]). Letztere Ausführungen ersetzen und ergänzen das in Lit. [3] im Zusammenhang mit der Thermolyse von **3a** in Anwesenheit von DMB und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ Besprochene; die in Lit. [3] für

Benzophenon errechnete relative Reaktivität hinsichtlich **1** bedarf noch einer Korrektur. (Die auf Butadien $\equiv 1$ bezogene Reaktivität von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ hinsichtlich **1** liegt, was die Bildung von **2b** betrifft, offenbar über 3000 (sie ist höher als die Reaktivität von Me_3SiN_3 hinsichtlich **1** [5]), was die Bildung von **3b** betrifft, bei viel kleineren Werten (vgl. [14]).)

Kinetische Untersuchungen: Zur Ermittlung des Reaktionsfortschritts wurden Lösungen von **2b** bzw. **3b** (0,15 M) in Ab- oder Anwesenheit von Fängern für **1** ($t\text{BuN}_3$, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NPh}$, DMB, MeOH , $t\text{BuOH}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, Me_3SiN_3 , $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$, Me_3SiCl) in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohren auf T

^1H -NMR-Spektren von den zuvor auf R.T. abgekühlten Reaktionslösungen aufgenommen. Aus den experimentell gefundenen Werten für den Fortschritt der – bis auf den Eigenzerfall von **3b** – nach 1. Ordnung ablaufenden Reaktionen (z. B. zeitliche Eduktabnahme) wurden die Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten errechnet (vgl. Tab. I).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

- [1] 31. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen. 30. Mitteilung: N. Wiberg, G. Preiner und K. Schurz, Chem. Ber. **121**, 1407 (1988). Zugleich 85. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 84. Mitteilung: N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann und A. Simon, Z. Naturforsch. **43b**, 1075 (1988).
- [2] N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf und G. Fischer, Z. Naturforsch. **42b**, 1055 (1987).
- [3] N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner und H. Köpf, Z. Naturforsch. **42b**, 1062 (1987).
- [4] N. Wiberg und Ch.-K. Kim, Chem. Ber. **119**, 2980 (1986).
- [5] Die relative Reaktivität von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ hinsichtlich **1** (erzeugt aus $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Br}$) bei -78°C) ist 2,4-mal höher als die von Me_3SiN_3 hinsichtlich **1**.
- [6] Offensichtlich entsteht auch bei 100°C zunächst nur **2b**, welches sich nach seiner Bildung in **3b** umwandelt. Dies folgt aus der Thermolyse der **1**-Quelle **3a** bei 100°C in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ (Solvens: 2,3-Dimethylbutadien), die nach 4 h (also nach praktisch vollständigem Zerfall von **3a**; Zerfallshalbwertszeit ca. $1/2$ h [2]) zu 36% **2b** sowie 64% **3b** (einschließlich **3b**-Zerfallsprodukte, Abfangprodukte von **1** aus **3b**; vgl. Exp. Teil) führt ($\tau_{1/2}$ für die Umwandlung **2b** $\rightarrow$ **3b** beträgt bei 100°C um 2 h, vgl. Tab. I).
- [7] Auch $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (aus $\text{Ph}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O bei -78°C) bildet mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in kinetisch kontrollierter Reaktion nur ein [2+4]-Cycloaddukt [8], während aus $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (aus $\text{Me}_2\text{GeOPh}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O bei R.T.) und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ sowohl ein [2+4]- als auch ein [2+2]-Cycloaddukt entsteht (kinetisch bzw. thermodynamisch kontrolliert im Molverhältnis 1:4 bzw. 1:1) [4]. Bezüglich der Reaktion von **1** mit $\text{PhN}=\text{NPh}$ vgl. [3], bezüglich der Reaktion von **1** mit $\text{PhN}=\text{NSiMe}_3$ Exp. Teil.
- [8] N. Wiberg und M. Link, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- [9] N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller und J. Riede, Angew. Chem. **100**, 979 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 935 (1988).
- [10] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, Chem. Ber. **114**, 3505 (1981); N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber. **114**, 2087, 3518 (1981).
- [11] MeOH darf hierbei nur in kleinem Überschuß eingesetzt werden. Der Zerfall von **3b** in MeOH als Lösungsmittel erfolgt in anderer Weise unter direkter Reaktion der Edukte **3b** und MeOH [12]. In analoger Weise reagiert Me_3SiN_3 mit **3b** teils zu den **1**-Abfangprodukten **9** und **10**, teils zu **3b**-Folgeprodukten [12].
- [12] N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz und G. Fischer, in Vorbereitung.
- [13] Darüber hinaus gilt, da $\Delta G^\ddagger$ (**2b** $\rightarrow$ **3b**) negativ und $\Delta G_2^\ddagger < \Delta G_3^\ddagger$; $\Delta G_1^\ddagger < \Delta G_4^\ddagger$, d. h. $k_1 > k_4$. Des weiteren ist wohl $k_5 < k_6$ ($\Delta G_5^\ddagger > \Delta G_6^\ddagger$; $c_{4b} > c_1$), wie aus der nachgewiesenermaßen freiwilligen Bildung von Addukten des Typs $\text{>C=O} \rightarrow \text{>Si=Y}$ aus >C=O und >Si=Y unter geeigneten Bedingungen folgt [9]. Auch erwartet man für gute Fänger, daß $k_6 c_{\text{Ph}_2\text{CO}} < k_7 c_{\text{Fänger}}$.
- [14] Für die Geschwindigkeitskonstante k_U der Umlagerung **2b** $\rightarrow$ **3b** gilt näherungsweise $k_U \approx k_1 k_3 / (k_2 + k_3) = k_1 / (k_2/k_3 + 1)$ (Berücksichtigung des stationären Zustands von **4b** und **1**; vgl. [2]), für die Geschwindigkeitskonstante k_F der Reaktion von **2b** mit guten **1**-Fängern (keine **3b**-Bildung) näherungsweise $k_F \approx k_1 k_5 / (k_2 + k_5) = k_1 / (k_2/k_5 + 1)$ ($dc_{4b}/dt \approx k_1 c_{2b} - k_2 c_{4b} - k_5 c_{4b} = 0$, d. h. $c_{4b} = k_1 c_{2b} / (k_2 + k_5)$; $dc_1/dt \approx k_5 c_{4b} - k_7 c_1 c_F = 0$; $dc_{\text{Produkt}}/dt = k_7 c_1 c_F = k_5 c_{4b} = [k_1 k_5 / (k_2 + k_5)] c_{2b} = k_F c_{2b}$). Würden sich bei 90°C **3b** aus **2b** bzw. **2b** aus **1** und Ph_2CO bzw. Fängerprodukte aus **2b** und Fängern in ca. 99% Ausbeute (neben jeweils 1% **3b**) bilden, so wäre $K = k_U(\text{2b})/k_U(\text{3b})$ bzw. k_2/k_3 bzw. k_3/k_5 ca. 100 und damit $\Delta G(\text{2b} \rightarrow \text{3b})$ um -15 kJ/mol bzw. $\Delta G_3^\ddagger / \Delta G_2^\ddagger$ und $\Delta G_5^\ddagger / \Delta G_3^\ddagger$ um 5 [15].
- [15] Im Falle des Systems **2a/3a** ist **3a** um ca. 5 kJ/mol energieärmer als **2a** und $k_2 \approx k_3 \approx k_5$ [2]. Da **2b** geringfügig langsamer bzw. **3b** viel langsamer als **2a** bzw. **3a** mit **1**-Fängern reagiert, sind $\Delta G_1^\ddagger$ bzw. $\Delta G_4^\ddagger$ für **2b** bzw. **3b** geringfügig bzw. viel größer als die entsprechenden Parameter für **2a** bzw. **3a**. Da andererseits $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ wesentlich rascher als $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ das Silaethen abfängt, sind $\Delta G_2^\ddagger$ bzw. $\Delta G_3^\ddagger$ für **2b** bzw. **3b** umgekehrt kleiner als die entsprechenden Parameter für **2a** bzw. **3a**.
- [16] L. W. Breed und R. L. Elliot, J. Organomet. Chem. **11**, 447 (1968).
- [17] N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. **99**, 740 (1966).
- [18] N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. **104**, 3191 (1971).
- [19] S. W. Kantor, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2712 (1953).
- [20] E. A. V. Ebsworth und H. J. Emeléus, J. Chem. Soc. **1958**, 2150.
- [21] N. Wiberg, P. Karampatses und Ch.-K. Kim, Chem. Ber. **120**, 1203, 1213 (1987); N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, Ch.-K. Kim und K. Schurz, Chem. Ber. **120**, 1357 (1987).