

Zur Silylierung von 1-*tert*-Butyl-1-sila-2,4-cyclohexadienen in 2-, 4- und 6-Stellung

Peter Jutzi*, Cornelius Otto und Thomas Wippermann

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstr., D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 28. Juli 1983

1-Sila-2,4-cyclohexadien (1) reagiert mit *tert*-Butyllithium zu 1-*tert*-Butyl-1-sila-2,4-cyclohexadien (3), welches durch Substitutionsreaktionen in 1-*tert*-Butyl-1-chloro- (2) und 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-1-sila-2,4-cyclohexadien (4) übergeführt werden kann. Silylierungsreaktionen an den Pentadiensystemen 2, 3 und 4 führen zu den mono(5, 6, 7)-, bis(8, 9)- und tris(trimethylsilyl)-substituierten (10) 1-*tert*-Butyl-1-silacyclohexadienen. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Verbindungen werden beschrieben.

About the Silylation of 1-*tert*-Butyl-1-sila-2,4-cyclohexadienes in the 2-, 4-, and 6-Position

1-Sila-2,4-cyclohexadiene (1) reacts with *tert*-butyllithium to give 1-*tert*-butyl-1-sila-2,4-cyclohexadiene (3), which is transferred to 1-*tert*-butyl-1-chloro- (2) and 1-*tert*-butyl-1-methoxy-1-sila-2,4-cyclohexadiene (4) by substitution reactions. Silylation reactions at the pentadiene systems 2, 3, and 4 lead to the mono (5, 6, 7)-, bis (8, 9)-, and tris-trimethylsilylated (10) 1-*tert*-butyl-1-silacyclohexadienes. The ^1H , ^{13}C , and ^{29}Si NMR data of the compounds are described.

Verschiedenartige einfach gebaute Silacyclohexadiensysteme haben sich als geeignete Vorstufen zur Synthese von Silabenzol und seinen Derivaten erwiesen¹⁻⁴). Bisher bekannte Silabenzole sind äußerst thermolabil – Silabenzol selbst polymerisiert bei etwa 30 K – und sollten durch raumerfüllende Liganden kinetisch stabilisiert werden können⁵). In diesem Zusammenhang berichten wir über die Synthese einiger trimethylsilylsubstituierter 1-*tert*-Butyl-1-sila-2,4-cyclohexadiene, von denen vor allem die in 2- und 6-Stellung silylierten Verbindungen geeignete Modellschubstanzen für Versuche zur Erzeugung stabiler Silabenzolderivate sein sollten.

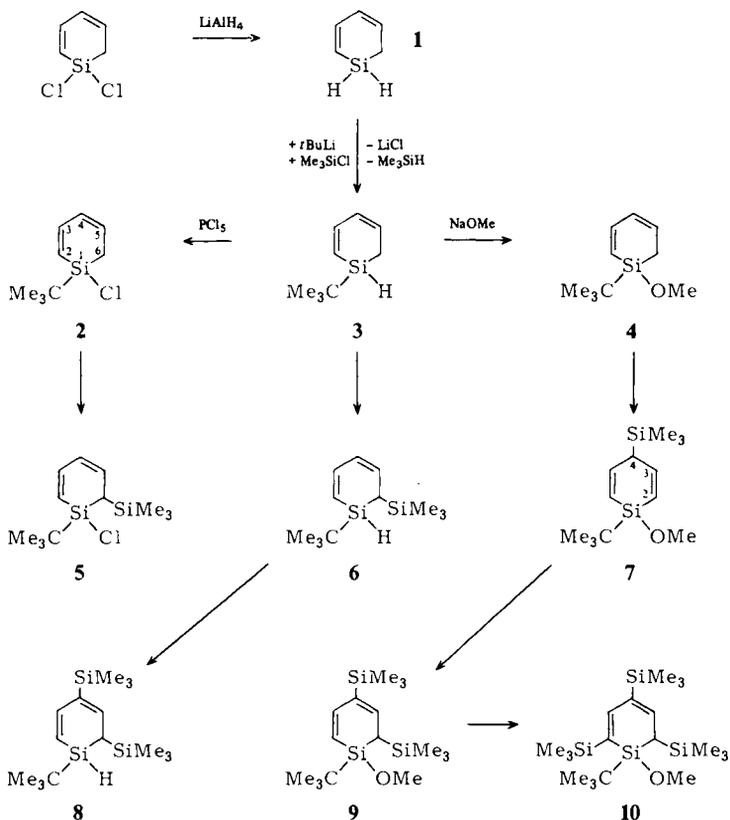
Ausgangspunkt unserer Untersuchungen ist 1-Sila-2,4-cyclohexadien (1), das sich durch Reduktion des 1,1-Dichlor-1-sila-2,4-cyclohexadiens mit Lithiumalanat herstellen läßt^{6,3}).

1,1-Dichlor-1-sila-2,4-cyclohexadien, erstmals von Chernyshev und Mitarbb.⁷) durch Copolyolyse von Hexachlordisilan und Cyclopentadien dargestellt, fällt bei der Synthese je nach Reaktionsführung zusammen mit anderen siliciumhaltigen Produkten an^{8a,b}) und ist immer verunreinigt mit dimerem Cyclopentadien, das destillativ nicht abgetrennt werden kann. Bei obiger Reduktion erhält man jedoch nahezu reines 1 mit eventuell geringen Anteilen des 2,5-Isomeren.

Behandelt man das Silan 1 bei Anwesenheit von Chlortrimethylsilan in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel unter Eiskühlung mit *tert*-Butyllithium, so erhält man

mit 61% Ausbeute 1-*tert*-Butyl-1-sila-2,4-cyclohexadien (**3**). Unter anderen Bedingungen entstehen durch Additionen an das Doppelbindungssystem, durch Metallierung am allylischen Kohlenstoff sowie durch Si – C-Spaltungen hohe Anteile an Nebenprodukten^{8b}). Verbindung **3** läßt sich in guten Ausbeuten mit Phosphorpentachlorid in das Chlorsilan **2** und mit Natriummethylat in das Methoxysilan **4** überführen.

Schema 1. Synthese der trimethylsilylsubstituierten Verbindungen **5** – **10**



Die an den Silacyclohexadienen **2**, **3** und **4** durchgeführten Silylierungsreaktionen sind in Schema 1 zusammengestellt. Eine Silylierung wird jeweils durch Metallierung und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan erreicht. Als Nebenreaktion bei der Metallierung kann Addition an das Diensystem oder Substitution am Silicium stattfinden. Eliminierungsreaktionen der metallierten Spezies können des weiteren die Ausbeute an silyliertem Produkt merklich verringern. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits an anderen Silacyclohexadien-Systemen gemacht⁹). Der Anteil dieser unerwünschten Reaktionen läßt sich in den meisten Fällen durch die Reaktionsbedingungen (Wahl des Lösungsmittels, des metallierenden Agens und der Reaktionstemperatur) steuern. Besonders hoch ist der Anteil an Nebenprodukten bei Versuchen zur Silylierung von **2**.

Das bisher beste Ergebnis konnten wir bei Zugabe einer *tert*-Butyllithium/Pentan-Lösung zu einer Lösung von **2** und Chlortrimethylsilan in Tetrahydrofuran bei -78°C erreichen. Nach $^1\text{H-NMR}$ -Daten entsteht hierbei u. a. das konjugierte Silacyclohexadien **5** mit der Silylgruppe in 6-Stellung. Die Einführung einer zweiten Trimethylsilylgruppe in das Ringsystem **2** ausgehend von **5** ist bisher nicht gelungen, wohl aber im Falle des zu **5** isomeren konjugierten Silacyclohexadiens mit der Silylgruppe in 4-Stellung¹⁰⁾.

Problemloser verläuft die Silylierung des Silacyclohexadiens **3**. Nach Metallierung mit Butyllithium in Dimethoxyethan/Diethylether (1:1) und Zugabe von Chlortrimethylsilan entsteht in hoher Ausbeute das in 6-Stellung silylierte Silacyclohexadien **6**. Die Bildung eines Diastereomerengemisches ergibt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6**. Unter den Reaktionsbedingungen wird zu geringem Anteil auch die Bildung des zweifach silylierten Silacyclohexadiens **8** beobachtet, das man in guter Ausbeute durch Metallierung von **6** und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan erhält. Im Vergleich zur Metallierung von **3** sind im Falle von **6** allerdings längere Reaktionszeiten erforderlich. Die Entstehung von **8** geht aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervor, ebenso auch die Tatsache, daß aus dem Diastereomerengemisch **6** nur ein Stereoisomeres **8** gebildet wird. Dies spricht für eine Umhybridisierung des Kohlenstoffatoms in 6-Stellung des intermediären Pentadienyl-Anions und eine stereospezifische Silylierungsreaktion.

Die Einführung einer weiteren Trimethylsilylgruppe in das Silacyclohexadien-System **8** ist uns auch unter Variation der Versuchsbedingungen nicht gelungen. Wir vermuten, daß für eine Metallierung die Acidität des allylischen Protons in **8** nicht mehr ausreicht.

Für Mehrfachsilylierungen besonders geeignet ist das Methoxy-silacyclohexadien **4**. Hier gelingt die Silylierung in 2-, 4- und 6-Stellung. Bei der Umsetzung von **4** mit Butyllithium in Dimethoxyethan/Diethylether (1:1) und der anschließenden Zugabe von Chlortrimethylsilan entsteht im Unterschied zu den Reaktionen mit **3** und **2** die in 4-Stellung silylierte Verbindung **7** mit nicht konjugierten Doppelbindungen, in diesem Falle wiederum als Diastereomerengemisch. Die Einführung einer zweiten Silylgruppe gelingt unter den beschriebenen Bedingungen; in hohen Ausbeuten entsteht das in 4- und 6-Stellung silylierte konjugierte Silacyclohexadien **9** als ein nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten stereochemisch einheitliches Produkt. Von Interesse ist, daß die intermediär gebildete orangefarbene Lithiumverbindung auch bei Raumtemperatur nicht zu Eliminierungsreaktionen neigt, obwohl am β -ständigen Siliciumatom mit dem Methoxyrest eine gute nucleofuge Abgangsgruppe vorhanden ist.

Im Unterschied zu **8** gelingt nun bei **9** die Einführung einer weiteren Silylgruppe. Der Wasserstoff-Lithium-Austausch verläuft bei **9** im Vergleich zu **7** wesentlich langsamer. Erst nach einer Metallierungsdauer von etwa 3 Tagen steigt die Ausbeute des dreifach silylierten Silacyclohexadiens **10** auf etwa 70% an. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum geht hervor, daß die Silylgruppen in 2-, 4- und 6-Stellung an ein konjugiertes Dien-System gebunden sind, wobei wiederum nur ein Diastereomeres beobachtet wird.

Das verschiedenartige Verhalten von **8** und **9** bei Metallierungsversuchen unter vergleichbaren Bedingungen spricht für eine unterschiedliche Acidität des allylischen Wasserstoffs in **8** und **9**. Sterische Argumente sollten eher gegen eine Metallierung von **9** sprechen und können demnach nicht ausschlaggebend sein.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 1–10 (CDCl₃, TMS ext., δ-Werte, J in Hz, 2, 5, 6 und 8 bei 60 MHz, 1, 3, 4, 7, 9 und 10 bei 300 MHz)

	SiH	6-H	5-H	4-H	3-H	2-H	CMe ₃	OCH ₃	SiMe ₃
1	4.08 (t, 2H) ³ J _{SiH₂CH₂} = 5.80	1.66 (s, dq ⁴ , 2H)	5.97 (AB, 1H) ³ J _{AB} = 10.7 ³ J _{4,3} = 5.8 ³ J _{5,6} = 5.1 ⁴ J _{4,2} = 0.3 ⁴ J _{5,3} = 0.3 ⁴ J _{4,6} = 5.8	5.89 (AB, 1H)	6.76 (ddd, 1H)	5.84 (dd, 1H)			
2		1.83 (d, 2H) ³ J _{6,5} = 2	5.83–6.13 (m, 3H) für 2-, 4-, 5-H		6.66–7.10 (m, 1H) ³ J _{AX} = 14		1.03 (s, 9H)		
3	3.89 (2 d, 1H) ³ J _{1,6} = 4.8 ³ J _{1,6} = 5.0	1.63 (AB, 1H)	5.93 (AB, 1H) ³ J _{AB} = 10.2	5.84 (AB, 1H)	6.78 (ddd, 1H) ³ J _{AX} = 14.1 ³ J _{3,4} = 5.7 ⁴ J _{3,5} = 0.6	5.88 (d, 1H)	0.93 (s, 9H)		
4		H _A = 1.55 H _B = 1.48 ² J _{AB} = 19.6 ³ J _{A,5} = 5.7 ⁴ J _{A,4} = 1.6 ³ J _{B,5} = 4.4 ⁴ J _{B,4} = 2.5	H _A = 6.01 ³ J _{AB} = 9.8	H _B = 5.89	6.92 ³ J _{AX} = 14.5 ⁴ J _{3,5} = 1.2 ³ J _{3,4} = 5.9	5.92	0.88 (s, 9H)	3.34 (s, 3H)	
5		1.8–1.96 (m, 1H)	5.56–6.1 (m, 3H) für 2-, 4-, 5-H	³ J _{AX} = 14	6.9 (dd, 1H)		0.9 (s, 9H)		0.1 (s, 9H)
6	3.9 (m, 1H)	1.75 (m, 1H)	5.50–5.83 (m, 3H) für 2-, 4-, 5-H	³ J _{AX} = 14	6.76 (dd, 1H)		0.9 (s, 9H)		0.1 (s, 9H)

Tab. 1 (Fortsetzung)

	SiH	6-H	5-H	4-H	3-H	2-H	CMe ₃	OCH ₃	SiMe ₃
8	3.76 (s, 1H)	1.30 (d, 1H) ³ J _{6,5} = 7	6.23 (d, 1H) ³ J _{5,6} = 7 ⁴ J _{5,3} = 1	4-H	6.90 (d, 1H) ³ J _{AX} = 14	5.76 (d, 1H)	0.83 (s, 9H)		0.0 (s, 9H) 0.06 (s, 9H)
9	1.52 (dd, 1H) ³ J _{6,5} = 6.8 ⁴ J _{6,2} = 0.6	6.25 (ddd, 1H)	5.86 (,dt ⁺ , 1H) ³ J _{2,3} = 14.3 ⁴ J _{2,6} = 0.6	3-H	6.97 (dd, 1H) ³ J _{3,2} = 14.3 ⁴ J _{3,5} = 1.2	5.86 (,dt ⁺ , 1H) ³ J _{2,3} = 14.3 ⁴ J _{2,6} = 0.6	0.83 (s, 9H)	3.54 (s, 3H)	0.04 (s, 9H) 0.05 (s, 9H)
10	1.54 (d, 1H) ³ J _{6,5} = 7.5	6.34 (dd, 1H) ⁴ J _{5,3} = 1.1	7.12 (d, 1H)	2-H	7.12 (d, 1H)	3.58 (s, 3H)	0.90 (s, 9H)	3.58 (s, 3H)	0.14 (s, 9H) 0.04 (s, 9H) 0.03 (s, 9H)
7	a) ≈ 30%	5.77 (dd, 2H)	6.91 (dd, 2H) ³ J _{5,2} = 14.9	4-H	0.87 (s, 9H)	3.37 (s, 3H)	0.06 (s, 9H)		0.06 (s, 9H)
7	b) ≈ 60%	5.75 (dd, 2H)	6.94 (dd, 2H) ³ J _{3,2} = 14.9	4-H	0.89 (s, 9H)	3.25 (s, 3H)	0.03 (s, 9H)		0.03 (s, 9H)

¹H-NMR-Spektren

Von den bekannten Silacyclohexadien-Systemen sind vor allem die 4-R-Silacyclohexadien-Derivate NMR-spektroskopisch näher charakterisiert worden^{11a,b)}. Wir haben einige der hier beschriebenen Silacyclohexadiene einschließlich **1** genauer untersucht. Die ¹H-NMR-Daten für die Verbindungen **1**–**10** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt von **1** das gemessene und berechnete ¹H-NMR-Spektrum, Abb. 2 das 300-MHz-2D-Shift-korrelierte ¹H-NMR-Spektrum (COSY).

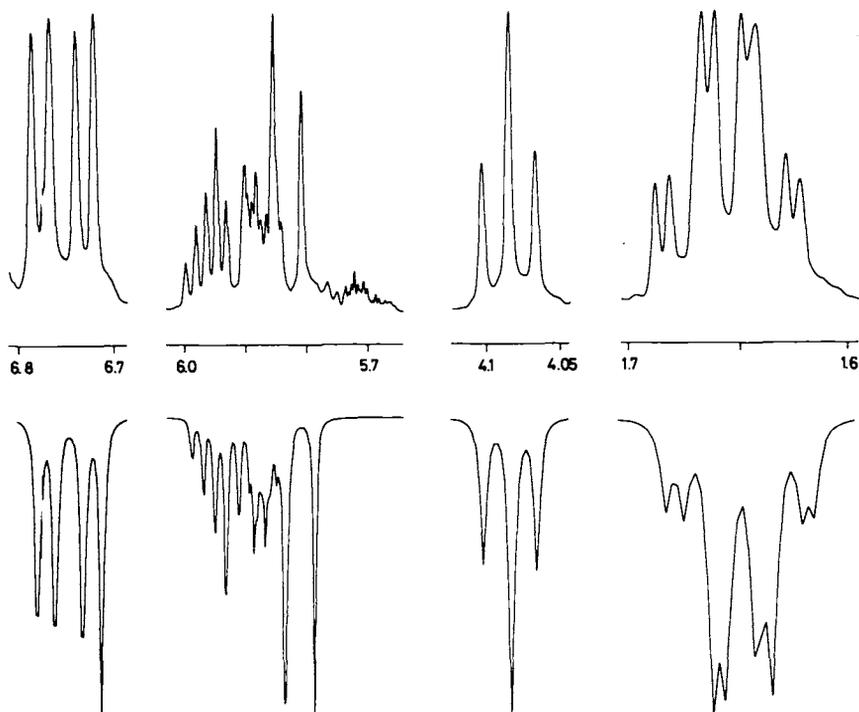


Abb. 1. Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **1**; Zahlenwerte: δ (ppm); Simulation: Bruker Aspect 2000, PANIC (Version 820601)

Für die Verbindungen **1**, **3**, **4** und **9** werden vor allem für die Protonen an C-2, -4 und -5 komplexe Multipllettstrukturen beobachtet, die sich zusätzlich noch überlagern. Die Ermittlung der jeweiligen Kopplungskonstanten war nur durch selektive Entkopplung der Protonen in 1-, 3- und 6-Stellung möglich.

Als genereller Trend ergibt sich, daß die 2- und 3-H-Atome als AX-, die 4- und 5-H-Atome als AB-System erscheinen. Das 3-H-Signal tritt immer getrennt bei tiefstem Feld auf, während das 2-H-Signal dem AB-System überlagert ist. In keiner der untersuchten Verbindungen haben wir eine Kopplung der siliciumständigen Protonen mit dem vinylicchen 2-H-Atom beobachtet. Bei **1** sind die siliciumgebundenen Wasserstoffatome und die allylicchen Protonen an C-6 bei Raumtemperatur jeweils magnetisch äquivalent. In

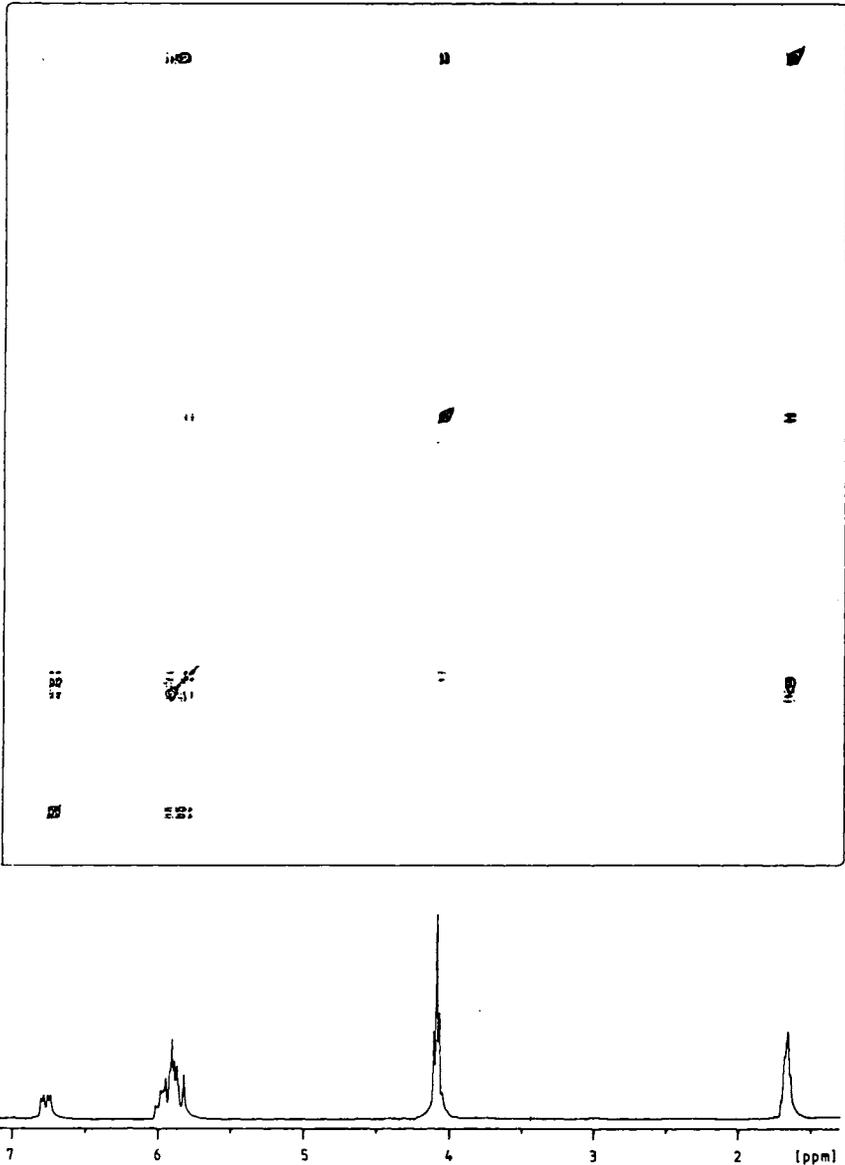


Abb. 2. 300-MHz-2D-Shift-korreliertes ^1H -NMR-Spektrum (COSY) von **1** in CDCl_3

3 und **4** sind die Protonen in 6-Stellung diastereotop. Für **3** wird dadurch ein weiteres AB-System mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten zur SiH-Funktion gebildet.

Während für **7** ein Diastereomergemisch (1:2) auftritt, beobachtet man für **9** und **10** nur jeweils eines der möglichen Diastereomeren. Bei **7** war es weder durch Einsatz von Verschiebungsreagenzien noch durch NOE-Differenzexperimente bei tieferen

Temperaturen möglich, eine Aussage über die Zuordnung der Signalgruppen zu einem der Stereoisomeren zu treffen. Gleichermäßen gelang es bei den Verbindungen **9** und **10** nicht, die Trimethylsilylgruppen in 4- und 6- bzw. in 2-, 4- und 6-Stellung eindeutig zuzuordnen.

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Verschiebungen der *tert*-Butyl- und Methoxyresonanzsignale der vermessenen Verbindungen liegen im Erwartungsbereich (Tab. 2). Dies gilt auch für die chemischen Verschiebungen der Trimethylsilylgruppen von **7**, **9** und **10**. Die Zuordnung zu den Ringpositionen war uns jedoch nicht möglich; vermutlich ist bei **9** und **10** der Trimethylsilylligand, der bei tiefstem Feld beobachtet wird, an C-6 gebunden.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **1**, **3**, **4**, **7**, **9** und **10** (CDCl₃, TMS ext., δ-Werte) [¹J_{CH} in Hz]

	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CMe ₃	CMe ₃	SiOCH ₃	SiMe ₃
1	117.3 [153]	143.7 [154]	127.3 [162]	126.3 [157]	5.6 [123]				
3	120.5 [142]	143.6 [150]	126.6 [157]	127.9 [158]	7.4 [123]	16.6	26.5		
4	122.2 [141]	145.7 [151]	129.5 [161]	126.2 [151]	10.7 [111]	17.5	25.7	50.9	
9	118.9 [143]	147.5 [151]	134.1	141.6 [157]	13.9 [125]	20.5	24.8	51.9	-0.7 -1.5
10	134.7	155.1 [157]	135.8	143.44 [149]	14.5 [124]	21.2	26.6	52.4	+0.6 -0.5 -1.6
7 ^{a)}	119.9 [132]	150.9 [151]	43.0	150.9	119.9	17.9	26.2	51.2	-2.6
7 ^{b)}	119.7 [143]	150.1 [151]	42.7	150.1	119.7	17.3	26.5	50.5	-2.5

a) ≈ 30%. - b) ≈ 60%.

Bei den Verbindungen **1**, **3**, **4**, **9** und **10** liegt das C-3-Signal jeweils bei tiefstem, das C-2-Signal bei höchstem Feld. Dieser Effekt wird durch die Abschirmung durch das ringständige Siliciumatom hervorgerufen. Die δ¹³C-NMR-Werte für C-4 und -5 wurden durch Auswertung der Restkopplungskonstanten ermittelt. In **10** wurden C-3 und -5 durch Doppelresonanzexperimente, C-4 und -6 über die Signalbreiten zugeordnet.

²⁹Si-NMR-Spektren

Aufgrund des +I-Effektes des *tert*-Butylrestes und der Trimethylsilylliganden, der sich z. B. auch in der Bandenlage der SiH-Valenzschwingung in den IR-Spektren zeigt¹⁰⁾, waren für die chemischen Verschiebungen der ringständigen Siliciumatome bei **3**, **7**, **9** und **10** entsprechende Hochfeldverschiebungen des ²⁹Si-Resonanzsignals – verglichen mit Verbindung **1** – zu erwarten. Man findet jedoch bei der mit den +I-Liganden abgesättigten Verbindung **10** für das Ringsiliciumatom einen δ²⁹Si-Wert mit einer Tieffeldverschiebung von insgesamt ca. 60 ppm gegenüber **1** (Tab. 3). Dies

kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß für die Ladungsverteilung im Silacyclohexadien-System neben induktiven Substituenteneffekten auch andere Faktoren, wie Ringspannungseffekte oder zunehmende konformative Fixierung der Substituenten, von Bedeutung sind.

Tab. 3. ^{29}Si -NMR-Daten der Verbindungen **1**, **3**, **4**, **7**, **9** und **10** (CDCl_3 , TMS ext., δ -Werte, J in Hz)

	1	3	4	9	10	7	
						A	B
Ring-Si	-54.9 $^1J = 197$	-19.3 $^1J = 191$	0.34	5.58	5.7	-12.3	-14.0
SiMe_3 C-2/C-4				-3.98	-4.3 -4.4	3.6	4.1
SiMe_3 C-6				2.33	1.6		

Die Zuordnung der Resonanzsignale der Trimethylsilylgruppen in **9** und **10** erfolgte nach Entkopplung der Protonen der Trimethylsilylgruppen durch Auswertung der Restkopplungskonstanten zu benachbarten Protonen. In **10** war eine Unterscheidung zwischen den Trimethylsilylliganden in 2- und 4-Position auf diesem Wege nicht möglich.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter N_2 durchgeführt. Flüssigkeiten wurden durch fraktionierte Destillation über Spaltrohrkolonnen der Firma Fischer (Modelle MMS 151 und HMS 300) analysenrein erhalten.

IR-Spektren: Film zwischen Kaliumbromidplatten, Geräte Perkin Elmer 283, Institut für Anorgan. Chemie der Universität Würzburg; Perkin Elmer 598, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. – NMR-Spektren: Routine- ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360 L. – Doppelresonanzexperimente, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -Spektren: Bruker AM 300 (^1H -NMR: 300, 133 MHz; ^{13}C -NMR: 75, 473 MHz; ^{29}Si -NMR: 59, 631 MHz); Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. – Massenspektren: Geräte MAT-SM 1 BH bzw. CH 7 Varian, Institut für Organ. Chemie der Universität Würzburg. Finnigan MAT 311 A, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. – Elementaranalysen: Mikrolaboratorium des Instituts für Anorgan. Chemie der Universität Würzburg und der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

1-tert-Butyl-1-sila-2,4-cyclohexadien (3): Zu einer Lösung von 7.75 g (80.6 mmol) **1** und 17.52 g (161.2 mmol) Chlortrimethylsilan in 100 ml Pentan tropft man unter Eiskühlung langsam innerhalb von 5 h die äquivalente Menge einer 15proz. *tert*-Butyllithiumlösung in Pentan, verdünnt mit zusätzlich 50 ml Pentan und rührt noch 5 h bei Raumtemperatur. Nach Abfritten des gebildeten Lithiumchlorids erhält man **3** durch destillative Aufarbeitung. Ausb. 7.50 g (61%), Sdp. 75–78°C/30 Torr. – IR: 3025 (CH), 2114 (SiH), 1622, 1610, 1547 cm^{-1} (C=C).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Si}$ (152.3) Ber. C 70.97 H 10.59 Gef. C 70.27 H 10.96 Molmasse 152 (MS)

1-tert-Butyl-1-chlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (2): Die Suspension von 4.57 g (30 mmol) **3** und 6.87 g (33 mmol) PCl_5 in 50 ml CCl_4 wird 4 Tage bei Raumtemp. kräftig gerührt. Nach Abfritten

des Rückstands und Abziehen des Solvens isoliert man **2** aus dem gelben Öl durch fraktionierte Destillation. Ausb. 3.19 g (57%), Sdp. 63–65 °C/1 Torr. – IR: 3028, 3005 (CH), 1624, 1612, 1545 (C=C), 510 cm⁻¹ (SiCl).

C₉H₁₅ClSi (186.8) Ber. C 57.88 H 8.10 Gef. C 57.34 H 8.33 Molmasse 186 (MS)

1-tert-Butyl-1-methoxy-1-sila-2,4-cyclohexadien (4): Zu einer Lösung von 4.53 g (84.0 mmol) Natriummethanolat in 60 ml Methanol tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 12.8 g (84.0 mmol) **3** in 30 ml THF und rührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend erwärmt man noch 2 h unter Rückfluß. Nach hydrolytischer Aufarbeitung läßt sich **4** aus dem gelben Rückstand destillativ isolieren. Ausb. 12.40 g (81%), Sdp. 86–88 °C/20 Torr. – IR: 3020 (CH), 1620, 1610, 1545 (C=C), 1085 cm⁻¹ (SiOCH₃).

C₁₀H₁₈O₂Si (182.3) Ber. C 65.87 H 9.95 Gef. C 64.98 H 10.48 Molmasse 182 (MS)

1-tert-Butyl-1-chlor-6-(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (5): Zu einer Lösung von 1.86 g (10 mmol) **2** und 1.19 g (11 mmol) Chlortrimethylsilan in 20 ml THF tropft man bei –78 °C die äquivalente Menge einer *tert*-Butyllithium/Pentan-Lösung. Man rührt noch ca. 2 h bei –78 °C, läßt dann auf Raumtemp. erwärmen und zieht die Lösungsmittel ab. Nach Zugabe von Pentan und Abfritten des Niederschlags wird **5** durch Destillation erhalten, Ausb. 0.50 g (19%), Sdp. 65–70 °C/10⁻² Torr. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Fraktion weist noch auf weitere Produkte hin, auf eine CH-Analyse wurde deshalb verzichtet. – C₁₂H₂₃ClSi₂ (258.9); Molmasse 258 (MS).

1-tert-Butyl-6-(trimethylsilyl)- (6), 1-tert-Butyl-4,6-bis(trimethylsilyl)- (8), 1-tert-Butyl-1-methoxy-4,6-bis(trimethylsilyl)- (9) und 1-tert-Butyl-1-methoxy-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (10) sowie 1-tert-Butyl-1-methoxy-4-(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (7)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (Tab. 4): Zur Lösung von 50 mmol des jeweiligen Silacyclohexadiens in 1,2-Dimethoxyethan (DME)/Diethylether (1:1) tropft man bei –78 °C die äquivalente Menge einer *n*-Butyllithium/Hexan-Lösung (Metallierungsdauer s. Tab. 4). Das intensiv farbige Reaktionsgemisch versetzt man jeweils mit 5.44 g (50 mmol) Chlortrimethylsilan und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach Abfiltrieren der gebildeten Salze und Abdestillieren der Lö-

Tab. 4. Daten zur Synthese und Charakterisierung der Verbindungen **6**–**10**

Verb.	g Silan ml Et ₂ O ml DME	Metallierungsdauer Farbe der Reaktions- lösung	Ausb. [g (%)] Sdp. [°C/Torr]	Summenformel Molmasse (Ber./Gef.)	Analyse C H
6	7.61	3 h	7.74 (69)	C ₁₂ H ₂₄ Si ₂ (224.5/224)	Ber. 64.20 10.78 Gef. 64.04 10.52
	60 60	intensiv gelbgrüner Niederschlag	68–70/ 0.1		
7	9.11	5 h	11.45 (90)	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ Si ₂ (254.5/256)	Ber. 61.35 10.30 Gef. 60.58 10.91
	70 70	intensiv orangefarbene Suspension	75–76/ 0.01		
8	11.22	3 h	12.01 (81)	C ₁₅ H ₃₂ Si ₃ (296.7/296)	Ber. 60.73 10.87 Gef. 60.41 10.88
	70 70	orangefarbene Lösung	82–85/ 0.01		
9	12.72	6 h	15.19 (93)	C ₁₆ H ₃₄ O ₂ Si ₃ (326.7/326)	Ber. 58.82 10.49 Gef. 58.47 10.72
	60 60	orange-gelbe Lösung	90–95/ 0.01		
10	16.33	60 h	13.96 (70)	C ₁₉ H ₄₂ O ₂ Si ₄ (398.9/398)	Ber. 57.21 10.61 Gef. 57.56 10.67
	60 60	orange-gelber Niederschlag	125–130/ 0.01		

sungsmittel werden aus dem öligen Rückstand die silylierten Verbindungen durch fraktionierte Destillation gewonnen.

IR-Daten:

6: 3020, 2990, 2970, 2930, 2890, 2860 (CH), 2110 (SiH), 1625, 1605 (C=C), 1395, 1380, 1370 (CMe₃), 1255, 830, 820, 750 cm⁻¹ (SiMe₃).

7: 2980, 2950, 2930, 2890, 2850, 2830 (CH), 1595 (C=C), 1385, 1365 (CMe₃), 1250, 820, 765, 745 (SiMe₃), 1085, 1045 cm⁻¹ (OCH₃).

8: 2950, 2930, 2895, 2860 (CH), 2110 (SiH), 1584, 1525 (C=C), 1364 (CMe₃), 1251, 834, 762, 749 cm⁻¹ (SiMe₃).

9: 2950, 2930, 2890, 2860, 2840 (CH), 1580, 1525 (C=C), 1390, 1380, 1360 (CMe₃), 1250, 835, 820, 760 (SiMe₃), 1095, 1050 cm⁻¹ (OCH₃).

10: 2960, 2930, 2895, 2860 (CH), 1575, 1500 (C=C), 1390, 1360 (CMe₃), 1245, 835, 745 (SiMe₃), 1110 cm⁻¹ (OCH₃).

- ¹⁾ T. J. Barton und M. Vuper, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6788 (1981).
- ²⁾ G. Märkl und P. Hofmeister, Angew. Chem. **91**, 863 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 789 (1979).
- ³⁾ B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock und G. Maier, Angew. Chem. **92**, 56 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 51 (1980); G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer, Angew. Chem. **92**, 58 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 52 (1980); Chem. Ber. **115**, 801 (1982).
- ⁴⁾ H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton und G. T. Burns, J. Am. Chem. Soc. **102**, 429 (1980); C. L. Kreil, O. L. Chapman, G. T. Burns und T. J. Barton, ebenda **102**, 841 (1980).
- ⁵⁾ P. Jutzi, Chem. Unserer Zeit **5**, 149 (1981).
- ⁶⁾ R. J. Hwang, R. T. Conlin und P. P. Gaspar, J. Organomet. Chem. **94**, C 38 (1975).
- ⁷⁾ E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova und S. A. Bashkirova, Dokl. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. **205**, 868 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 152265t (1972)].
- ⁸⁾ ^{8a)} E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, S. A. Bashkirova, G. N. Turkel'taub und A. V. Kisin, Zh. Obshch. Khim. **50**, 697 (1980) [Chem. Abstr. **93**, 186445x (1980)]. – ^{8b)} P. Jutzi, G. Berg, C. Otto und Th. Wippermann, Z. Naturforsch., im Druck.
- ⁹⁾ T. J. Barton und D. S. Banasiak, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5199 (1977).
- ¹⁰⁾ C. Otto, Dissertation, Univ. Würzburg 1982.
- ¹¹⁾ ^{11a)} G. Märkl, P. Hofmeister, D. Rudnick und R. Schiessl, J. Organomet. Chem. **193**, 175 (1980). – ^{11b)} G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees und C. Soper, J. Organomet. Chem. **173**, 125 (1979).

[260/83]