

Thermische Dehydrierung von 1-Sila-2,5-cyclohexadien zu Silabenzol

Günther Maier*, Gerhard Mihm und Hans Peter Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 10. Juli 1981

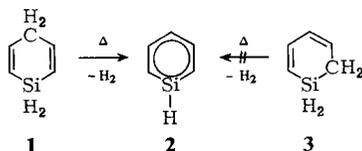
Thermal Dehydrogenation of 1-Sila-2,5-cyclohexadiene to Silabenzene

Flash pyrolysis of 1-sila-2,5-cyclohexadiene (**1**) yields silabenzene (**2**), which can be identified spectroscopically using matrix isolation in argon at 10 K. On the contrary the isomeric conjugated 1-sila-2,4-cyclohexadiene (**3**) forms under identical conditions only traces of silabenzene.

Die einzige bei der Thermolyse von 1,4-Cyclohexadien – dem carbocyclischen Analogon von **1** – feststellbare Reaktion ist die Eliminierung von molekularem Wasserstoff unter Bildung von Benzol¹⁾. Sie verläuft intramolekular und stereospezifisch mit einer für Dehydrierungen sehr niedrigen Aktivierungsenergie ($E_a = 43.8 \text{ kcal/mol}^{1a)}$. Die thermische Zersetzung von 1,3-Cyclohexadien – dem Analogon zu **3** – liefert zwar auch Benzol, erfordert aber wesentlich höhere Temperaturen. Die Reaktion verläuft nicht unimolekular, sondern über einen Radikal-Ketten-Mechanismus^{1b)}.

Dieser eklatante Unterschied ist aufgrund der Woodward-Hoffmann-Regeln verständlich²⁾. Danach ist die thermische H_2 -Eliminierung aus 1,4-Cyclohexadien ein „erlaubter“, die Wasserstoff-Abspaltung aus 1,3-Cyclohexadien dagegen ein „verbotener“ Prozeß.

Es war verlockend, dieses Konzept auf die Silacyclohexadiene **1** und **3** zu übertragen, erschloße sich hiernach vielleicht ein äußerst einfacher Weg zu Silabenzol (**2**), einem Molekül, dem aufgrund seiner Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung theoretisches Interesse zukommt und das erst kürzlich von uns als Produkt einer Esterpyrolyse bzw. einer Retroenspaltung hergestellt werden konnte³⁾.



Zur experimentellen Verwirklichung haben wir das gleiche Verfahren angewandt, das sich bei der Darstellung und dem spektroskopischen Nachweis von **2**³⁾ und Silaethylen⁴⁾ bewährt hat: Kombination von Vakuum-Kurzzeit-Pyrolyse mit Matrixisolierung der Produkte in einem Inertgas bei 10 K.

Läßt man 1-Sila-2,5-cyclohexadien (**1**) bei ca. 10^{-5} Torr durch ein heißes Quarzrohr strömen und kondensiert die Pyrolyseprodukte direkt hinter der Heizzone gemeinsam mit einem hohen Überschuß an Argon auf einer 10 K kalten CsI-Platte, so läßt sich IR-spektroskopisch – neben wenig nicht umgesetztem Edukt **1**, Spuren von Acetylen und Cyclopentadien – als Hauptprodukt

Silabenzol **2** nachweisen (IR-Banden bei 3060–3030 (ss), 2244 (s), 2219 (s), 1528 (s), 1526 (s), 1502 (m), 1409 (ss), 1354 (st), 1259 (sst), 1069 (s), 1002 (ss), 886 (m), 720 (ss), 716 (s), 700 (m), 698 (m), 568 (m), 565 (m), 419 cm^{-1} (m)). Die Identität von **2** folgt eindeutig aus der Übereinstimmung des IR-Spektrums mit dem des aus anderen Vorläufern hergestellten Silabenzols³⁾. Die Wasserstoffabspaltung beginnt bereits bei ca. 650°C . Mit steigender Temperatur nimmt zwar der Gesamtumsatz zu, gleichzeitig aber auch die Bildung von Acetylen und Cyclopentadien. Das günstigste Verhältnis von Silabenzol **2** zur nicht umgesetzten Ausgangsverbindung **1** und den beiden Nebenprodukten ist bei ca. 800°C erreicht. Versuche, die Kontaktzeit durch Füllen des Pyrolyserohres mit Quarzwolle oder Raschig-Ringen zu vergrößern, sowie Katalyseexperimente, beispielsweise mit platinierter Quarzwolle oder Palladium auf Asbestwolle, haben zu keiner Optimierung geführt.

Das isomere 1-Sila-2,4-cyclohexadien (**3**) verhält sich unter analogen Pyrolysebedingungen völlig anders. Zwar erfolgt bei etwa 750°C eine Umsetzung, Silabenzol (**2**) ist jedoch nur in Spuren erkennbar. Im IR-Spektrum der matrixisolierten Produkte ist – neben den Banden für Cyclopentadien und Acetylen – eine Fülle neuer Signale zu registrieren, die nicht zugeordnet werden können.

Vorliegende Studie eröffnet nicht nur einen überraschend einfachen Weg zum Silabenzol, sie zeigt auch, daß die Differenzierung zwischen „erlaubter“ und „verbotener“ Dehydrierung bei den Silacyclohexadienen sehr viel stärker ausgeprägt ist als in der rein carbocyclischen Reihe.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Der Firma *Wacker-Chemitronic GmbH* sind wir für die Überlassung von Hexachlordisilan zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Kryostat zur Matrixisolierung: Displex Closed Cycle Refrigerations System CSA 202 der Firma Air Products.

Pyrolyseofen: In einem wassergekühlten Vakuummantel, der direkt an den Kryostaten angeflanscht werden kann, befindet sich ein Pyrolyserohr aus Quarz (Länge 8 cm, innerer Durchmesser 0.8 cm, Länge der Heizzone 5 cm), das mit einer Heizspirale (Miniatur-Mantel-Heizleiter, Firma Philips) umgeben ist. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement (Pt/Pt/Rh) an der Innenwandung des Quarzrohres. Es können Temperaturen bis zu 1000°C erzeugt werden.

Pyrolysebedingungen: Die Ausgangsverbindung **1** bzw. **3** wurde in einer mit dem Pyrolyserohr verbundenen Vorlage auf -65°C gekühlt, um einen Druck von ca. 10^{-5} – 10^{-4} Torr einzustellen, und innerhalb von 2–4 h durch das heiße Pyrolyserohr geschickt. Gleichzeitig wurde durch einen separaten Einlaß im Vakuummantel des Kryostaten, geregelt über ein Nadelventil, ein großer Überschuß an Argon auf das 10 K kalte CsI-Fenster kondensiert. Variable waren die Pyrolysetemperaturen (650 – 1000°C) sowie die Füllung des Quarzrohres (leeres Rohr, Quarzwolle, Raschig-Ringe, Platinasbest, Quarzwolle mit Palladium belegt, Nickelspäne). Als günstigste Bedingungen zur Erzeugung von **2** aus **1** erwiesen sich ein leeres Quarzrohr und eine Temperatur von 800°C .

Die *Silacyclohexadiene* **1** und **3** wurden durch Copyrolyse von Hexachlordisilan mit Cyclopentadien^{5a,b)} und anschließende Reduktion mit LiAlH_4 dargestellt^{5b,c)}. Eine Trennung erfolgte durch präp. Gaschromatographie (4-m-Polypropylenglycol-Säule, Raumtemp.).

Die Trennung von **1** und **3** gelang auch durch Zusatz von Maleinsäureanhydrid zum Isomerenmisch bei Raumtemp., wobei das konjugierte Dien **3** ein schwerflüchtiges Diels-Alder-Addukt

bildete. Das nichtkonjugierte Dien konnte durch Abdestillieren rein erhalten werden. Die Retro-spaltung des Diels-Alder-Addukts (Gasphasenpyrolyse bei 550 °C, 0.1 Torr) lieferte das reine konjugierte Dien 3.

1-Sila-2,5-cyclohexadien (1): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 22 °C/20 Torr. – IR (Film): 2130 (sst), 1610 (m), 965 (sst), 860 (sst), 680 cm⁻¹ (sst). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 2.73 – 3.20 (m, 2H); 3.97 – 4.17 (m, 2H); 5.53 – 5.93 (m, 2H); 6.53 – 6.90 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 32.71; 117.28; 146.91. – UV (Ethanol): Endabsorption ab 230 nm.

C₅H₈Si Ber. 96.0395 Gef. 97.0394 (MS)

1-Sila-2,4-cyclohexadien (3): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 20 °C/25 Torr. – IR (CCl₄): 2140 (sst), 1620 (m), 1540 (s), 950 (sst), 865 (sst), 695 (st), 625 cm⁻¹ (st). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.47 – 1.73 (m, 2H); 3.87 – 4.13 (t, 2H); 5.55 – 5.95 (m, 3H); 6.45 – 6.87 (m, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 5.40; 117.28; 126.29; 127.18; 143.59. – UV (Ethanol): λ_{max} = 262 nm (ε = 5220).

C₅H₈Si Ber. 96.0395 Gef. 96.0396 (MS)

- 1) ^{1a}) *D. C. Tardy, A. S. Gordon und W. P. Norris*, J. Phys. Chem. **80**, 1398 (1976). – ^{1b}) *R. J. Ellis und H. M. Frey*, J. Chem. Soc. A **1966**, 553. – ^{1c}) *S. W. Benson und R. Shaw*, Trans. Faraday Soc. **63**, 985 (1967). – ^{1d}) *V. A. Mironov und A. A. Akhrem*, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim. **1967**, 698 [Chem. Abstr. **68**, 2607 f (1968)].
- 2) *R. B. Woodward und R. Hoffmann*, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- 3) ^{3a}) *G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer*, Angew. Chem. **92**, 58 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 52 (1980). – ^{3b}) PE-spektroskopische Studie: *B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock und G. Maier*, Angew. Chem. **92**, 56 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 51 (1980).
- 4) *G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer*, Angew. Chem. **93**, 615 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 597 (1981).
- 5) ^{5a}) *E. A. Chernyshew, N. G. Kowalenkova und S. A. Bashkirova*, Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl.) **205**, 642 (1972). – ^{5b}) *H.-J. Hwang, R. T. Conlin und P. P. Gaspar*, J. Organomet. Chem. **94**, C 38 (1975); in dieser Arbeit wird bereits darauf hingewiesen, daß 1 als potentielle Silabenzol-Quelle dienen könnte. – ^{5c}) *R. O. W. Baumgärtner*, Dissertation, Univ. Marburg 1978.

[258/81]