

Hetero- $\pi$ -Systeme, 7<sup>1)</sup>

## Silabenzol

Günther Maier\*, Gerhard Mihm, Richard Otto Wilhelm Baumgärtner  
und Hans Peter Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

Eingegangen am 16. September 1983

Durch Kurzzeitpyrolyse der drei Silacyclohexadien-Derivate **5k**, **5m** und **7b** läßt sich Silabenzol (**1**) erzeugen und in einer Argonmatrix bei 10 K isolieren. **1** zeichnet sich durch charakteristische IR- und UV-Spektren aus. Mittels photochemischer Anregung ist eine gegenseitige Umwandlung zwischen Silabenzol (**1**) und Dewarsilabenzol (**2**) zu erreichen.

Hetero- $\pi$ -Systems, 7<sup>1)</sup>

## Silabenzene

Flash pyrolysis of silacyclohexadiene derivatives **5k**, **5m**, and **7b** yields silabenzene (**1**), which can be isolated in an argon matrix at 10 K. **1** exhibits characteristic IR and UV spectra. By photoexcitation a mutual interconversion between silabenzene (**1**) and dewarsilabenzene (**2**) can be achieved.

Unser Interesse an Silabenzol (**1**) wurde geweckt durch einen Vortrag von Dewar<sup>2a)</sup>, der 1974 erstmals darauf hinwies, daß sich **1** durch eine beträchtliche Delokalisierungsenergie (2/3 des Benzols) auszeichnen sollte. Die bisherigen vergeblichen Syntheseveruche<sup>3)</sup> waren demnach lediglich an der hohen Reaktivität der polaren C=Si-Doppelbindung gescheitert. Es bot sich also an, den Nachweis der Existenz von Silabenzol mit Hilfe der Matrixisolationstechnik anzugehen, einer Methode, mit der wir durch Untersuchungen auf dem Cyclobutadien-Gebiet<sup>4)</sup> wohl vertraut waren.

Ursprünglich war unser Augenmerk vor allem auf eine photochemische Erzeugung von Silabenzol in der Matrix gerichtet. Neben der Suche nach geeigneten Photovorstufen war es demnach wichtig zu wissen, ob die stabilisierende Mesomerieenergie in Silabenzol (Silixin) ausreicht, um dieses Molekül gegenüber dem valenzisomeren 1-Silabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**2**) soweit zu begünstigen, daß überhaupt eine Chance bestand, **1** unter den genannten Bedingungen zu fassen. Es bestand immerhin die Gefahr eines sofortigen photochemischen Ringschlusses von **1** zu **2**.

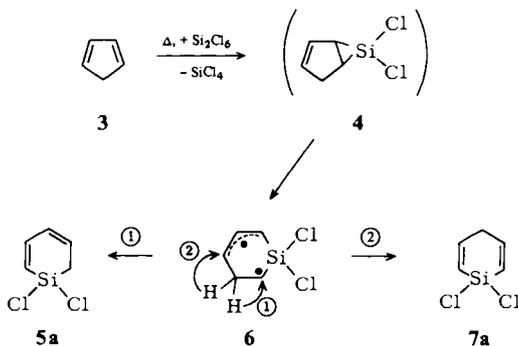


Entsprechende STO-3G-ab-initio-Rechnungen (Gaussian 70-Programm) seien hier nur insoweit erwähnt<sup>2d)</sup>, als sie für die Syntheseplanung von Bedeutung waren. In Übereinstimmung mit Rech-

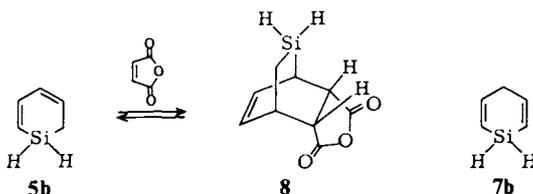
nungen von *Schlegel*<sup>2b)</sup> ergab sich für Silabenzol eine planare Anordnung mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, einem relativ kleinen Ringwinkel am Silicium ( $108.3^\circ$ ) und einem Si = C-Abstand von 172 pm. Beim Dewarsilabenzol **2** treten ganz „normale“ Bindungsabstände auf. Dies ist besonders auffällig bei der Brückenbindung, die kaum länger ist (185.7 pm) als die beiden peripheren Si – C-Bindungen (184.5 pm). Die berechnete Ladungsverteilung in Silabenzol erfordert eine ziemlich starke positive Partialladung am Silicium. Der Si-Wasserstoff ist hydridisch, die Si = C-Bindungen weisen deutlichen Ylidcharakter auf. Daraus läßt sich auf eine große Reaktivität von Silabenzol schließen. Was den energetischen Vergleich zwischen **1** und **2** angeht, so sollte sich Silabenzol (**1**) nicht spontan in das Dewar-Isomere **2** umwandeln. Das delokalisierte **1** ist immer noch stabiler als **2**, und zwar um 29.5 kcal/mol. Eine analoge Berechnung für die Beziehung zwischen Benzol und Dewarbenzol gibt einen Energieunterschied von 75.7 kcal/mol, der ziemlich nahe an den experimentellen Wert<sup>5)</sup> von 60 kcal/mol herankommt. Berücksichtigt man den gleichen relativen Fehler für die Si-Systeme, so ergibt sich für Silabenzol immer noch eine Begünstigung um 23.4 kcal/mol (98.7 kJ/mol). Das heißt, es sollte möglich sein, Silabenzol (**1**) in einer Matrix zu isolieren, unabhängig davon, ob man eine direkte Photospaltung eines Vorläufers auf dem Kühlfinger oder eine blitzthermolytische Fragmentierung in einem vorgeschalteten Ofen als experimentelle Methode wählt.

## A. Bisfunktionalisierte Silacyclohexadiene

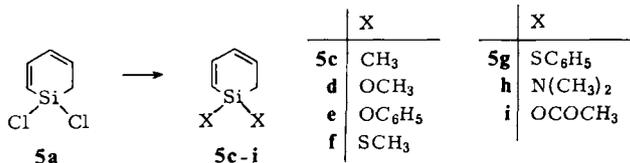
Als aussichtsreichste Startmoleküle für die Erzeugung von Silabenzol bieten sich Silacyclohexadiene an. Verbindungen dieses Typs lassen sich im Prinzip auf dreierlei Weise darstellen: *Benkeser*<sup>6)</sup> beschreibt z. B. einen stufenweisen Aufbau von Dichlorid **5a**. Der entscheidende Schritt ist dabei der Ringschluß zu 1,1-Dichlor-1-sila-2-cyclohexen durch Enthaloxygenierung einer entsprechenden offenkettigen Vorstufe. Ein anderer von *Jutzi*<sup>7a)</sup> und *Märkl*<sup>7b)</sup> aufgezeigter Weg besteht in der Umsetzung von 1,5-Dilithio-1,4-pentadienen mit Dichlorsilanen. Eine dritte Variante ist die Direktsynthese nach *Chernyshev*<sup>8)</sup>. Danach erhält man bei der Copyrolyse von Hexachlordisilan und Cyclopentadien (**3**) das Dichlorid **5a** in einer Einstufenreaktion. Wir haben bei unseren Untersuchungen die letztgenannte Methode gewählt. Bei der Optimierung der Pyrolysebedingungen hat sich gezeigt, daß bei der Addition von Dichlorsilylen an Cyclopentadien nicht nur – wie beschrieben<sup>8,9)</sup> – das konjugierte Isomere **5a**, sondern daneben auch das nicht konjugierte 1,1-Dichlor-1-sila-2,5-cyclohexadien (**7a**) entsteht. Dieser Befund steht in Einklang mit dem von *Gaspar*<sup>9)</sup> vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, wonach das aus dem Primäraddukt **4** gebildete Diradikal **6** sowohl **5a** als auch **7a** liefern muß.



Bei der Destillation des Gemisches von **5a** und **7a** an der Drehbandkolonne erhält man zwar reine Fraktionen an konjugiertem Silacyclohexadien **5a**<sup>6)</sup>, das nicht konjugierte Isomere **7a** bleibt aber immer mit **5a** verunreinigt. Die gaschromatographische Trennung der beiden Komponenten **5a** und **7a** ist mit großen Verlusten verbunden und deshalb für den präparativen Maßstab nicht geeignet. Es bietet sich daher an, das Gemisch **5a/7a** direkt weiterzuverarbeiten, z. B. zu den Dihydroderivaten **5b** und **7b**. Diese können dann leichter gaschromatographisch rein erhalten werden. Für größere Ansätze besteht die beste Methode darin, das Gemisch **5b/7b** mit Maleinsäureanhydrid zu versetzen. Dann bildet nur das konjugierte Isomere **5b** ein Addukt **8**. Davon kann **7b** abdestilliert werden und nachträglich aus **8** das Ausgangsmolekül **5b**<sup>9)</sup> zurückgewonnen werden<sup>10)</sup>.



Alle Versuche, ausgehend von Dichlorderivat **5a** direkt zu Silacyclohexadienen zu kommen, bei denen nur ein Chloratom gegen ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest ausgetauscht ist, sind erfolglos geblieben. Mit Methylolithium erhält man nur das bekannte<sup>9)</sup> dimethylierte Produkt **5c**. Bei Anwendung eines Überschusses an metallorganischem Reagenz entsteht – vermutlich über das Anion von **5c** – auch das entsprechende, nicht konjugierte Isomere<sup>9)</sup>. Reaktion von **5** mit *tert*-Butyllithium, *tert*-Butyl-, Isopropyl- oder Phenylmagnesiumbromid führt entweder zu einer vollständigen Zerstörung des Silacyclohexadien-Ringsystems, oder man erhält Ausgangsverbindung zu rück<sup>11)</sup>.

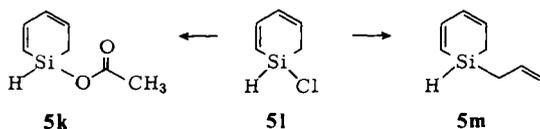


Bedingt durch die positive Partialladung am Silicium sollten Substituenten, die freie Elektronenpaare besitzen, einen stabilisierenden Einfluß auf das Silabenzol-System ausüben. Von daher war es naheliegend, entsprechende bisfunktionalisierte Vorstufen von Typ **5** durch Einwirkung von Nucleophilen auf die Dichlorverbindung **5a** darzustellen und anschließend eine Eliminierung zu versuchen. In der Tat lassen sich die Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Abkömmlinge **5d–i** relativ leicht gewinnen. Auch hier gelingt ein gezielter Austausch von nur einem Chloratom in **5a** nicht.

Die Massenspektren der Verbindungen **5d, h** und **i** deuten an, daß unter den Aufnahmebedingungen die HX-Eliminierung zum entsprechenden Silabenzol *die* bevorzugte Reaktion ist. Dies gilt also vor allem dann, wenn ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom am Silicium verbleiben kann. Die dadurch angedeutete Fragmentierung ließ sich aber nicht auf eine erfolgreiche Erzeugung von Silabenzolen durch Photolyse oder Pyrolyse dieser Silacyclohexadiene unter Normalbedingungen übertragen.

## B. Monofunktionalisierte Silacyclohexadiene

Die erwähnten negativen Erfahrungen beim Versuch zur Darstellung von Silabenzol aus bifunktionalisierten Vorläufern machte offenkundig, daß es notwendig war, monofunktionalisierte Silacyclohexadiene in die Hand zu bekommen. Diese böten gleichzeitig den Vorteil, daß das Reaktionsprodukt das unsubstituierte Silabenzol selbst sein müßte, was für eine spektroskopische Identifizierung von großem Vorteil wäre. Als Sonde könnte die Si-H-Valenzschwingung dienen, sollte sie doch bei Silabenzol bei einer höheren Frequenz als bei Verbindungen mit einem  $sp^3$ -hybridisierten Si-Atom erscheinen<sup>12)</sup>. In der Tat war der entscheidende Durchbruch die Darstellung von Monochlorsilacyclohexadien (**5l**).



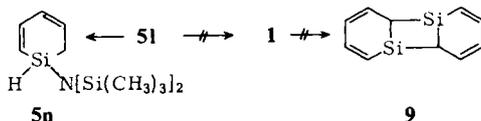
Umsetzung von Dihydroverbindung **5b** mit Phosphorpentachlorid<sup>13)</sup> führt überraschend glatt zum monochlorierten Silacyclohexadien **5l**. Mit Natriumacetat ist daraus das Monoacetat **5k**, mit Allylmagnesiumbromid der Silabenzolvorläufer **5m** zugänglich. Alle drei Silacyclohexadiene **5k**, **l** und **m** bieten sich für die Herstellung von Silabenzol an. Kann man bei der basenkatalysierten HCl-Eliminierung aus **5l** in Lösung zumindest hoffen, ein Stabilisierungsprodukt – z. B. ein Dimeres – des intermediär gebildeten Silabenzols zu finden, so ist eine Esterpyrolyse von **5k** oder eine Retroenreaktion von **5m** noch aussichtsreicher. In beiden Fällen können die blitzthermolytisch erzeugten Fragmente direkt auf ein kaltes Fenster kondensiert werden. Für den Fall von Allylverbindung **5m** haben wir zudem auf eine wegweisende Arbeit von Barton<sup>14)</sup> vertrauen können, der überzeugende Hinweise auf das intermediäre Auftreten von Silatoluol bei der Pyrolyse des entsprechenden am Silicium methylierten Eduktes erbracht hat.

## C. Versuche zum indirekten Nachweis von Silabenzol

Der Versuch, durch HCl-Abspaltung aus Chlorsilacyclohexadienen zu den entsprechenden Silaaromaten zu kommen, ist schon sehr früh unternommen worden, jedoch zunächst ohne Erfolg. In jüngster Zeit erst ist es Märkl<sup>11b)</sup> gelungen, mit Hilfe von Lithium-diisopropylamid als Base 1,4-Di-*tert*-butylsilabenzol zu erzeugen und durch Abfangreaktionen zu charakterisieren. Kurz zuvor hatte Barton<sup>11a)</sup> mittels Lithium-hexamethyldisilazid das viel reaktivere Silatoluol erzeugt und mit Hexafluorbutin abgefangen.

Wir haben auf ähnliche Weise versucht, durch HCl-Eliminierung aus dem Dichlorid **5a** oder dem Monochlorid **5l** Chlorsilabenzol oder den Grundkörper selbst zu erzeugen, nicht in der Hoffnung, diese Substanzen unter solchen Bedingungen direkt fassen zu können, sondern in der Meinung, auf diese Weise – analog zur Di-*tert*-butylreihe<sup>11b)</sup> – ein Dimeres **9** von Silabenzol zu erhalten. Dieses sollte anschließend in einer Matrix photochemisch in zwei Moleküle Silabenzol zurückgespalten werden. Alle An-

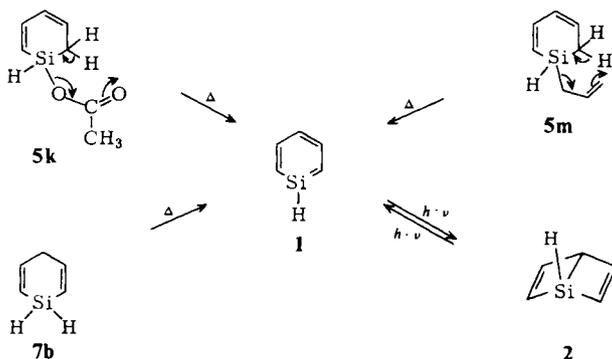
strengungen blieben aber vergebens. Umsetzung von **5a** mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en führte ebensowenig zu einem definierten Produkt wie die Behandlung von **5l** mit der gleichen Base oder dem Lithiumsalz von Tetramethylpiperidin oder mit Lithium-hexamethyldisilazid. Im letztgenannten Falle entstand anstatt des Dimeren **9** das Substitutionsprodukt **5n**. Ähnlich negativ verliefen blitzthermolytische und in der Matrix durchgeführte photochemische Fragmentierungen der Silacyclohexadiene **5f, g, i, k** und **m**, desgleichen thermische Dehydrierungen von **5b** und **7b**, unabhängig davon, ob sie ohne oder mit Dehydrierungskatalysatoren durchgeführt wurden. In anderen Worten: In keinem der durchgeführten Versuche war ein verlässlicher Hinweis auf die intermediäre Ausbildung von Silabenzol (**1**) zu finden. Wenn dieses überhaupt entstanden war, dann hatte es sich – anders als dies bei den substituierten Derivaten der Fall ist<sup>11b)</sup> – durch Polymerisation oder andere unüberschaubare Folgereaktionen dem Nachweis entzogen.



#### D. Matrixisolierung von Silabenzol

Das Massenspektrum des Monoacetats **5k** weist ein Hauptfragment bei  $m/e = 112$  (82%) und einen weiteren intensiven Peak bei  $m/e = 94$  (43%) auf. Während ersterer durch Abspaltung von Keten entstehen dürfte, kommt letzterer der Massenzahl von Silabenzol zu. In Kenntnis dieses Verhaltens im Massenspektrometer haben wir den Silabenzol-Vorläufer **5k** im Hochvakuum auf 780°C erhitzt, das Produktgemisch sofort nach Verlassen des Ofens zusammen mit Argon auf ein 10 K kaltes Fenster kondensiert und anschließend die Probe IR- und UV-spektroskopisch untersucht.

Im IR-Spektrum des matrixisolierten Pyrolysats sind außer den Banden von Essigsäure zusätzliche Absorptionen zu erkennen, die sowohl beim Belichten (Bildung von Dewarsilabenzol; siehe unten) als auch beim Erwärmen der Matrix verschwinden. Besonders instruktiv ist das UV-Spektrum. Die neu gebildete Spezies ist durch drei Banden bei  $\lambda = 212, 272$  und 320 nm gekennzeichnet, die nach kurzer Belichtung nicht mehr wahrnehmbar sind. Das gemessene UV-Spektrum des Pyrolyseprodukts entspricht dem anderer donorstibstituierter Heterobenzole<sup>3,15)</sup>. Somit ist klar, daß bei der Esterpyrolyse von **5k** Silabenzol (**1**) entstanden sein muß.



Eine noch bessere Ausgangsverbindung als **5k** sollte das Allylsilacyclohexadien **5m** sein, war es doch *Barton*<sup>14)</sup> auf diesem Wege gelungen, Silatoluol zu erzeugen. In der Tat zeigt die massenspektroskopische Analyse, daß die Fragmentierung von **5m** leichter verläuft als die von **5k**. Wird **5m** direkt vor der Eingangsschleuse des Massenspektrometers pyrolysiert, dann treten ab 500°C charakteristische Veränderungen auf. Bei 550°C ist der  $M^+$ -Peak überhaupt nicht mehr zu registrieren, während der Peak für Propen bei  $m/e = 42$  sehr intensiv ist, d. h. der Vorläufer fragmentiert bei dieser Temperatur völlig.

Kondensiert man das bei 800°C erhaltene Pyrolysat aus **5m** auf die gleiche Weise wie beim Acetat **5k** sofort nach Verlassen des Pyrolyserohrs mit Argon auf ein 10 K kaltes Fenster, dann registriert man neben den Absorptionen von Propen IR-Banden bei 419, 565, 568, 698, 700, 716, 720, 886, 1069, 1259, 1354, 1409, 1502, 1526, 2219, 2244 und 3030–3060  $\text{cm}^{-1}$ . Diese müssen dem Silabenzol zugehören. Dafür spricht vor allem die hohe Frequenz der Si–H-Valenzschwingung<sup>12)</sup> (2219, 2244  $\text{cm}^{-1}$ ). Im UV-Spektrum erscheinen die bereits erwähnten gegenüber Benzol bathochrom verschobenen Absorptionen bei 212, 272 und 320 nm. Die langwellige Bande zeigt eine Schwingungsfeinstruktur mit vier Maxima bei 298.0, 305.0, 313.4 und 320.6 nm<sup>16)</sup>.

Parallel zur Matrixisolierung von Silabenzol (**1**) haben *Bock* und Mitarbeiter die Kurzwegpyrolyse im Photoelektronenspektrometer durchgeführt. Die so gemessenen  $\pi$ -Ionisierungsenergien bei 8.0, 8.3 und 11.3 eV entsprechen der theoretischen Erwartung<sup>17)</sup> wie auch den Daten von Silatoluol, die nur wenig früher von der gleichen Arbeitsgruppe<sup>18)</sup> auf der Basis der Methode von *Barton*<sup>14)</sup> erhalten worden sind.

Während die Anwendung der Retroen-Reaktion zur thermischen Erzeugung von Si=C-Doppelbindungen nicht neu ist<sup>19,20)</sup>, überrascht auf den ersten Blick der dritte und bequemste Zugang zu Silabenzol: Im Gegensatz zum konjugierten Silacyclohexadien **5b**, welches bei 750°C praktisch keine Dehydrierung zu Silabenzol eingeht, stellt die Pyrolyse des Positionsisomeren **7b** einen äußerst einfachen Weg zu Silabenzol<sup>10)</sup> dar. Die Regeln der Orbitalsymmetrie-Kontrolle lassen nur für **7b** eine „erlaubte“ synchrone Wasserstoffabspaltung zu. Läßt man dementsprechend **7b** durch ein 800°C heißes Quarzrohr strömen und kondensiert die Pyrolyseprodukte zusammen mit Argon auf einer 10 K kalten CsI-Platte, dann lassen sich neben wenig Acetylen und Cyclohexadien die oben dem Silabenzol zugeordneten IR- und UV-Spektren beobachten<sup>21)</sup>.

Als Fazit läßt sich festhalten: Silabenzol (**1**) läßt sich auf drei unabhängigen Wegen erzeugen und kann durch seine charakteristischen IR- (Abb. 1), UV<sup>22)</sup>- (Abb. 2) und PE<sup>17)</sup>-Spektren identifiziert werden.

Die geschilderten Eigenschaften decken sich mit denen von Silatoluol. Der Bezug läßt sich nicht nur bezüglich der PE-Spektren<sup>18)</sup>, sondern auch des UV-Spektrums herstellen. *Barton* und *Chapman* haben für das matrixisolierte Silatoluol ebenfalls eine langwellige UV-Bande mit Maxima bei 300.5, 307.3, 313.7 und 322.1 nm gemessen<sup>23a)</sup>. Die erwähnten Ionisierungsenergien passen sich außerdem gut in die Reihe der inzwischen von *Märkl* und *Schweig* mitgeteilten PE-Spektren weiterer substituierter Silabenzole ein<sup>24)</sup>.

Ein zusätzlicher Strukturbeweis für **1** ist in der gegenseitigen Umwandlung von Silabenzol (**1**) und Dewarsilabenzol (**2**) zu sehen (Abb. 1, 2). Belichtet man das matrixiso-

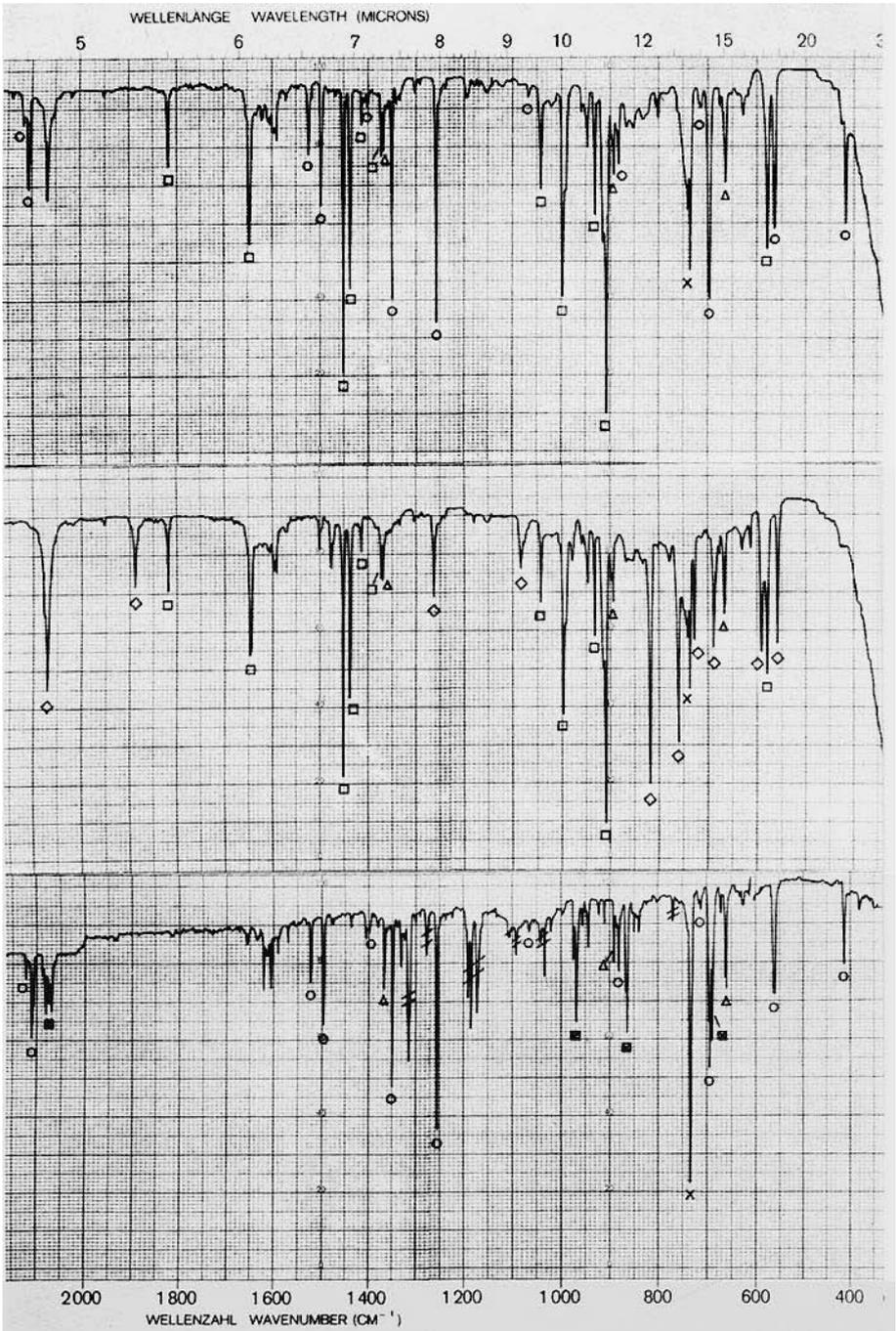


Abb. 1. IR-Spektrum von Silabenzol (1). – Oben: Matrixisierte Pyrolyseprodukte aus **5m**; ○ Silabenzol, □ Propen, △ Cyclopentadien, × Acetylen. – Mitte: Nach anschließender Belichtung (320 nm, 1 h); ◇ Dewarsilabenzol, ansonsten Symbole wie oben. – Unten: Matrixisierte Pyrolyseprodukte aus **7b**; ◻ nicht umgesetztes **7b**, ansonsten Symbole wie oben

lierte Silabenzol mit 320-nm-Licht, dann verschwinden – wie oben bereits erwähnt – die für **1** typischen UV-Maxima. Anstelle der **1** zugeordneten IR-Absorptionen treten neue bei 559, 591, 689, 728, 761, 818, 1084, 1263, 1890 und 2142  $\text{cm}^{-1}$  auf. Im Photoprodukt liegt die Si–H-Valenzschwingung (2142  $\text{cm}^{-1}$ ) wieder in dem Bereich, der für Verbindungen mit  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Silicium typisch ist (**7b**: 2130, **5k**: 2178, **5m**: 2120  $\text{cm}^{-1}$ ). Belichtet man nunmehr mit kürzerwelligem Licht der Wellenlänge 240 nm, dann treten zum Teil wieder die Banden von **1** auf, d. h. es läßt sich ein Photogleichgewicht zwischen **1** und **2** einstellen, wobei **1** bei langwelliger Einstrahlung vollständig in **2** übergeht, die Rückumwandlung **2**  $\rightarrow$  **1** aber nur bis zu einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration an **1** möglich ist (Abb. 2).

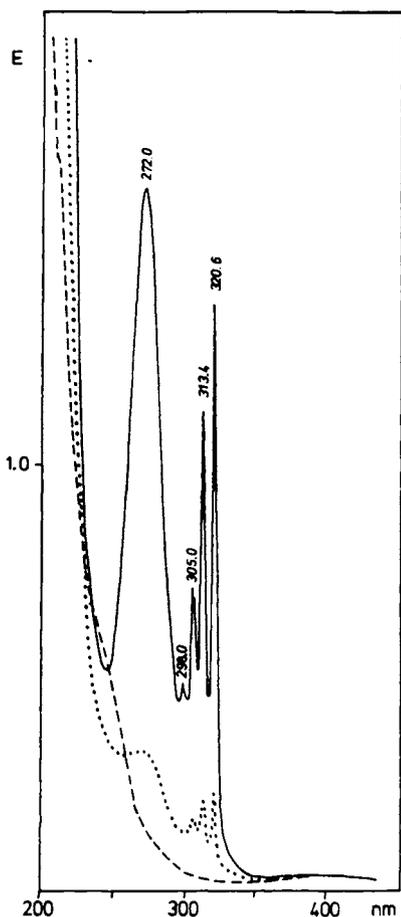


Abb. 2. UV-Spektrum von Silabenzol (**1**) (Maximum von **1** bei 212 nm<sup>1b)</sup> ist nicht abgebildet). – (—) Matrixisoliertes Pyrolyseprodukt aus **7b**. – (---) Nach anschließender Belichtung (320 nm, 15 min). – (.....) Nach weiterer Belichtung (240 nm, 40 min)

Bisher ist es nicht gelungen, **1** oder **2** außerhalb der Matrix zu fassen. Bei 37 K, wenn die Matrix weich genug ist, um intermolekulare Reaktionen zuzulassen, ist Silabenzol noch existenzfähig. Nach Aufwärmen auf 80 K – Argon dampft dann völlig ab – ist zwar noch Propen, aber kein **1** mehr zu beobachten. Bei Kondensation der Pyrolyse-

produkte auf ein 10 K kaltes Fenster ohne Zugabe von Inertgas sind die für **1** charakteristischen Banden nicht zu registrieren. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur verbleibt ein farbloses Öl, dessen Spektren ( $^1\text{H-NMR}$ , MS) auf Oligomere hindeuten. Eine Isolierung von **2** in Substanz scheidet gleichfalls aus methodischen Gründen aus. Das Postulat eines Photogleichgewichts  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$  läßt sich aber anhand des Studiums substituierter Derivate von **1** erhärten. So ergibt Silabiphenyl (H am Si in **1** durch Phenylrest ersetzt), welches durch Pyrolyse der entsprechenden 1,4-Dihydrovorstufe leicht hergestellt werden kann, beim Einstrahlen in seine langwellige Bande (330 nm) ein Isomeres, welches bei Sekundärbelichtung mit 254-nm-Licht wieder nahezu vollständig in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt wird. Alle Daten sprechen dafür, daß auch in diesem Falle das Photoisomere die Struktur eines Dewarsilabenzols (**2**, Phenylrest am Silicium) besitzt<sup>25</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sagen wir für die Förderung dieser Arbeit unseren herzlichen Dank, desgleichen der Firma Wacker – Chemitronic GmbH, Burghausen, für eine Spende von technischem Hexachlordisilan.

## Experimenteller Teil

### *Bisfunktionalisierte Silacyclohexadiene*

*Allgemeine Arbeitsmethodik:* Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Silane und anderer metallorganischer Verbindungen wurden alle Reaktionen in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Reinigung des Edelgases erfolgte mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Bleugel (Merck) und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Reaktionskolben, meist Stickstoffkolben oder Schlenkgefäße, jeweils mit Serumkappen, wurden vor der Reaktion mehrfach i. Vak. ausgeheizt und mit Argon gespült. Filtrieren erfolgte durch eine in den Reaktionskolben eingeschmolzene Fritte oder durch Schutzgasfritten. Bei kleinen Substanzmengen erwies sich auch Zentrifugieren in sorgfältig ausgeheizten Zentrifugengläsern als vorteilhaft. Leicht flüchtige Lösungsmittel wurden i. Vak. in eine Kühlfalle ( $-196^\circ\text{C}$ ) übergeführt. Auch die Reinigung der Substanzen erfolgte häufig durch Umkondensation.

*Copyrolyse von Hexachlordisilan mit Cyclopentadien (3)<sup>8,9</sup>:* Ein Gemisch von 17 ml (26.86 g, 100 mmol)  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und 13 ml (12.8 g, 97 mmol) **3** wurde bei  $530 - 550^\circ\text{C}$  Ofentemperatur (Durchflußpyrolyseapparatur mit Tropftrichter) und einer Verweilzeit von 5 – 8 s (eingestellt durch Variation des  $\text{N}_2$ -Stroms) innerhalb von 90 min in die heiße Zone getropft. Der Kühlfalleninhalt bestand nach dem Auftauen aus ca. 38 g einer stark rauchenden, braunen Flüssigkeit, deren flüchtige Bestandteile (im wesentlichen  $\text{SiCl}_4$  und Cyclopentadien) bei  $100 - 15$  Torr/0 –  $20^\circ\text{C}$  abgezogen wurden. Damit zur Drehbanddestillation genügend Substanz zur Verfügung stand, wurden einige Chargen des von den flüchtigen Bestandteilen befreiten Pyrolysats gesammelt (meistens von fünf Ansätzen). Das ergab ein Rohpyrolysat von etwa 200 g, wovon für die Fraktionierung 135 g übrigblieben. Bei der Drehbanddestillation durfte erst gegen Ende kurzzeitig auf über  $140^\circ\text{C}$  erhitzt werden, um eine Zersetzung der Silacyclohexadiene zu vermeiden. Der Verlauf einer Destillation ist in Tab. 1 zusammengestellt. Die Gesamtausbeute (NMR-spektroskopisch bestimmt) an **5a** und **7a**, bezogen auf eingesetztes  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , betrug 28%, davon fielen 13.5% auf das unkonjugierte Isomere **7a**.

Eine anschließende gaschromatographische Trennung (3-m-Apiezon M-Säule,  $120^\circ\text{C}$ ) war für präparative Zwecke zu verlustreich. Deshalb wurde nur soviel **5a** bzw. **7a** analytisch getrennt, als für Festlegung der spektroskopischen Daten notwendig war.

Tab. 1. Copolyolyse von Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und **3**: Drehbanddestillation von 135 g Pyrolysat (aus 200 g Rohpyrolysat)

Ölbad [°C]	p [Torr]	Sdp. [°C]	Menge [g]	% <b>5a</b> + <b>7a</b> <sup>a)</sup>	% <b>7a</b>
100	60	25–60	11.46	0	0
100	60	65–70	13.73	6	0
100	50–30	65–60	7.18	7	0
100	30	60	5.47	11	0
100	30	65	7.3	50	0
120	30	70–75	5.5	50	0
120	30–20	75	9.7	71	0
120	20	55	13.7	54	0
120	10	50	9.77	89	25
140	10–0.2	50–35	6.84	61	50
160	0.1	45	1.84	76	50

a) Die Differenz zu 100% wird bewirkt durch oligomere, SiCl<sub>2</sub>-haltige Verbindungen sowie Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Die Verhältnisse **5a**/**7a** waren von den Pyrolysebedingungen abhängig.

*1,1-Dichlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (5a)*<sup>8,9)</sup>: Farblose Flüssigkeit, Sdp. 65°C/20 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.15 (d, 2H), 5.92–6.22 (m, 3H), 6.74–7.00 (m, 1H). – UV (Pentan): λ<sub>max</sub> (ε) = 264 nm (5470).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Si (164.1) Ber. 163.9616 Gef. 163.9616 (MS)

*1,1-Dichlor-1-sila-2,5-cyclohexadien (7a)*: Farblose Flüssigkeit, Sdp. 70°C/20 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.92 (m, 2H), 5.67–6.05 (m, 2H), 6.40–6.90 (m, 2H). – UV (Pentan): Endabsorption ab 230 nm.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Si (164.1) Ber. 163.9616 Gef. 163.9616 (MS)

*1-Sila-2,4-cyclohexadien (5b)*: 8.25 g (50 mmol) einer durch Redestillation besonders hoch (≈95%) angereicherten Fraktion an **5a** wurden in 20 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wurde unter Eiskühlung mittels einer Spritze langsam zu einer Suspension von 1.17 g LiAlH<sub>4</sub> (31.25 mmol) in 20 ml Ether gegeben. Nach der Zugabe und Erwärmen auf Raumtemp. sowie einer Nachreaktionszeit von 1 h erfolgte die Überführung aller flüchtigen Bestandteile bei 0.2 Torr in eine Kühlfalle (–196°C). Der Kühlfalleninhalt wurde aufgetaut, der Ether abgedampft und der Rückstand destilliert. Hierbei konnten als Hauptfraktion 4.0 g (83%) **5b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 94°C erhalten werden. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in Lit.<sup>10)</sup> angegebenen überein.

*1-Sila-2,5-cyclohexadien (7b)* wurde i. a. nicht direkt aus **7a**, sondern, nach Reduktion eines Gemisches von **5a** und **7a** gemäß obiger Vorschrift, durch anschließende gaschromatographische (4-m-Polypropylenglycol-Säule, 60°C) oder chemische (Vorschrift anschließend) Trennung gewonnen. Die spektroskopischen Daten sind in Lit.<sup>10)</sup> aufgeführt.

*Trennung der isomeren Silacyclohexadiene 5b und 7b mit Maleinsäureanhydrid*: 9.6 g einer bei der Reduktion von **5a**/**7a** erhaltenen Mischung der beiden Isomeren **5b** und **7b**, die laut NMR-Spektrum im Verhältnis 1:1 vorlagen, wurden mit 9.8 g Maleinsäureanhydrid versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend konnte das unkonjugierte Isomere **7b** bei 15 Torr in eine Kühlfalle übergeführt und destilliert werden. Dabei wurden 4.5 g Isomeres **7b** isoliert. Bei der Umkondensation blieb ein weißer Feststoff zurück, aus dem durch Sublimation bei 0.05 Torr/50°C Ölbadtemp. überschüssiges Maleinsäureanhydrid absublimiert wurde. Die Reinigung des Diels-Alder-Addukts **8** erfolgte ebenfalls durch Sublimation bei 85°C/0.05 Torr, wobei im Reaktionskolben ein weißer Feststoff zurückblieb, der nicht näher charakterisiert wurde. Ausb. 6.54 g **8** (73%, bezogen auf ein 1:1-Isomerengemisch).

Zur Zersetzung des Addukts **8** wurden 2 g Substanz (10.3 mmol) in einer Pyrolyseapparatur bei 0.1 Torr unter Erwärmen in die heiße Zone sublimiert (Ofentemp. 550 °C). In der ersten Kühlfalle konnte bei -50 °C das Maleinsäureanhydrid, in der zweiten bei -196 °C **5b** aufgefangen werden. Dabei wurden 845 mg des Anhydrids und 795 mg Isomeres **5b** (80%) isoliert.

*2-Silabicyclo[2.2.2]oct-7-en-5,6-dicarbon säureanhydrid (8)*: Farbloser Feststoff, Schmp. 107 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.88–1.08 (m, 2H), 2.8–3.0 (m, 1H), 3.24 (s, 2H), 3.34–3.68 (m, 2H), 3.82–4.12 (m, 1H), 6.12–6.4 (m, 2H). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.42, 20.25, 31.65, 41.82, 47.78, 130.57, 132.83, 172.60, 173.74. - IR (KBr): 2180, 2165, 1860, 1775, 1230, 1075, 942, 922 cm<sup>-1</sup>. - MS (70 eV):  $m/e$  = 194 (71%, M<sup>+</sup>), 122 (94), 96 (100), 44 (96).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Si (194.3) Ber. 194.0399 Gef. 194.0393 (MS)

*1,1-Dimethyl-1-sila-2,4-cyclohexadien (5c)*<sup>9)</sup> und *1,1-Dimethyl-1-sila-2,5-cyclohexadien (7c)*<sup>9)</sup>: Zur Lösung von 0.20 g (1.2 mmol) **5a** in 10 ml Ether wurden unter Rühren bei -40 °C tropfenweise 6 ml einer 1.6 M etherischen MeLi-Lösung gegeben. Unter Rühren wurde langsam bis Raumtemp. aufgewärmt. Ab -24 °C trat eine gelbe Trübung durch einsetzende Reaktion ein. Nach Hydrolyse des MeLi-Überschusses mit 1 ml H<sub>2</sub>O, Abtrennen der Ether-Phase, Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand umkondensiert und ergab ca. 50 mg (ca. 30%) eines Gemisches der beiden Isomeren **5c** und **7c**.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5d–i*: Das nucleophile Reagenz wurde, in 5 ml Ether gelöst oder suspendiert, in einem 20-ml-Kölbchen vorgelegt. Das Kölbchen war mit Schutzgas gefüllt und mit einem Septumgummi verschlossen. Gerührt wurde mittels eines Magnetrührers. Nach Kühlen auf eine so tiefe Temperatur, daß die Reaktanden noch nicht reagierten, wurde unter ständigem Rühren mittels einer Injektionsspritze langsam eine etherische Lösung von **5a** hinzugegeben (200 mg = 1.2 mmol in 5 ml Ether). Durch Warmwerdenlassen der Kühlflüssigkeit (Methanol/Trockeneis für -78 °C; Ether/flüss. Stickstoff für ca. -110 °C im Falle von **5h**) ließ man über Nacht auf Raumtemp. auftauen, anschließend wurde noch 15 h bei 40 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurden die festen Bestandteile mit einer Zentrifuge abgetrennt, die Lösung vom Bodensatz dekantiert, der Ether abdestilliert und der Rückstand einmal umkondensiert. Die Ausb. war meist quantitativ.

Tab. 2. Angaben über die Silacyclohexadiene **5d–i**

	<b>5d</b>	<b>5e</b>	<b>5f</b>	<b>5g</b>	<b>5h</b>	<b>5i</b>
Reagenz	NaOCH <sub>3</sub>	KOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NaSCH <sub>3</sub>	KSC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaOCOCH <sub>3</sub>
Molverh. Reagenz/ <b>5a</b>	2.3	3.0	2.1	2.2	5.5	3.7
MS (hochaufgelöst)						
Gef.	156.0602	280.0921	188.0150	kein M <sup>+</sup>	182.1239	212.0507
Ber.	156.0606	280.0920	188.0150	meßbar	182.1239	212.0505
NMR ( $\delta$ , CCl <sub>4</sub> )						
6-H (d, 2H)	1.48	1.80	1.90	1.80	1.83	1.87
2,4,5-H (m, 3H)	5.60–6.00	5.93–6.65	5.76–6.16	5.63–6.00	5.77–6.10	5.73–6.07
3-H (m, 1H)	6.57–6.98	verdeckt	6.63–7.10	6.50–6.87	6.53–6.93	6.72–7.15
Sonstige	3.33	6.70–7.40	2.03	7.10–7.57	2.43	2.08
	(s, 6H)	(m, 10H)	(s, 6H)	(m, 10H)	(s, 12H)	(s, 6H)

#### Monofunktionalisierte Silacyclohexadiene

*1-Chlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (5l)*: Zu einer Suspension von 40 mmol PCl<sub>5</sub> (8.32 g) und 50 ml CCl<sub>4</sub> in einem 100-ml-Zweihalskolben mit eingeschmolzener Fritte und Rückfluskkühlung mit Trockenrohr wurden unter Rühren und Eiskühlung in 10 min 40 mmol **5b** (3.84 g), gelöst in

5 ml  $\text{CCl}_4$ , gegeben. Nach Aufschäumen und weiteren 30 min Rühren bei Raumtemp. sowie Abziehen der flüchtigen Bestandteile ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ) bei 15 Torr wurden zum Rückstand 40 ml Petroläther (50–70°C) gegeben, dann wurde filtriert. Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation lieferten 2.87 g (55%) des Monochlorids **5l**. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 62°C/40 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.93$  (t,  $J = 2.5$  Hz, 2H, 6-H), 5.06 (m, 1H, 1-H), 5.76–6.06 (m, 3H, 2-, 4-, 5-H), 6.66–7.06 (m, 1H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.93$  (C-6), 119.20 (C-2), 124.97 (C-4), 127.35 (C-5), 144.63 (C-3). – IR (Film): 2172 (st, Si–H), 1618 (m, C=C), 1533 (s, C=C), 500 (m, Si–Cl)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 267 nm (8080). – MS (70 eV):  $m/e = 130$  (41.9%,  $\text{M}^+$ ), 94 (48.8), 93 (23.3), 67 (100), 66 (44.2), 65 (44.2), 63 (95.3), 36 (81.4).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{ClSi}$  (130.7) Ber. 130.0006 Gef. 130.0013 (MS)

*1-Acetoxy-1-sila-2,4-cyclohexadien* (**5k**): Zu einer Suspension von 1 g wasserfreiem Natriumacetat in 40 ml Diethylether wurde bei –78°C eine Lösung von 0.65 g (5.0 mmol) **5l** in 10 ml Ether gegeben. Die Reaktionsmischung erwärmte sich über Nacht auf Raumtemperatur. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels lieferte die Destillation 0.62 g (80%) **5k**. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 50°C/0.3 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.7$ –1.9 (m, 2H, 6-H), 2.06 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.83–5.03 (m, 1H, 1-H), 5.88–6.26 (m, 3H, 2-, 4-, 5-H), 6.7–7.13 (m, 1H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.02$  (C-6), 20.64 ( $\text{CH}_3$ ), 123.55 (C-2), 125.60 (C-4), 128.93 (C-5), 143.99 (C-3), 177.23 (CO). – IR (Film): 2178 (st, Si–H), 1726 (st, C=O), 1625, 1615, 1540 (m, C=C), 1265, 1245 (st, C–O), 1018 (st, Si–O), 930 (st, Si–O)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 268 nm (6910). – MS (70 eV):  $m/e = 154$  (65%,  $\text{M}^+$ ), 112 (82), 111 (42), 110 (68), 94 (43), 67 (71), 66 (35), 45 (100), 43 (86).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Si}$  (154.2) Ber. 154.0450 Gef. 154.0441 (MS)

*1-Allyl-1-sila-2,4-cyclohexadien* (**5m**): Zu einer Lösung von 1.7 g (1.3 mmol) **5l** in 30 ml Diethylether wurden 7 ml einer 2.3 M etherischen Allylmagnesiumbromid-Lösung gegeben. Der Ansatz wurde 1.5 h unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen filtriert, und anschließend zog man die flüchtigen Teile bei 20 Torr ab. Destillation der bei 0.2 Torr in eine Kühlfalle überführten, schweren flüchtigen Komponenten lieferte 1.32 g (75%) **5m**. Eine Trennung von seinem unkonjugierten Isomeren gelang durch präparative Gaschromatographie über eine 4-m-Polypropylenglycol-Säule bei 60°C. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 90°C/75 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.4$  (m, 4H, 6-H,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.9–4.18 (m, 1H, 1-H), 4.56–5.0 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.13–6.06 (m, 4H, 2-, 4-, 5-H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.43–6.83 (m, 1H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (Kapillare):  $\delta = 7.9$  ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 20.01 (C-6), 113.68 (C-2), 120.18, 125.92, 127.18, 132.9 (C-4, -5,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 142.84 (C-3). – IR (Film): 2120 (st, Si–H), 1620 (st, C=C), 1540 (st, C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 272 nm (4760). – MS (70 eV):  $m/e = 136$  (21%,  $\text{M}^+$ ), 95 (100), 94 (100), 93 (90), 66 (41), 43 (44).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Si}$  (136.3) Ber. 136.0708 Gef. 136.0707 (MS)

#### Versuche zum indirekten Nachweis von Silabenzol

*Versuche zur HCl-Abspaltung aus 5l mit Lithium-hexamethyldisilazid*: Zu einer Lösung von 0.2 ml (2.28 mmol) **5l** in 10 ml Pentan wurden bei –20°C 2.3 ml einer 0.99 M Lösung von Lithium-hexamethyldisilazid in Pentan gegeben. Der Ansatz erwärmte sich über Nacht auf Raumtemperatur. Nach Filtrieren, Abdampfen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation konnten 280 mg (48%) **5n** isoliert werden. – Auch wenn 2,3-Dimethylbutadien oder Perfluorbutin bei der Reaktion zugegen waren, wurde kein Silabenzol-Addukt, sondern wiederum nur Substitutionsprodukt **5n** isoliert.

*1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-sila-2,4-cyclohexadien* (**5n**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 90°C/0.1 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.16$  (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5–1.8 (m, 2H, 6-H), 4.83 (t,  $J =$

5.5 Hz; 1 H, 1-H), 5.73–6.06 (m, 3 H, 2-, 4-, 5-H), 6.46–6.95 (m, 1 H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.06 ( $\text{CH}_3$ ), 15.33 (C-6), 125.37 (C-2), 126.2 (C-4), 128.55 (C-5), 142.39 (C-3). – IR (Film): 2140 (m, Si–H), 1625, 1548 (s, C=C), 1255 (st,  $\text{SiCH}_3$ ), 922 (st, Si–N), 842 (st,  $\text{SiCH}_3$ ), 760 (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 680 (m,  $\text{SiCH}_3$ ), 625 (m,  $\text{SiCH}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e$  = 255 (93.6%,  $\text{M}^+$ ), 240 (100), 224 (44.3), 213 (93), 132 (93.6), 130 (93.6), 100 (94.9), 73 (92.3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{NSi}$  (255.6) Ber. 255.1295 Gef. 255.1287 (MS)

#### Matrixisolierung von Silabenzol (1)

Bestrahlungsquellen: Hg-Höchstdruckbrenner Osram HBO 200 W mit Gehäuse und Monochromator (Modell 1) der Firma Bausch & Lomb. – Spektrometer: IR: Perkin Elmer 521, UV: Cary 15. – Kryostat zur Matrixisolierung: Displex Closed Cycle Refrigeration 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.

*Allgemeine Versuchsbedingungen der Kombination Blitzpyrolyse/Matrixisolierung:* Die Ausgangsverbindungen **5k**, **m**, **b** und **7b** wurden in einem mit dem Pyrolyserohr verbundenen Vorratskolben mittels eines Kältebades soweit abgekühlt ( $T_v$ , Tab. 3), daß sich ein Dampfdruck von ca.  $10^{-4}$  Torr einstellte, und langsam durch das heiße Pyrolyserohr ( $T_p$ , Tab. 3) geschickt. Gleichzeitig wurde durch einen gesonderten Einlaß im Kryostaten über ein verstellbares Nadelventil ein großer Überschuß an Argon auf das 10 K kalte spektroskopische Fenster (KBr, CsI für IR-,  $\text{BaF}_2$  für UV-Messungen) kondensiert.

Tab. 3. Pyrolyse der Edukte **5k**, **m**, **b** und **7b**

Edukt	<b>5k</b>	<b>5m</b>	<b>5b</b>	<b>7b</b>
$T_v$ [°C]	– 20	– 55	– 75	– 80
$T_p$ [°C]	750	780–800	800	800
Produkte (nach IR)	Essigsäure <sup>a)</sup> (weitgehend monomer), Silabenzol (1)	Propen <sup>a)</sup> , Silabenzol (1), fast vollständiger Umsatz	Cyclopentadien <sup>a)</sup> , Acetylen <sup>a)</sup> , Silabenzol (1) (sehr wenig), insgesamt geringer Umsatz	Silabenzol (1), Cyclopentadien <sup>a)</sup> , Acetylen <sup>a)</sup> , (beide sehr wenig), weitgehender Umsatz

<sup>a)</sup> Identifizierung durch Vergleich mit IR-Spektren der matrixisolierten Reinsubstanzen.

*Photoisomerisierung 1  $\rightleftharpoons$  2:* Kurzzeitige Bestrahlung ( $\lambda = 320 \pm 10$  nm) von matrixisoliertem Silabenzol (1) bewirkte die vollständige Isomerisierung in Dewarsilabenzol (2), angezeigt durch das Verschwinden der UV-Maxima von 1 bei  $\lambda = 320$  und 272 nm zugunsten einer ab ca. 250 nm beginnenden Endabsorption (Abb. 2) und das Verschwinden der IR-Banden von 1 zugunsten der Banden von 2 (Abb. 1). Anschließende Bestrahlung von Dewarsilabenzol (2) mit  $240 \pm 10$ -nm-Licht verursachte eine Rückisomerisierung  $2 \rightarrow 1$  zu ca. 12%. Bei Fortsetzung der Bestrahlung bei 240 nm war keine weitere Veränderung der Bandenintensitäten festzustellen (Photogleichgewicht war erreicht).

- 1) <sup>1a)</sup> 6. Mittel.: *H. P. Reisenauer, G. Mihm und G. Maier*, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1785; *Angew. Chem.* **94**, 864 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 854 (1982). – <sup>1b)</sup> Vorläufige Kurzmitteilung: *G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer*, *Angew. Chem.* **92**, 58 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 52 (1980). – <sup>1c)</sup> Siehe auch Lit. <sup>17)</sup>.
- 2) <sup>2a)</sup> *M. J. S. Dewar*, Vortrag auf der ISNA-II-Tagung in Lindau, 1974; *Pure Appl. Chem.* **44**, 767 (1975); *M. J. S. Dewar, D.-H. Lo und Ch. A. Ramsden*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1311 (1975). – <sup>2b)</sup> *H. B. Schlegel, B. Coleman und M. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6499 (1978). – <sup>2c)</sup> *P. H. Blustin*, *J. Organomet. Chem.* **166**, 21 (1979). – <sup>2d)</sup> *R. O. W. Baumgärtner*, Dissertation, Univ. Marburg 1978 (Prof. *M. T. Reetz* und Dr. *W. Maier*, Univ. Marburg, gilt unser Dank für die Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen); ausführliche Publikation: *J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, R. O. W. Baumgärtner und M. T. Reetz*, *J. Org. Chem.* **48**, 3453 (1983). – <sup>2e)</sup> *M. S. Gordon, P. Boudjouk und F. Anwari*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4972 (1983). – <sup>2f)</sup> Lit. <sup>17)</sup>.
- 3) Zusammenfassungen: <sup>3a)</sup> *P. Putzi*, *Angew. Chem.* **87**, 269 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 232 (1975). – <sup>3b)</sup> *L. E. Gusel'nikov und N. S. Nametkin*, *Chem. Rev.* **79**, 529 (1979).
- 4) *G. Maier, H.-G. Hartan und T. Sayrac*, *Angew. Chem.* **88**, 252 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 226 (1976), und daran anschließende Arbeiten.
- 5) *M. J. Cardillo und S. H. Bauer*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2399 (1970).
- 6) *R. Benkeser und R. F. Cunico*, *J. Organomet. Chem.* **4**, 284 (1965).
- 7) <sup>7a)</sup> *P. Putzi, J. Baumgärtner und W. Schraut*, *J. Organomet. Chem.* **132**, 333 (1977). – <sup>7b)</sup> *G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees und C. Soper*, *J. Organomet. Chem.* **173**, 125 (1979).
- 8) *E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova und S. A. Bashkirova*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl.)* **205**, 642 (1972).
- 9) *R.-J. Hwang, R. T. Conlin und P. P. Gaspar*, *J. Organomet. Chem.* **94**, C 38 (1975).
- 10) *G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer*, *Chem. Ber.* **115**, 801 (1982).
- 11) Auf anderem Wege sind Alkylchlorosilacyclohexadiene sehr wohl zugänglich: <sup>11a)</sup> *T. J. Barton und D. S. Banasiak*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5199 (1977). – <sup>11b)</sup> *G. Märkl und P. Hofmeister*, *Angew. Chem.* **91**, 863 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 789 (1979).
- 12) In Analogie zu den Verhältnissen bei Silaethen: *G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer*, *Chem. Ber.* **117**, 2351 (1984), nachstehend, dort zit. Lit. <sup>23)</sup>.
- 13) *S. Mawaziny*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1641.
- 14) *T. J. Barton und G. T. Burns*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5246 (1978).
- 15) *A. J. Ashe*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293 (1971) (Phospha- und Arsabenzol); **93**, 6690 (1971) (Stibabenzol); Zusammenfassung: *Acc. Chem. Res.* **11**, 153 (1978).
- 16) Die Extinktionskoeffizienten lassen sich aus methodischen Gründen nicht angeben.
- 17) *B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock und G. Maier*, *Angew. Chem.* **92**, 56 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 51 (1980); eine ausführliche Publikation, die auch umfassende Rechnungen über das Silabenzol zum Inhalt haben wird, ist in Vorbereitung.
- 18) *H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton und G. T. Burns*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 429 (1980).
- 19) *W. J. Bailey und M. S. Kaufmann*, *Chem. Eng. News* **47**, 35 (1969).
- 20) *E. Block und L. K. Revelle*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1630 (1978).
- 21) Es ist bereits früher<sup>9)</sup> darauf hingewiesen worden, daß **7b** evtl. als eine Silabenzol-Quelle dienen könnte.
- 22) *H. Bock und B. Roth* (Zit. <sup>9)</sup> in Lit. <sup>17)</sup>) haben – in guter Übereinstimmung mit dem Experiment – für **1** UV-Maxima bei 190, 194, 260 und 291 nm berechnet.
- 23) <sup>23a)</sup> *C. L. Kreil, O. L. Chapman, G. T. Burns und T. J. Barton*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 841 (1980). – <sup>23b)</sup> Bezüglich einer neuen Variante zur Darstellung von Silatoluol vgl. *T. J. Barton und M. Vuper*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6788 (1981).
- 24) *G. Märkl, D. Rudnick, R. Schulz und A. Schweig*, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 523; *Angew. Chem.* **94**, 211 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 221 (1982).
- 25) *H. Kraus*, Diplomarbeit, Univ. Gießen 1983.