

Chem. Ber. 117, 2351 – 2368 (1984)

Hetero- π -Systeme, 8¹⁾**Silaethen***Günther Maier**, *Gerhard Mihm* und *Hans Peter Reisenauer*Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

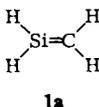
Eingegangen am 16. September 1983

Die Kombination von Vakuumblitzpyrolyse und Matrixisolierung gestattet es, Silaethen (**1a**) und seine einfach substituierten Derivate **1b** – **f** ausgehend von den Silabicyclo[2.2.2]octadien-Vorläufern **9a** – **f** zu gewinnen. Die Silaolefine **1a** – **f** sind in Argon bei 10 K stabil und können anhand ihrer charakteristischen IR- und UV-Spektren identifiziert werden.

Hetero- π -Systems, 8¹⁾**Silaethene**

By means of a combination of vacuum flash pyrolysis and matrix isolation silaethene (**1a**) and its simply substituted derivatives **1b** – **f** can be prepared starting with precursors **9a** – **f** of the silabicyclo[2.2.2]octadiene type. Silaolefins **1a** – **f** are stable in argon at 10 K and can be identified by their characteristic IR and UV spectra.

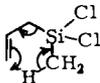
Die Kohlenstoff-Silicium-Doppelbindung beansprucht das Interesse der Theoretiker und experimentell arbeitenden Organiker seit langem²⁾. Die einfachste denkbare Verbindung mit diesem Strukturelement ist Silaethen (**1a**). Dieses Molekül hat nicht nur den Reiz, der Grundkörper der Silaethene zu sein. Es ist auch klein genug, um mit den heutigen theoretischen Verfahren innerhalb eines vertretbaren Aufwandes an Computerzeit berechnet werden zu können. Insofern ist gerade **1a** ein Paradebeispiel für ein befruchtendes Wechselspiel zwischen Theorie³⁾ und Experiment. Ermutigt durch die erfolgreiche Matrixisolierung von Silabenzol (**2**)^{1a)} haben wir uns auch an das unsubstituierte Silaethen herangewagt.

**A. Allylsilane und Silacyclobutane als Silaethen-Vorläufer**

In Analogie zur Darstellung von Silabenzol (**2**) lag es nahe, die Retroen-Reaktion⁴⁾ auch auf die Synthese von **1a** zu übertragen. Das dazu benötigte Allylmethylsilan (**4**) haben wir aus dem schon beschriebenen⁵⁾ Allyldichlormethylsilan (**3**) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt.

Die präparative Vakuumpyrolyse von **3** bei 860 °C und eine Pyrolyse unter Normaldruck bei 700 °C mit Stickstoff als Trägergas lieferte zwar Propen, aber nicht das als Dimerisierungsprodukt von Dichlorsilaethen zu erwartende 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan (**13c**). Lediglich der Nachweis von wenig Trichlormethylsilan – formal das Additionsprodukt von HCl an Dichlorsilaethen – sprach dafür, daß die erwünschte Spaltung eingetreten war.

Ebenso enttäuschend verlief die Vakuumpyrolyse (760 °C) von Allylmethylsilan (**4**). Auch hier war kein Dimeres **13a** von Silaethen zu registrieren, sondern lediglich Propen und geringe Mengen an anderen Pyrolyseprodukten (Dimethylsilan, Ethen). Auch die Normaldruckpyrolyse von **4** mit Stickstoff als Trägergas bei 700 °C zeitigte kein besseres Ergebnis. Die Fülle an Bruchstücken wies darauf hin, daß die Allylsilane **3** und **4** nicht nach Art einer Retroen-Reaktion, sondern nach einem radikalischen Mechanismus gespalten wurden. Prozesse dieser Art sind vom Allyltrimethylsilan her bekannt⁶. Lediglich Abfangversuche – z. B. mit Benzaldehyd (Bildung von wenig Styrol) – deuteten an, daß eine geringe Menge an Silaethenen entstanden war.



3



4



5



6

Trotzdem wurde auch die Kombination Matrixisolierung/Blitzthermolyse auf das Startmolekül **4** angewandt. Das Ergebnis entsprach der Erwartung: Unterhalb 950 °C blieb **4** völlig intakt. Erst bei Verlängerung der Kontaktzeit durch Packen des Pyrolyserohres mit Quarzwolle fand eine vollständige Fragmentierung statt. In dem zusammen mit Argon aufgedampften Pyrolysat ließen sich aber nur Acetylen, Propen, Ethen und Methan, jedoch keine Verbindungen mit einem SiH-Strukturelement, nachweisen.

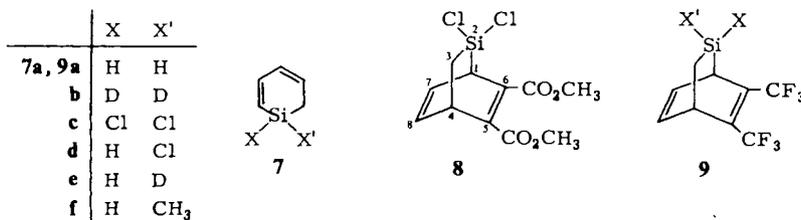
Vakuumpyrolyse von Dichlorsilacyclobutan **5** im präparativen Maßstab liefert 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan⁷, was dafür spricht, daß zwischenzeitlich Dichlorsilaethen auftritt. So eindeutig dieser experimentelle Befund ist, so widersprüchlich sind die Ergebnisse von in anderen Arbeitskreisen^{8,9} durchgeführten Versuchen, diese Reaktion zum Nachweis von Dichlorsilaethen in der Matrix zu nutzen. In unseren Händen führte die Blitzpyrolyse von **5** erst bei 1000 °C zu einer geringfügigen Zersetzung. Im IR-Spektrum waren neben den Banden der Ausgangsverbindung nur die von wenig Ethen und die stärkste Bande (732 cm⁻¹) von 1,1-Dichlorsilaethen (**1e**) zu entdecken.

Ein negatives Resultat erzielten wir mit dem Silaethenvorläufer **6**. Unter analogen Bedingungen wie bei **5** konnten in der Matrix nur die Banden von Propen, Ethen und Acetylen registriert werden. Diese Befunde widersprechen Angaben von *Auner* und *Grobe*¹⁰, stimmen aber mit Ergebnissen von *Maltsev*⁹ überein.

B. Diels-Alder-Addukte von Silacyclohexadienen

Silabicyclo[2.2.2]octadiene, d. h. Diels-Alder-Addukte an Silacyclohexadiene **7** vom Typ **9**, sind bereits erfolgreich für die intermediäre Ausbildung von 1,1-Dimethylsiläthen¹¹ und Silaallen¹² eingesetzt worden. Wir haben dementsprechend die Silacyclo-

hexadiene **7a** – **f** in die entsprechenden Addukte **8** und **9** durch Reaktion mit Acetylen-dicarbonsäureester oder Hexafluorbutin umgewandelt.

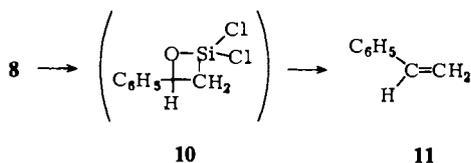


Die Monocyclen **7a, c** und **d** sind in der voranstehenden Arbeit^{1a)} beschrieben. Die deuterierten Derivate **7b** und **e** sind aus den chlorierten Vorläufern **7c** und **d** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid leicht zu erhalten. Reaktion von **7d** mit Methylmagnesiumbromid führt zu **7f**. Dieselbe Verbindung ist auch durch Addition von Methylsilylen an Cyclopentadien zugänglich¹³⁾.

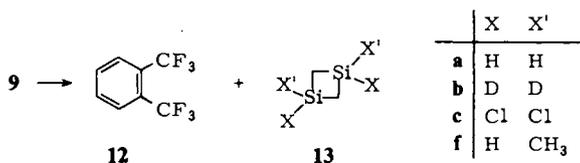
1,1-Dichlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (**7c**) gibt mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester Addukt **8**. Dagegen liefert das hydrierte Silacyclohexadien **7a** damit kein definiertes Produkt, wahrscheinlich deshalb, weil die Si – H-Bindungen mit den Esterfunktionen reagieren¹⁴⁾. Bei der Suche nach besseren Dienophilen haben wir **7a** und **c** auch mit Cyanacetylen und Dicyanacetylen umgesetzt. Laut NMR-spektroskopischer Analyse werden dabei die zugehörigen Addukte gebildet. Für eine Isolierung sind diese aber zu zersetzlich. Sehr viel geeigneter ist das von *Barton*¹¹⁾ vorgeschlagene Perfluor-2-buten. Damit reagieren alle Silacyclohexadiene **7a** – **f** glatt im gewünschten Sinne. Die Addukte **9a** – **f** lassen sich leicht destillativ reinigen. Im Falle der Addukte **9d** und **f** ist aus sterischen Gründen jeweils dasjenige stark bevorzugt, welches den Wasserstoff auf der höher substituierten Molekülseite trägt.

Als indirekten Nachweis für die intermediäre Ausbildung von Silaethenen aus den Addukten **9a** – **f** bieten sich verschiedene Wege an. In Abwesenheit von Abfangreagenzien sollte neben dem aromatischen Fragment jeweils das entsprechende 1,3-Disilacyclobutan gefunden werden. Die zu erwartende Dimerisierung ist Ausdruck des ylidischen Charakters der Si = C-Doppelbindung. Sie müßte wegen der unsymmetrischen Ladungsverteilung ausschließlich zum Kopf/Schwanz-Produkt führen und relativ rasch ablaufen. So sagt eine ab initio-Rechnung für die Dimerisierung von Silaethen¹⁵⁾ eine Aktivierungsenergie von $E_a = 14$ kcal/mol und eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H = -76$ kcal/mol voraus. Für Abfangreaktionen bieten sich Carbonylverbindungen an. Die polare Si = C-Doppelbindung geht nach *Sommer*¹⁶⁾ eine Pseudo-Wittig-Reaktion ein, man erhält ein Olefin und Folgeprodukte des gleichzeitig gebildeten Silanons. Eine andere Möglichkeit ist die ebenfalls von *Sommer*¹⁷⁾ empfohlene Insertion des Silaolefins in eine Si – O-Bindung. Schließlich steht auch die normale Diels-Alder-Reaktion, z. B. mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, zur Verfügung¹⁸⁾.

Bei der präparativen Pyrolyse von Bicyclus **8**, gleichgültig ob im Vakuum (650°C) oder mit Benzol als Trägergas (400°C), wurden zwar Phthalsäure-dimethylester bzw. Phthalsäureanhydrid, aber kein 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan (**13c**) gefunden. Führt man dagegen eine Copyrolyse von **8** mit Benzaldehyd durch, so war Styrol (**11**) nachzuweisen. Dieses dürfte auf dem Weg **8** → **10** → **11** entstanden sein.

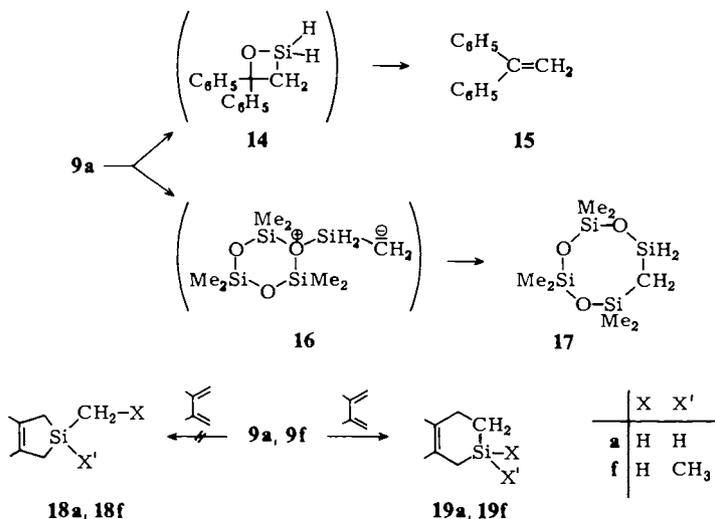


Besser geeignet sind die Perfluorbutin-Addukte **9a** – **f**. Dies geht schon aus den Massenspektren dieser Substanzen hervor. Als Basispeak erscheint immer ein durch Fluorabspaltung aus Hexafluor-*o*-xylol entstehendes Signal bei $m/e = 195$ ($12^+ - \text{F}$). So ist verständlich, daß die Vakuumpyrolyse von **9a** bei $545^\circ\text{C}/0.5$ Torr Hexafluor-*o*-xylol **12** in einer Ausbeute von 85% liefert. Eine SiH-haltige Verbindung ist unter diesen Bedingungen nicht festzustellen. Arbeitet man aber unter Normaldruck mit Stickstoff als Trägergas bei 350°C Ofentemperatur, dann läßt sich in rund 20proz. Ausbeute 1,3-Disilacyclobutan (**13a**) nachweisen. Die Identifizierung von **13a** fußt auf dem Vergleich mit einer authentischen, aus dem Tetrachlorderivat **13c** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellten Probe^{7,19}). Die Normaldruckpyrolyse von **9b** gibt auf analoge Weise Xylol **12** und das tetradeuterierte 1,3-Disilacyclobutan **13b**. Anders als **13a** und **b** isoliert man im Falle der Dichlorsilaethen-Vorstufe **13c** bereits bei der Vakuumpyrolyse (650°C) neben 79% **12** 36% Tetrachlordisilacyclobutan **13c**. Eine Ausnahme bildet dagegen das Monochloraddukt **9d**. In diesem Falle läßt sich, unter welchen Bedingungen auch immer, nur Xylol **12**, aber keine SiH-haltige Substanz finden. Der Grund hierfür ist nicht klar. Die Pyrolyse von Methylderivat **9f** läuft wiederum wie erwartet. Mit Cyclohexan als Trägergas entsteht neben **12** mit 27.5% Ausbeute 1,3-Dimethyl-1,3-disilacyclobutan (**13f**). Wahrscheinlich liegt ein Gemisch des *cis*- und *trans*-Isomeren vor. Die Identität von **13f** folgt aus dem Vergleich mit Literaturdaten^{20,21}).



Die intermediäre Ausbildung von Silaethenen bei der Pyrolyse der Perfluorbutin-Addukte läßt sich auch durch Copyrolysen mit Abfangreagenzien belegen. Thermische Zersetzung von Silaethen-Vorstufe **9a** mit einem Überschuß an Benzophenon und Benzol als Trägergas bei 400°C gibt – wie erwartet – via **14** 1,1-Diphenylethen (**15**) und Xylol **12**. Daneben erkennt man im NMR-Spektrum des Pyrolysats ein scharfes Singulett bei $\delta = 4.71$ für ein Oligomeres von Silaformaldehyd („Prosiloxan“²²). Schließlich isoliert man bei der Pyrolyse von **9a** in Gegenwart von Hexamethylcyclotrisiloxan das Insertionsprodukt **17**¹⁶). Dabei ist das Zwitterion **16** als Zwischenstufe anzunehmen.

Bei der Copyrolyse von **9a** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien entsteht, bedingt durch die niedrige Zersetzungstemperatur (400°C), neben **12** das Diels-Alder-Addukt **19a** mit 46% Ausbeute. Dieses Ergebnis ist von besonderem Interesse wegen der möglichen Umlagerung von Silaethen (**1a**) in Methylsilylen (**20**)¹³), welches Addukt **18a** liefern müßte. Führt man einen analogen Versuch mit Methylsilaethen-Vorläufer **9f** aus, so erhält man wiederum ausschließlich das Diels-Alder-Produkt **19f** des Silapropens **1f**. Die Silylenaddukte **18a** oder **f** werden nicht gefunden.



Festzuhalten ist: Die Silabicyclo[2,2,2]octadiene **9** spalten in der erwünschten Richtung. Die als Zwischenprodukte auftretenden Silaethene zeigen das erwartete Verhalten.

C. Matrixisolierung von Silaethenen

Hauptziel unserer Anstrengungen war es, Silaethen und seine einfach substituierten Derivate in einer Argonmatrix bei 10 K zu isolieren und spektroskopisch zu identifizieren. Die Aussichten hierfür waren nach den geschilderten Dimerisierungs- und Abfangversuchen recht gut. Wir haben deshalb die Silabicyclooctadien-Vorstufen durch einen direkt mit der Tieftemperaturzelle gekoppelten Pyrolyseofen geschickt und die bei dieser Kurzzeitpyrolyse ($650^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr) entstehenden Fragmente gemeinsam mit Argon auf einem 10 K kalten Fenster kondensiert und spektroskopisch vermessen.

Im Falle des Acetylcyclohexadien-Addukts **8** registriert man im Infrarotspektrum die Banden von Phthalsäure-dimethylester, Phthalsäureanhydrid und zusätzliche Absorptionen bei 1008 , 732 und 593 cm^{-1} , die im Kontext mit dem Ergebnis der Pyrolyse von Hexafluorbutin-Addukt **9c** (siehe unten) dem 1,1-Dichlorsilaethen (**1c**) zuzuordnen sind.

Die entscheidenden Ergebnisse stammen aber aus der Blitzpyrolyse der Serie von Hexafluorbutin-Addukten **9a – f**. Unter den Reaktionsbedingungen benötigt man eine Temperatur von etwa 650°C , um den Silaethenvorläufer **9a** vollständig zu spalten. Das Spektrum des Pyrolysats weist neben den Banden für Hexafluor-*o*-xylol **12** folgende Absorptionen auf: 2239 , 2219 , 1350 , 985 , 927 , 817 und 741 cm^{-1} (Abb. 1). Verwendet man als Matrixmaterial Stickstoff anstatt Argon, dann liegen die Banden bei 2235 , 2214 , 1350 , 985 , 927 , 817 und 747 cm^{-1} . Folgende Tatsachen sprechen dafür, daß diese Banden von matrixisoliertem Silaethen (**1a**) herrühren: 1. Beim Einstrahlen von Licht der Wellenlänge 254 nm verschwinden die betreffenden Banden vollkommen. Dabei geht **1a** in das isomere Methylsilylen (**20**) über¹³. 2. Das Spektrum verändert sich auch

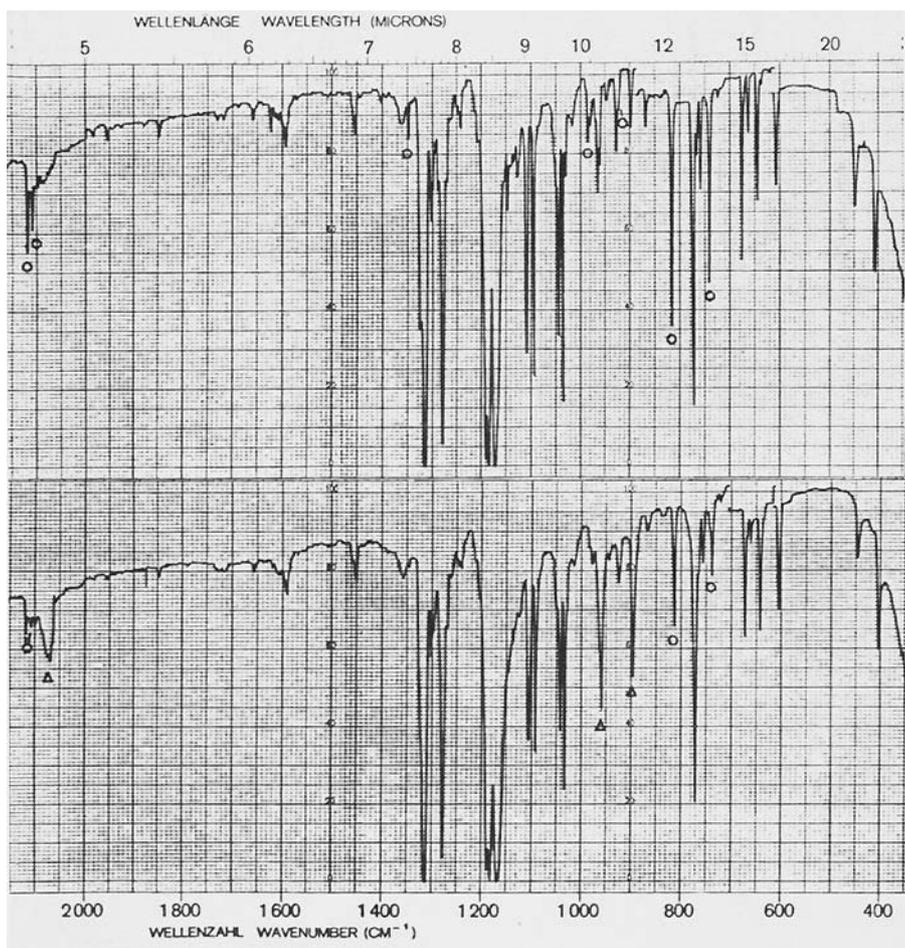
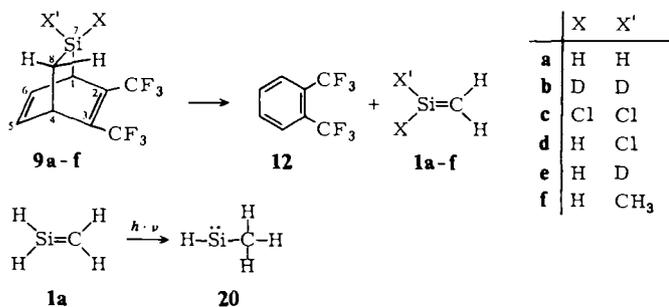


Abb. 1. IR-Spektrum von Silolethen (**1a**). – Oben: Matrixisolierte Pyrolyseprodukte aus **9a**; ○ Silolethen, restliche Banden stammen von Hexafluor-*o*-xylol **12**. – Unten: Nach Auftauen (8 h) der Matrix auf 35 K; ○ Silolethen, △ 1,3-Disilacyclobutan (**13a**)

beim Auftauen der Matrix auf 35 K. Bei dieser Temperatur wird die Matrix weich und das Silaethen dimerisiert zu 1,3-Disilacyclobutan (**13a**), erkennbar an den neuen IR-Absorptionen bei 2160–2140, 961 und 899 cm^{-1} . 3. Beim Ersatz der am Silicium sitzenden Wasserstoffatome durch Deuterium [vgl. Spektrum von 1,1-Dideuteriosilaethen (**1b**)] treten die zu erwartenden Verschiebungen auf. 4. Die Spektren von **1a** und **b** stimmen sehr gut mit der theoretischen Voraussage überein.

Bei der Analyse des Schwingungsspektrums von Silaethen ist – wie in allen SiH-haltigen Verbindungen – vor allem die Si–H-Valenzschwingung von besonderem diagnostischem Wert. Der Grund hierfür liegt zum einen in der relativ starken Intensität dieses Signals, zum anderen spricht es sehr charakteristisch auf die Änderung der Hybridisierung am Silicium an, wie schon bei der Diskussion des Infrarotspektrums von Silabenzol^{1a)} angedeutet worden ist. Nach einer schon älteren Berechnung von *Schlegel* und *Mislow*^{23a)} soll die antisymmetrische Si–H-Valenzschwingung bei 2483, die symmetrische bei 2479 cm^{-1} liegen. Inzwischen ist das Spektrum mit einem verbesserten Programm von *Schlegel* noch einmal berechnet worden^{23b)}. Dabei haben sich etwas niedrigere Werte (2346 und 2338 cm^{-1}) ergeben.

Tab. 1. Berechnete und gemessene (Argon, 10 K) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von **1a** und **b**

Symmetrie		1a			1b		
		<i>Schlegel/Mislow</i> ^{23a)}	<i>Schlegel</i> ^{23b)}	<i>Lischka/Köhler</i> ^{23c)}	Exp. Werte	<i>Lischka/Köhler</i> ^{23c)}	Exp. Werte
a ₁	$\nu_{\text{sy}}(\text{CH})$	3096	3322	3325		3338	
	$\nu_{\text{sy}}(\text{SiH})$	2479	2338	2304	2219	1660	1600
	$\delta(\text{CH}_2) + \nu(\text{SiC})$	1490	1561	1558	1350	1560	1335
	$\nu(\text{SiC}) + \delta(\text{SiH}_2) + \delta(\text{CH}_2)$	1140	1048	1069	985	1057	952
	$\delta(\text{SiH}_2) + \nu(\text{SiC})$	993	984	996	927	722	
a ₂ ^{a)}	$\tau(\text{SiC})$		801	789		720	
b ₁	$\omega(\text{CH}_2)$		950	909	741	897	719
	$\omega(\text{SiH}_2)$		527	564		436	
b ₂	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	3160	3410	3408		3421	
	$\nu_{\text{as}}(\text{SiH})$	2483	2346	2308	2239	1677	1635
	$\rho(\text{CH}_2) + \rho(\text{SiH}_2)$	777	940	882	817	830	759
	$\rho(\text{SiH}_2) + \rho(\text{CH}_2)$	317	528	498		407	396

a) IR-inaktiv.

Zu einem ähnlichen Resultat kommen *Lischka* und *Köhler*^{23c)}, die für die Si–H-Valenzschwingungen noch kleinere Wellenzahlen (2308 und 2304) berechnen. Die berechneten Frequenzen sind ganz allgemein etwas kürzerwellig als die experimentellen, wie ein Vergleich von theoretischen und gefundenen Daten bei Ethen bekundet. Insofern stimmen die gefundenen Absorptionen befriedigend mit den berechneten überein, was übrigens auch für die anderen Banden gilt, wobei die Si = C-Streckschwingung (experimentell 985 cm^{-1} , berechnet 1048^{23b)} bzw. 1069^{23c)} cm^{-1}) besonders hervorzuheben ist. Einen Überblick gibt Tab. 1. Sie enthält auch die Daten für 1,1-Dideuteriosilaethen (**1b**), das, wie für **1a** beschrieben, mit **9b** als Startmolekül in der Matrix gefaßt werden kann und beim Auftauen in 1,1,3,3-Tetradeuterio-1,3-disilacyclobutan (**13b**) übergeht.

Auf gleiche Weise ist auch 1-Deuteriosilaethen (**1e**) aus dem entsprechenden Vorläufer **9e** zugänglich.

Die Silaethene zeichnen sich auch durch charakteristische UV-Maxima aus. Vergleiche des Matrix-UV-Spektrums von getrennt aufgedampftem Hexafluor-*o*-xylol **12** mit den bei der Pyrolyse von **9a** und **b** in der Matrix erhaltenen Absorptionen machen deutlich, daß sich das unsubstituierte Silaethen durch ein Maximum bei 258 nm ausweist (Abb. 2). Berechnungen über die Elektronenspektren von Silaolefinen liegen nicht vor. Wie nachstehend gezeigt, ist die im Vergleich zu Olefinen langwellig verschobene UV-Absorption ein zusätzliches, typisches Strukturmerkmal für Silene. Die bathochrome Verschiebung gegenüber den Olefinen zeigt aber keinen einheitlichen Gang. Zum Vergleich haben wir zusätzlich zu den Silaolefinen **1a**–**f** durch Pyrolyse von 1,1-Dimethylsilacyclobutan²⁴⁾ erzeugtes 1,1-Dimethylsilaethen in Argon isoliert und dafür eine Bande bei 244 nm gefunden. Der unsubstituierte Grundkörper absorbiert also längerwellig als das Dimethylderivat. Sowohl Erwärmen als auch Belichten der Matrix bringt die erwähnten Absorptionen wieder zum Verschwinden (Abb. 2).

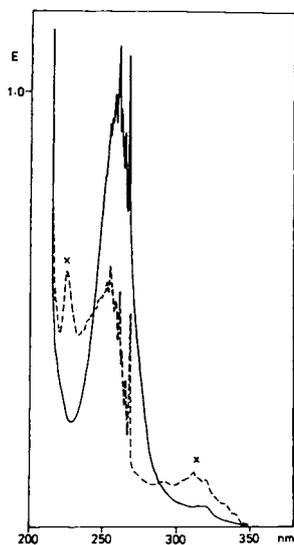


Abb. 2. UV-Spektrum von Silaethen (**1a**). — (—) Matrix-isoliertes Pyrolyseprodukt aus **9a**. - (- - -) Nach anschließender Belichtung (Hg-Niederdrucklampe, 20 min); × sekundäre Photoprodukte von Methylsilylen^{1,3)}

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die von *Bock* und Mitarbeitern ausgeführten PE-Studien ebenfalls belegen, daß den bei der Retrodienspaltung von **9a** entstehenden Spezies die Struktur des Silaethens zukommen muß²⁵⁾. Die erste Ionisierungsenergie liegt im vorausberechneten Energiebereich (ber. 8.95 eV). Zudem ist die ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur der ersten PE-Bande (drei „Schwingungsnadeln“ bei 8.87, 9.01 und 9.15 eV) im Einklang mit der getroffenen Strukturzuordnung. Die für **1a** gemessene Ionisierungsenergie ist in recht guter Übereinstimmung mit der für 1,1-Dimethylsilan gemessenen (8.4 eV²⁶⁾), wenn man davon ausgeht, daß ein Methylsubstituent die Ionisierungsenergie um rund 0.4 eV herabsetzt²⁷⁾.

Bei der Pyrolyse der chlorierten Addukte **9c** und **d** werden die zugehörigen Silaethene **1c** und **d** in der Matrix isoliert. Die für **1c** gefundenen Banden sind die gleichen

wie bei der Pyrolyse von Addukt **8** (siehe oben). Das UV-Maximum von **1c** liegt ähnlich wie bei der Dimethylverbindung bei 246 nm. Steigert man bei der Pyrolyse von **9c** die Temperatur auf über 800 °C, so werden in zunehmendem Maße IR-Absorptionen bei 512–504 und 502–492 cm^{-1} beobachtet. Diese können Dichlorsilylen zugeordnet werden⁹⁾, das offensichtlich durch Zerfall von Silen **1c** entsteht. Kein Wunder also, daß man **1c** unter den für die Spaltung von 1,1-Dichlorsilylcyclobutan (**5**) notwendigen Reaktionsbedingungen nur in Spuren findet. Bei der Erzeugung von 1-Monochlorsiläthen (**1d**) aus Vorläufer **9d** tritt eine Besonderheit insofern auf, als hier außer **1d** nach dem UV-Spektrum auch das dazu isomere Silylen matrixisoliert wird¹³⁾.

Silaethen	IR-Spektrum [cm^{-1}]				UV-Maximum [nm]
<u>1a</u>	2239 2219	1350	985 817 741	927	258
<u>1b</u>	1635 1600	1335	952 759 719	396	258
<u>1c</u>		1008	732 593		246
<u>1d</u>	2230		984 843 699 544 539		255
<u>1e</u>	2231 1620	1338	869 839 738 735	425 395	—
<u>1f</u>	2182	1291 1255	991 899 810 711 610		260

Abb. 3. Schematisierte Darstellung der IR-Spektren und UV-Maxima der Silaethene **1a**–**f**. Aufgeführt sind diejenigen Banden der matrixisolierten (Ar, 10 K) Pyrolysate von **9a**–**f**, die nach Subtraktion der Banden von **12** verbleiben und bei Bestrahlung bzw. Erwärmen der Matrix die gleiche Abnahme der Intensitäten zeigen

Darstellung und spektroskopischer Nachweis von 1-Methylsilaethen (**1f**) ist erstmals *Michl* und *West*²⁸⁾ durch Belichtung von Dimethylsilylen gelungen (Si–H-Valenzschwingung bei 2195 cm^{-1} , UV-Maximum bei 260 nm). Silapropen **1f** ist aber auch glatt durch Pyrolyse von Vorläufer **9f** zugänglich. Die so ermittelten IR- und UV-Daten stimmen mit den von *Michl* und *West* mitgeteilten überein. Die UV-Absorption von **1f** ist überraschend, als eine Methylgruppe einen bathochromen Effekt verursacht, während Substitution durch zwei Methylgruppen die Bande im Vergleich zur Absorption von Grundkörper **1a** kurzweilig verschiebt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß eine Phenylgruppe – wie erwartet – einen starken bathochromen Einfluß ausübt. So zeigt 1-Phenylsilaethen²⁹⁾ ein ausgeprägtes UV-Maximum bei 300 nm.

Die spektroskopischen Daten der Silaethene **1a** – **f** sind in Abb. 3 zusammengefaßt.

D. Fazit

Die leicht zugänglichen Diels-Alder-Addukte von Perfluor-2-buten an Sila-2,4-cyclohexadiene gestatten eine Pyrolyse bei relativ niedrigen Temperaturen. Dadurch ist es möglich, Silaethen und seine einfach substituierten Derivate in der Gasphase zu erzeugen und in einer Matrix zu isolieren. Die Silaethene lassen sich anhand ihrer spezifischen spektroskopischen Daten identifizieren. Sie sind hochreaktive Teilchen, die nur in festem Argon bei 10 K stabil sind und – sobald die Matrix weich wird (35 K) – dimerisieren. In Verbindung mit der Matrixisolierung von 1,1,2-Trimethylsilaethen³⁰⁾ und 1,1-Dimethylsilaethen³¹⁾ sowie der Darstellung eines sterisch stark gehinderten und dadurch bei Raumtemperatur stabilen Silaolefins³²⁾ sind innerhalb kurzer Zeit die Beweise dafür erbracht worden, daß Verbindungen mit Si=C-Doppelbindungen sehr wohl existieren können. Sie sind thermodynamisch stabil. Der Grund, warum sich Sila-aromaten^{1a)} wie auch Silaolefine so lange dem direkten Nachweis entzogen haben, liegt in der hohen, durch die polare Doppelbindung verursachten Reaktivität dieser Spezies.

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

Experimenteller Teil

Allylsilane und Silacyclobutane als Silaethen-Vorläufer

Allyldichlormethylsilan (**3**) wurde durch thermische HCl-Eliminierung⁵⁾ zwischen Allylchlorid und Dichlormethylsilan mit 25% Ausbeute gewonnen. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 117°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.79$ (s, 3H, CH_3), 2.05 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Allyl-H), 4.87–5.15 (m, 2H), 5.43–5.95 (m, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.32$ (CH_3), 28.74 (Allyl-C), 117.60, 129.55. – IR (Film): 3090, 2980 (st, C–H), 1635 (st, C=C), 1438 (s, SiCH_3), 1420 (m, CH_2), 1262 (sst, SiCH_3), 550 (st, Si–Cl), 470 (m, Si–Cl) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 156$ (9.3%, M^+), 154 (13.4), 115 (89.6), 113 (100), 62 (18.6).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Si}$ (155.1) Ber. 153.9772 Gef. 153.9783 (MS)

Allylmethylsilan (**4**): Zu einer Suspension von 7.5 g (0.20 mol) LiAlH_4 in 100 ml Dibutylether wurde unter Eiskühlung die Lösung von 58.16 g (0.375 mol) **3** in 37 ml Dibutylether getropft, und

zwar so langsam, daß die Temp. nicht über 5°C stieg. Nach 5 h Rühren bei 0°C und 12 h Nachreaktionszeit bei Raumtemp. konnte das Allylmethylsilan aus der Reaktionsmischung herausdestilliert werden. Hierbei wurde der Kolben bis auf 120°C erhitzt und die Vorlage auf -50°C gekühlt. Anschließende fraktionierte Destillation lieferte 21.64 g (67%) des Allylmethylsilans. Farblose, stark flüchtige Flüssigkeit, Sdp. 48°C. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.16 (t, J = 4 Hz, 3H, CH₃), 1.46 - 1.96 (m, 2H, Allyl-H), 3.75 (sext, J = 4 Hz, 2H, SiH₂), 4.63 - 5.1 (m, 2H), 5.33 - 6.23 (m, 1H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -8.93 (CH₃), 18.05 (Allyl-C), 113.69, 134.52. - IR (Film): 3080, 2970 (m, C-H), 2140 (st, Si-H), 1630 (st, C=C), 1418 (m, CH), 1250 (st, SiCH₃), 818 (st, SiCH₃), 655 (m, Si-C) cm⁻¹. - MS (70 eV): m/e = 86 (23.7%, M⁺), 71 (22), 58 (100), 45 (40), 44 (25), 43 (42).

C₄H₁₀Si (86.2) Ber. C 55.72 H 11.69 Gef. C 55.89 H 11.80

Pyrolyse von 3

a) *Vakuumpyrolyse*: Im Vorratsgefäß der Pyrolyseapparatur befanden sich 2.15 g 3 bei -10°C. Der Druck betrug 0.01 Torr, die Reaktionstemp. 860°C. Die Umsetzung dauerte 8 h und lieferte 1.1 g Pyrolysat, das in CDCl₃ gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Im Pyrolyserohr setzte sich direkt hinter der heißen Zone ein gelblicher Belag ab, der sich in keinem Lösungsmittel löste. Das Pyrolysat enthielt etwas MeSiCl₃ sowie Ausgangssubstanz.

b) *Normaldruckpyrolyse*: Diese erfolgte in einer Durchflußpyrolyse-Apparatur, wobei die beiden Kühlfallen auf -78 bzw. -196°C gekühlt wurden. Bei einer Reaktionstemp. von 700°C und einer Kontaktzeit von etwa 10 s wurden 10 ml 3 pyrolysiert. Die in der Kühlfalle bei -196°C kondensierten Produkte verdampften beim Auftauen und wurden zur NMR-spektroskopischen Analyse durch Tetrachlormethan geleitet. Es handelte sich um Propen und Ethen. In der -78°C-Kühlfalle befanden sich die schwerer flüchtigen Produkte, deren Trennung durch fraktionierte Destillation jedoch nicht gelang. Hierbei gab es keinen konstanten Siedepunkt, alle Substanzen gingen zusammen über und konnten daher nur als Gemisch NMR-spektroskopisch analysiert werden. Es enthielt CH₃SiCl₃, CH₃SiHCl₂, (CH₃)₂SiCl₂, Dichlorethenylmethylsilan und Benzol.

c) *Abfangversuch mit Benzaldehyd*: In die Pyrolyseapparatur wurden 0.2 ml einer Mischung von 1.55 g (10 mmol) 3 und 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd getropft. Die Reaktionstemp. betrug 725°C und die Kontaktzeit etwa 10 s. Nach Auftauen des Pyrolyсата wurde dieses in CCl₄ gelöst und NMR-spektroskopisch analysiert. Neben CH₃SiCl₃, (CH₃)₂SiCl₂, CH₃SiHCl₂ konnten auch Toluol sowie sehr wenig Styrol nachgewiesen werden.

Pyrolyse von 4

a) *Vakuumpyrolyse*: 1.69 g 4 wurden bei 760°C Ofentemp. und einem Druck von 20 Torr pyrolysiert, wobei das Vorratsgefäß auf -30°C gekühlt werden mußte, um ein zu schnelles Verdampfen der Substanz zu vermeiden. Das in einer Kühlfalle bei -196°C aufgefangene Pyrolysat verdampfte beim Auftauen teilweise. Die gasförmigen Verbindungen wurden durch CCl₄ geleitet und NMR-spektroskopisch als Propen, Ethen und Dimethylsilan identifiziert. Im Rückstand verblieben Benzol, Toluol sowie eine nicht näher identifizierte Substanz mit einem breiten NMR-Signal bei δ = 0.3, das vermutlich von einem Polymeren herrührte.

b) *Normaldruckpyrolyse*: Die Umsetzung erfolgte vollkommen analog der Normaldruckpyrolyse von 3, Reaktionstemp. 625°C. Außer Propen konnte kein Reaktionsprodukt identifiziert werden.

c) *Abfangversuche*: Der Versuch wurde auf die gleiche Weise durchgeführt wie die entsprechende Reaktion beim Allyldichlormethylsilan. Zum Abfangen diente eine Lösung von 1.0 g (11.7 mmol) 4 und 1.05 g (6.15 mmol) Benzophenon in 2 ml C₆D₆ bzw. eine Mischung von 0.86 g (10 mmol) 4 und 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd. Von den beiden Lösungen genügten zur Pyrolyse

jeweils 0.2 ml, die bei verschiedenen Ofentemperaturen in die heiße Zone getropft wurden. Als optimale Reaktionstemp. erwies sich 725 °C. Nach dem Auftauen erfolgte eine NMR-spektroskopische Analyse der Produktmischung. Hierbei konnte neben Diphenylmethan auch etwas Diphenylethen, beim Abfangen mit Benzaldehyd Toluol und wenig Styrol nachgewiesen werden.

Blitzpyrolyse/Matrixisolierung^{1a)} von Allylsilanen und Silacyclobutanen: Die Vorläufer **4**, **5** und **6** wurden aus einem Gasvorratskolben über ein regelbares Nadelventil durch das heiße Pyrolyserohr geschickt. Gleichzeitig wurde über einen getrennten Einlaß am Kryostaten ein großer Überschuß an Argon über ein Nadelventil zudosiert. Beide Gasströme wurden auf den 10 K kalten Matrixträger (KBr, CsI) kondensiert und IR-spektroskopisch untersucht (Tab. 2).

Tab. 2. Pyrolyse der Edukte **4**, **5** und **6**

Edukt	Pyrolysebedingungen	Bemerkungen
4	950 °C, leeres Quarzrohr	Kein Umsatz
4	750 °C, mit Quarzwolle gepacktes Quarzrohr	Vollständiger Umsatz; Methan, Acetylen, Propen, Ethen
5	900 °C, leeres Quarzrohr	Kein Umsatz
5	1000 °C, leeres Quarzrohr	Sehr geringer Umsatz; sehr wenig Ethen und 1c
6	900 °C, leeres Quarzrohr	Sehr geringer Umsatz; etwas Ethen
6	900 °C, mit Quarzwolle gepacktes Quarzrohr	Fast vollständiger Umsatz; Methan, Acetylen, Propen, Ethen
6	950 °C, leeres Edelstahlrohr	Weitgehender Umsatz; Propen

Diels-Alder-Addukte von Silacyclohexadienen

1,1-Dideuterio-1-sila-2,4-cyclohexadien (7b): Zu einer Suspension von 1.9 g (45.2 mmol) LiAlD₄ in 15 ml Diethylether wurde unter Eiskühlung die Lösung von 7.0 g (42.4 mmol) Dichlor-silacyclohexadien **7c**^{1a)} in 15 ml Ether gegeben und der Ansatz noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten i. Vak. in eine Kühlfalle übergeführt. Nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels konnten bei der Destillation 2.71 g (65%) **7b** isoliert werden, farblose Flüssigkeit, Sdp. 95 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.66 (s, 2H, 6-H), 5.5–6.0 (m, 3H, 2-, 4-, 5-H), 6.43–6.9 (m, 1H, 3-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 5.47 (C-6), 117.36 (C-2), 126.34 (C-4), 127.55 (C-5), 143.85 (C-3). – IR (Film): 3025, 3000 (st, C–H), 1618 (m; C=C), 1550 (sst, Si–D) cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e = 98 (100%, M⁺), 82 (18.8), 69 (41.7), 66 (37.5), 56 (27).
C₅H₆D₂Si (98.2) Ber. 98.0521 Gef. 98.0521 (MS)

1-Deuterio-1-sila-2,4-cyclohexadien (7e): Wie vorstehend mit 4.0 g (30.65 mmol) **7d**^{1a)} in 20 ml Ether und 0.84 g LiAlD₄ in 20 ml Ether. Nach der Destillation konnten 2.0 g (67%) **7e** isoliert werden, farblose Flüssigkeit, Sdp. 94 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.54–1.74 (m, 2H, 6-H), 4.02 (t, J = 5 Hz, 1H, SiH), 5.58–5.94 (m, 3H, 2-, 4-, 5-H), 6.5–6.82 (m, 1H, 3-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 5.57 (C-6), 117.46 (C-2), 126.43 (C-4), 127.56 (C-5), 143.9 (C-3). – IR (Film): 3000 (st, C–H), 2120 (sst, Si–H), 1615 (m, C=C), 1532 (st, Si–D) cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e = 97 (100%, M⁺), 82 (16.6), 68 (33.3), 55 (20.8), 53 (20.8).

C₅H₇DSi (97.2) Ber. 97.0458 Gef. 97.0456 (MS)

1-Methyl-1-sila-2,4-cyclohexadien (7f): Die Lösung von 2.94 g (22.6 mmol) **7d**^{1a)} in 10 ml Diethylether wurde bei –30 °C zu 17.5 ml einer 2 M etherischen Methylmagnesiumbromid-Lösung getropft und der Ansatz unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt. Nach 12 h Nachreaktionszeit zog man alle flüchtigen Komponenten bei 0.2 Torr in eine Kühlfalle. Nach Abziehen des Ethers bei

etwa 80 Torr konnte der Silacyclus durch Umkondensation gereinigt werden. Es wurden 1.14 g (46%) **7f** isoliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 20°C/5 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.22$ (d, $J = 4$ Hz, 3 H, CH_3), 1.22 – 1.88 (m, 2 H, 6-H), 4.00 – 4.32 (m, 1 H, SiH), 5.68 – 6.00 (m, 3 H, 2-, 4-, 5-H), 6.52 – 6.84 (m, 1 H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -4.12$ (CH_3), 10.29 (C-6), 122.66 (C-2), 126.16 (C-4), 127.90 (C-5), 142.37 (C-3). – IR (Film): 3020 (m, C – H), 2998, 2960 (m, CH_3), 2120 (st, Si – H), 1618, 1540 (s, C = C), 1245 (m, SiCH_3) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 110$ (63.6%, M^+), 95 (100), 66 (36.3), 43 (45.4).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Si}$ (110.2) Ber. 110.0552 Gef. 110.0542 (MS)

2,2-Dichlor-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**8**): 2.5 g (15.15 mmol) **7c** wurden mit 2.2 g (15.5 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 10 ml Toluol 6 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen. Bei der Kugelrohrdestillation des Rückstandes konnten 2.68 g (58%) des Addukts **8** isoliert werden. Viskoses Öl, Sdp. 130°C/ 10^{-2} Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.00$ (d, $J = 4$ Hz, 2 H, 3-H), 3.4 – 4.2 (m + s, 3 H, CH_3 , 1-, 4-H), 6.06 – 6.48 (m, 2 H, 7-, 8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.00$ (C-8), 37.12 (C-1), 38.31 (C-4), 51.81, 51.93 (CH_3), 128.72 (C-8), 131.78 (C-7), 136.46 (C-5), 139.32 (C-6), 165.26 (CO). – IR (Film): 3002 (s, CH), 2958 (m, CH_3), 1740, 1730, 1718 (sst, C=O), 1635, 1600 (m, C=C), 1438, 1350 (st, CH), 1274, 1265, 1240 (sst, C – O), 562 (sst, Si – Cl) cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 306$ (3.9%, M^+), 304 (4.9), 250 (57.8), 194 (4.9), 164 (81.4), 135 (29.4), 112 (100), 59 (31.3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Si}$ (307.2) Ber. C 43.00 H 3.93 Gef. C 43.53 H 3.83

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 5,6-Bis(trifluormethyl)-2X,2X'-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diene 9a – f: Das entsprechende Silacyclohexadien **7** wurde in einem ausgeheizten und mit Argon gespülten 50-ml-Edelstahlautoklaven bei -78°C vorgelegt und darauf ein Überschuß Perfluor-2-butin kondensiert. Nach Verschließen des Autoklaven und mehrstündigem Erhitzen im Ölbad konnte die Reaktionsmischung nach Abkühlen in einen Destillationskolben übergeführt werden. Anschließend zog man die flüchtigen Komponenten bei ca. 10 Torr ab und destillierte den Rückstand oder reinigte ihn durch Umkondensation. Die Addukte fielen dabei als farblose Flüssigkeiten an. Darstellungsbedingungen und spektroskopische Eigenschaften der Addukte s. Tab. 3.

Tab. 3. Bedingungen für die Addition von Perfluor-2-butin an die Silacyclohexadiene **7a – f**

Addukt	Silacyclohexadien [g]	Perfluorbutin [g]	Reakt.-temp. [$^\circ\text{C}$]	Reakt.-zeit [h]	Ausb. [%]	Sdp. [$^\circ\text{C}$ /Torr]
9a	5.2 (53.9 mmol)	16.2	90	5	52.5	90/100
9b	2.6 (20.5 mmol)	5.7	90	5	51	90/100
9c	10.0 (60.6 mmol)	15	90	4.5	71	75/5
9d	3.0 (23 mmol)	5.5	100	5	61.5	75/18
9e	2.0 (20.6 mmol)	4.4	90	5	50	90/100
9f	3.8 (35 mmol)	3.8	90	5	59	85/40

Tab. 4. ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **9a** – **f** [δ , CDCl₃]

	1-H	4-H	7-, 8-H	2-H	3-H	X'
9a	3.9 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H)	4.08 – 4.30 (m, 1 H)	5.90 – 6.33 (m, 2H)	3.51 (d, <i>J</i> = 4 Hz, 2H)	0.8 (q, <i>J</i> = 4 Hz, 2H)	–
9b	3.92 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H)	4.08 – 4.32 (m, 1 H)	5.88 – 6.28 (m, 2H)	–	0.82 (d, <i>J</i> = 4 Hz, 2H)	–
9c	3.92 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H)	4.22 – 4.44 (m, 1 H)	6.01 – 6.6 (m, 2H)	–	1.01 (q, <i>J</i> = 3 Hz, 2H)	–
9d	3.97 (d, <i>J</i> = 5 Hz, 1 H)	4.08 – 4.30 (m, 1 H)	6.02 – 6.46 (m, 2H)	4.72 (s, 1 H)	0.5 – 1.26 (m, 2H)	–
9e	3.92 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H)	4.1 – 4.34 (m, 1 H)	5.9 – 6.34 (m, 2H)	3.34 – 3.62 (m, 1 H)	0.8 (t, <i>J</i> = 4 Hz, 2H)	–
9f	3.58 – 3.88 (m, 2H, + 2-H)	4.04 – 4.28 (m, 1 H)	5.88 – 6.4 (m, 2H)	3.58 – 3.88 (m, 2H, + 1-H)	0.24 – 0.96 (m, 2H)	0.2 (d, <i>J</i> = 4 Hz, 3H)

Tab. 5. ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen **9a** – **f** [δ , CDCl₃]^{a)}

	C-1	C-4	C-8	C-7	C-3	CF ₃ (q)	X'
9a	29.23	35.19	129.85	130.38	6.94	121.82 (<i>J</i> = 274 Hz)	–
9b	29.26	35.18	129.85	130.42	6.85	121.69 (<i>J</i> = 274 Hz)	–
9c	35.85	37.55	128.90	130.93	14.17	121.79 (<i>J</i> = 280 Hz)	–
9d	33.54	35.23	128.16	130.20	12.10	121.10 (<i>J</i> = 277 Hz)	–
9e	29.21	35.08	129.85	130.37	6.90	121.89 (<i>J</i> = 274 Hz)	–
9f	31.98	34.9	128.74	129.22	9.86	121.40 (<i>J</i> = 274 Hz)	– 5.42

^{a)} Die Signale der Kohlenstoffatome C-5 und C-6 sind durch Fernkopplung mit der CF₃-Gruppe aufgespalten und wegen ihrer geringen Intensität nicht zuzuordnen.

Tab. 6. IR-Absorptionen der Verbindungen **9a** – **f** [Film, cm⁻¹]

	Si – H	Si – D	C = C	C – F
9a	2160 (st)	–	1655 (m), 1605 (m)	1292, 1260, 1190, 1145 (sst)
9b	–	1585, 1565 (st)	1655 (m), 1605 (m)	1292, 1260, 1190, 1145 (sst)
9c	–	–	1660 (m), 1610 (m)	1290, 1255, 1190, 1145 (sst)
9d	2190 (st)	–	1657 (m), 1608 (m)	1290, 1257, 1188, 1150 (sst)
9e	2165 (st)	1575 (st)	1655 (m), 1605 (m)	1292, 1260, 1190, 1145 (sst)
9f	2145 (st)	–	1655 (m), 1605 (m)	1295, 1262, 1190, 1135 (sst)

Tab. 7. Massenspektren der Verbindungen **9a** – **f** (70 eV)

	<i>m/e</i>
9a	258 (24.8%, M ⁺), 214 (13), 195 (100), 177 (22.8), 145 (77.1), 44 (22.8)
9b	260 (8.2%, M ⁺), 214 (1.3), 195 (100), 178 (6.8), 145 (27.4)
9c	326 (2.1%, M ⁺), 257 (21), 214 (52.1), 195 (100), 164 (29.4), 112 (43)
9d	214 (12.7%), 195 (100), 176 (3.6), 145 (50.9), 78 (14.5)
9e	259 (1%, M ⁺), 214 (2.9), 195 (100), 176 (1.8), 145 (17.6), 45 (10.8)
9f	272 (1%, M ⁺), 214 (1), 195 (100), 177 (7.3), 145 (16.6), 58 (36.4)

Tab. 8. Summenformeln und Molmassen der Verbindungen **9a–f**. Bei **9e, d** und **f** wurde der Molekülpeak wegen zu geringer Intensität nicht hochaufgelöst

	Summenformel	Molmasse	M ⁺ (hochaufgelöst)	Analyse	
				C	H
9a	C ₉ H ₈ F ₆ Si	258.2	Ber. 258.0299 Gef. 258.0292	–	
9b	C ₉ H ₆ D ₂ F ₆ Si	260.2	Ber. 260.0425 Gef. 260.0425	–	
9c	C ₉ H ₆ Cl ₂ F ₆ Si	327.1	Ber. 325.9520 Gef. 325.9515	Ber. 33.04	1.84
9d	C ₉ H ₇ ClF ₆ Si	292.7	–	Ber. 36.93	2.39
9e	C ₉ H ₇ DF ₆ Si	259.2	–	Ber. 41.69	2.72
9f	C ₁₀ H ₁₀ F ₆ Si	272.3	–	Ber. 44.11	3.7
				Gef. 44.34	3.64

Pyrolyse von Addukt 8

a) *Vakuumpyrolyse*: Wie bei der Vakuumpyrolyse der Allylsilane beschrieben: Temperatur 650 °C, Druck 0.01 Torr. Der Substanzvorrat wurde auf 120 °C erwärmt, um das Addukt zu verdampfen. NMR-Analyse des Kühlfalleninhalts ergab, daß Phthalsäure-dimethylester sowie Phthalsäureanhydrid entstanden waren.

b) *Normaldruckpyrolyse*: Die Lösung von 0.52 g (1.7 mmol) **8** in 1 ml C₆D₆ wurde in die 400 °C heiße Zone der Pyrolyseapparatur getropft. Im Produktgemisch konnten wieder die Phthalsäure-derivate identifiziert werden.

c) *Abfangversuch mit Benzaldehyd*: Analog der Normaldruckpyrolyse mit 1.0 g (3.25 mmol) **8** und 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd, gelöst in 2 ml Benzol. Das Pyrolysat enthielt Phthalsäure-dimethylester, Phthalsäureanhydrid sowie etwas Styrol.

Reaktionen der Perfluorbutin-Addukte 9

Vorbemerkung: Die bei den in diesem Abschnitt geschilderten Reaktionen entstehenden Pyrolysate konnten im allgemeinen destillativ nicht getrennt werden. Die Ausbeuteberechnung erfolgte daher NMR-spektroskopisch. Zur spektroskopischen Vermessung bisher nicht bekannter Verbindungen wurde das Reaktionsgemisch gaschromatographisch aufgetrennt.

Pyrolyse ohne Abfangreagenzien: Die Pyrolysen liefen ab, wie schon mehrfach an anderer Stelle beschrieben. In Tab. 9 ist jeweils angegeben, ob es sich um eine Normaldruckpyrolyse (N, Substrat in C₆D₁₂ gelöst) oder Vakuumpyrolyse (V) handelte.

Tab. 9. Pyrolyse der Silabicyclooctadiene **9** (N = Normaldruckpyrolyse, V = Vakuumpyrolyse)

	Pyrolyse-art	Menge [mg]	Menge C ₆ D ₁₂ [mg]	Temp. [°C]	Druck [Torr]	Ausb. Aromat [%]	Ausb. Dimeres [%]
9a	V	679	–	525	0.05	84.9 (isol.)	–
9a	N	134	517	350	760	64.8 (NMR)	13a , 20 (NMR)
9b	N	130	500	350	760	nicht best.	13b , nicht best.
9c	V	654	–	650	0.2	79 (isol.)	13c , 36 (isol.)
9d	V	500	–	550	0.2	65 (NMR)	–
9f	N	272	500	400	760	39.4 (NMR)	13f , 27.5 (NMR)

Pyrolyse mit Abfangreagenzien

a) **9a mit Benzophenon:** Die Lösung von 1.3 g (5.0 mmol) **9a** und 1.0 g (5.8 mmol) Benzophenon in 10 ml Benzol wurde bei 400 °C in die Durchfluß-Pyrolyseapparatur getropft. Nach Auftauen der Kühlfalle und Abziehen leichter flüchtiger Komponenten konnten bei der Kugelrohrdestillation des Rückstandes 354 mg (37%) 1,1-Diphenylethen (**15**) isoliert werden. Unter den flüchtigen Komponenten befand sich Hexafluor-*o*-xylol **12**, dessen Ausbeute nicht bestimmt wurde, sowie „Prosiloxan“²².

b) **9a mit Hexamethylcyclotrisiloxan:** Eine Lösung von 129 mg (0.50 mmol) **9a** und 333 mg (1.5 mmol) (Me₂SiO)₃ in 0.5 ml C₆D₆ wurde in die 400 °C heiße Zone der Normdruck-Pyrolyseapparatur getropft. Im Pyrolysat konnten NMR-spektroskopisch 39.6 mg (37%) **12** sowie 26.2 mg (20%) **17**¹⁶ festgestellt werden. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile wurde **17** gaschromatographisch von überschüssigem (Me₂SiO)₃ getrennt.

c) **9a mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:** Man tropfte in die Pyrolyseapparatur eine Mischung von 135 mg (0.52 mmol) **9a** und 130 mg (1.58 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Reaktionstemp. 400 °C. Im Pyrolysat konnten NMR-spektroskopisch 68.1 mg (61%) **12** sowie 29.8 mg (46%) **19a** festgestellt werden. Nach Abziehen von flüchtigeren Komponenten bei ≈80 Torr mußte der Rückstand zur Charakterisierung des Addukts gaschromatographisch getrennt werden (4-m-Polypropylenglycol-Säule, 60 °C).

d) **9f mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:** Wie vorstehend mit 173 mg (0.63 mmol) **9f** und 165 mg (2.0 mmol) Dimethylbutadien. Reaktionstemp. 430 °C. Ausb. (NMR): 61 mg (45%) **12**, 14 mg (16%) **19f**.

2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-trioxa-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (17): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 20 °C/2 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃ als Standard): δ = 0.74–1.06 (3 s, SiCH₃, t, CH₂, 20H), 3.52 (t, *J* = 4 Hz, 2H, SiH). – ¹³C-NMR (CDCl₃ als Standard): δ = 0.0, 0.56, 2.01, 5.03 (SiCH₃, CH₂). – IR (CCl₄): 2980 (m, CH₃), 2135 (st, Si–H), 1400 (s, SiCH₃), 1255 (st, SiCH₃), 1080 (sst, Si–O), 965 (m, SiH₂), 910 (m, SiH) cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 265 (7.5%, M⁺ – 1), 252 (100), 251 (90.7), 235 (5), 190 (9.2), 88 (10).

C₇H₂₂O₃Si₄ (266.6) Ber. 265.0568 Gef. 265.0566 (MS; für M⁺ – H; M⁺ konnte wegen zu geringer Intensität nicht hochaufgelöst werden)

3,4-Dimethyl-1-sila-3-cyclohexen (19a): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 20 °C/10 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.78 (tt, *J*_{5,6} = 7, *J*_{1,6} = 4 Hz; 2H, 6-H), 1.33 (m; 2H, 2-H), 1.62–1.7 (m, 6H, CH₃), 2.06 (t, *J*_{5,6} = 7 Hz, 2H, 5-H), 3.62 (q, *J*_{1,6} = 4 Hz, 2H, 1-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 3.63 (C-6), 13.14 (C-2), 20.81, 22.36 (CH₃), 29.63 (C-5), 124.74 (C-4), 129.94 (C-3). – IR (Film): 2990, 2930, 2910, 2860 (sst, C–H), 2140 (sst, Si–H), 1650 (s, C=C), 1445 (st, CH), 1408 (m, CH), 945 (m, SiH₂), 870 (m, SiH) cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 126 (66.6%, M⁺), 111 (73.3), 97 (86.6), 83 (100).

C₇H₁₄Si (126.3) Ber. 126.0865 Gef. 126.0890 (MS)

1,3,4-Trimethyl-1-sila-3-cyclohexen (19f): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 20 °C/5 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 (d, *J* = 4 Hz, 3H, SiCH₃), 0.28–1.08 (m, 2H, 6-H), 1.11–1.37 (m, 2H, 2-H), 1.63 (s, 6H, CH₃), 2.01 (t, *J* = 5.75 Hz, 2H, 5-H), 3.51–3.89 (m, 1H, 1-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –5.05 (SiCH₃), 7.90 (C-6), 17.66 (C-2), 20.76, 22.8 (CH₃), 29.69 (C-5), 124.74 (C-4), 129.33 (C-3). – IR (CCl₄): 2920 (st, C–H), 2110 (st, Si–H), 1440, 1405 (s, SiCH₃), 1248 (m, SiCH₃) cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 140 (44.4%, M⁺), 125 (55.5), 111 (41.6), 97 (100), 59 (83.3).

C₈H₁₆Si (140.3) Ber. 140.1021 Gef. 140.1020 (MS)

Matrixisolierung von Silaethenen

Blitzpyrolyse/Matrixisolierung^{1a)} von **9a–f**: Temperatur des Substanzvorratskolbens („Aufdampftemperatur“): **9a, b, d, e**: –40 bis –50 °C; **9c**: –20 °C; **9f**: –15 °C. – Pyrolysetemperatur: 600–750 °C. Die Pyrolysen ergaben in allen Fällen nahezu quantitativ (nach IR) Hexafluor-*o*-xylol **12** und die entsprechenden Silaethene **1a–f**. – Belichtung: Hg-Niederdruck-Spirallampe (Firma Gränzel) durch Vycor-Filter. – *Auftau-Experimente* (**1a, b** → **13a, b**): Mehrstündiges Tempern der Argon-Matrix bei 34–37 K ergab eine starke Abnahme der IR-Banden von **1a** bzw. **b** und eine Zunahme der Banden der entsprechenden Dimeren [**13a**: 2160–2140 (m), 961 (st), 899 (st); **13b**: 1677 (m), 1654 (m), 786 (st), 689 (st)]. – Die spektroskopischen Daten der Silaethene **1a–f** sind in Abb. 3 schematisch zusammengefaßt.

- 1) ^{1a)} 7. Mittelteil.: G. Maier, G. Mihm, R. O. W. Baumgärtner und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **117**, 2337 (1984), vorstehend. – ^{1b)} Vorläufige Kurzmittteilung: G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer, Angew. Chem. **93**, 615 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 597 (1981). – ^{1c)} Siehe auch Lit. ²⁵⁾.
- 2) Zusammenfassungen: ^{2a)} P. Jutzi, Angew. Chem. **87**, 269 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 232 (1975). – ^{2b)} L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin und V. M. Vdovin, Acc. Chem. Res. **8**, 18 (1975). – ^{2c)} L. E. Gusel'nikov und N. S. Nametkin, Chem. Rev. **79**, 529 (1979). – ^{2d)} T. J. Barton, Pure Appl. Chem. **52**, 615 (1980). – ^{2f)} H. F. Schaefer, Acc. Chem. Res. **15**, 283 (1982).
- 3) Theorie: ^{3a)} Literaturübersicht in Lit. ²⁾. – Neueste theoretische Arbeiten: ^{3b)} J. D. Goddard, Y. Yoshioka und H. F. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7644 (1980). – ^{3c)} M. Hanamura, S. Nagase und K. Morokuma, Tetrahedron Lett. **22**, 1813 (1981). – ^{3d)} Y. Yoshioka und H. F. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7366 (1981).
- 4) Lit. ^{1a)}, Fußnote ¹⁹⁾.
- 5) ^{5a)} A. D. Petrov, B. F. Mironov, V. A. Ponomarenko und E. A. Chernyshev, Synthesis of Organosilicon Monomers, S. 416, Heywood, London 1964. – ^{5b)} A. D. Petrov, V. F. Mironov, V. A. Ponomarenko, S. I. Sadykhzade und E. A. Chernyshev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1958**, 954 [Chem. Abstr. **53**, 1120c (1959)]. – ^{5c)} V. F. Mironov, A. D. Petrov und V. V. Pisarenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR **124**, 102 (1959) [Chem. Abstr. **53**, 10016d (1959)].
- 6) ^{6a)} H. Sakurai, A. Hosomi und M. Kumada, J. Chem. Soc. D **1970**, 767. – ^{6b)} M. Jones, S. M. Neider und G. R. Chambers, Tetrahedron Lett. **1979**, 3793.
- 7) ^{7a)} R. M. Irwin, J. M. Cooke und J. Laane, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3273 (1977). – ^{7b)} N. Auner und J. Grobe, J. Organomet. Chem. **188**, 151 (1980).
- 8) ^{8a)} J. Laane, R. M. Irwin, J. R. Ohlsen, M. M. Strub und M. A. Harthcock, 177th ACS National Meeting, Honolulu 1979, Abstracts PHYS 318. – ^{8b)} N. Auner und J. Grobe, J. Organomet. Chem. **222**, 33 (1981). – ^{8c)} L. E. Gusel'nikov, V. M. Solokova, E. A. Volnina, Z. A. Kerzina, N. S. Nametkin, N. G. Komalenkova, S. A. Bashkirova und E. A. Chernyshev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **260**, 348 (1981) [Chem. Abstr. **96**, 68080p (1982)].
- 9) A. K. Maltsev, V. N. Khabashesku und O. M. Nefedov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **247**, 383 (1979) [Chem. Abstr. **91**, 174568k (1979)].
- 10) N. Auner und J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. **459**, 15 (1979).
- 11) T. J. Barton und E. Kline, J. Organomet. Chem. **42**, C21 (1972).
- 12) G. Bertrand, G. Manuel und P. Mazerolles, Tetrahedron **34**, 1951 (1978).
- 13) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer und D. Littmann, Chem. Ber. **117**, 2369 (1984), nachstehend.
- 14) H. Gilman und D. Wittenberg, J. Org. Chem. **23**, 501 (1958).
- 15) R. Ahlrichs und R. Heinzmann, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7452 (1977).
- 16) ^{16a)} C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark und L. H. Sommer, J. Organomet. Chem. **66**, 29 (1974). – ^{16b)} R. D. Bush, C. M. Golino, G. D. Homer und L. H. Sommer, J. Organomet. Chem. **80**, 37 (1974).
- 17) C. M. Golino, R. D. Bush, P. On und L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1957 (1975).
- 18) N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, R. L. Ushakova und V. M. Vdovin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1971**, 1840 [Chem. Abstr. **75**, 140063x (1971)]; Dokl. Akad. Nauk SSSR **201**, 1365 (1971) [Chem. Abstr. **77**, 19718b (1972)].
- 19) G. Fritz und E. Matern, Z. Anorg. Allg. Chem. **426**, 28 (1976).
- 20) R. T. Conlin und P. P. Gaspar, J. Am. Chem. Soc. **98**, 868 (1976).

- 21) Die Reaktion **9f** → **12** + **13f** ist unabhängig auch von *Barton* mit dem gleichen Ergebnis untersucht worden: *T. J. Barton, S. A. Burns* und *G. T. Burns*, *Organometallics* **1**, 210 (1982).
- 22) *H. J. Campbell-Fergusson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2121 (1965).
- 23) ^{23a)} *B. Schlegel, S. Wolfe* und *K. Mislow*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 246. – ^{23b)} *B. Schlegel*, persönl. Mitteilung. – ^{23c)} *H. J. Köhler* und *H. Lischka*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5884 (1982).
- 24) *N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, L. E. Gusel'nikov* und *V. I. Zav'yalov*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, 584 (Russ.) [*Chem. Abstr.* **65**, 5478e (1966)]; *N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, V. M. Vdovin, P. L. Grinberg, V. I. Zav'yalov* und *V. D. Oppenheim*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **171**, 630 (1966) [*Chem. Abstr.* **66**, 46452q (1967)].
- 25) *P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier* und *G. Mihm*, *Angew. Chem.* **93**, 616 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 598 (1981).
- 26) *T. Koenig* und *W. McKenna*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1212 (1981).
- 27) ^{27a)} *H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton* und *G. T. Burns*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 429 (1980). – Bezüglich EHMO- und MINDO/3-Berechnungen der Ionisierungsenergien von Silaethen und 1,1-Dimethylsilaethen vgl. ^{27b)} *N. D. Curtis*, *J. Organomet. Chem.* **60**, 63 (1973). – ^{27c)} *M. J. S. Dewar, D. H. Lo* und *C. A. Ramsden*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1311 (1975).
- 28) *T. J. Drahnak, J. Michl* und *R. West*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5427 (1979); **103**, 1845 (1981).
- 29) *H. Kraus*, Diplomarbeit, Univ. Gießen 1983.
- 30) ^{30a)} *O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kolc, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton* und *M. L. Tumey*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7844 (1976). – ^{30b)} *M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger* und *H. Shechter*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7846 (1976).
- 31) *A. K. Maltsev, V. N. Khabashesku* und *O. M. Nefedov*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1976**, 1193 [*Chem. Abstr.* **85**, 122861g (1976)]; *A. K. Maltsev, V. N. Khabashesku* und *O. M. Nefedov*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **233**, 421 (1977) [*Chem. Abstr.* **87**, 21 793x (1977)]. *O. M. Nefedov, A. K. Maltsev, V. N. Khabashesku* und *V. A. Korolev*, *J. Organomet. Chem.* **201**, 123 (1980); *A. K. Maltsev, V. N. Khabashesku* und *O. M. Nefedov*, ebenda **226**, 11 (1982).
- 32) *A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang* und *W. Wong-Ng*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5667 (1982). *N. Wiberg* und *G. Wagner*, *Angew. Chem.* **95**, 1027 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 1005 (1983).

[313/83]