

# Hochsubstituierte 1-*tert*-Butyl-1-silacyclohexadiene

Peter Jutzi\* und Marion Meyer

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

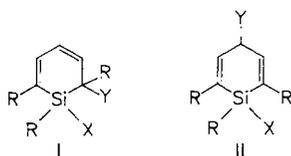
Eingegangen am 16. Februar 1988

Mit sperrigen Liganden und guten Abgangsgruppen versehene Silacyclohexadiensysteme sind für Versuche zur Darstellung von kinetisch stabilisierten Silabenzolderivaten von Interesse. Wir berichten hier über Synthesen von in 1-, 2-, 4- und 6-Stellung substituierten 1-*tert*-Butyl-1-silacyclohexadienen. Aus lithiierten Vorstufen entstehen durch Substitutionsreaktionen die Trialkylsilyl- bzw. *tert*-Butyl-substituierten Silacyclohexadiene **6**, **8**, **9**, **12**, **13**, **14** und **15**. Das Methoxysilan **1** wird mit LiAlH<sub>4</sub> in das Hydrosilan **2** übergeführt. Si-H- bzw. C-H-Spaltung mit *N*-Bromsuccinimid führt zur Bildung der in 1- und/oder 4-Stellung bromierten Silacyclohexadiene **3** und **5**. Bei einigen Substitutionsreaktionen wird eine Isomerisierung des Diensystems beobachtet. Die erstmals beschriebenen Verbindungen sind durch ihre <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren sowie durch MS-Daten charakterisiert.

Durch Einführung sperriger Liganden ist es in den letzten Jahren gelungen, hochreaktive Silicium-Element-Doppelbindungssysteme zu stabilisieren. Eine Vielzahl derartiger Verbindungen konnte so unter Normalbedingungen isoliert und auch strukturell untersucht werden<sup>1)</sup>. Auf dem Gebiet der silaaromatischen Verbindungen konnten ähnliche Erfolge bisher nicht erzielt werden. So sind Silabenzol<sup>2)</sup> und Silatoluol<sup>3)</sup> nur in einer Argon-Matrix beständig; 1,4-Di-*tert*-butyl-1-silabenzol<sup>4)</sup> und Silatoluol<sup>5)</sup> konnten durch Folgeprodukte nachgewiesen werden. Die Darstellung erfolgte durch Eliminierungsreaktionen aus einfach gebauten Silacyclohexadienen.

Übertragung des Konzepts der kinetischen Stabilisierung erfordert die Synthese von Silacyclohexadienen, die sowohl am Siliciumatom als auch in den benachbarten Kohlenstoffpositionen mit raumerfüllenden Liganden substituiert sind.

Somit kommen Silacyclohexadiensysteme des Typs **I** und **II** als Vorstufen für stabile Silabenzole in Frage.



R = sperriger Substituent

X = gute Abgangsgruppe (z. B. Halogen, Alkoxy)

Y = Halogen, Wasserstoff, Trimethylsilyl

Durch Eliminierung von Halogenwasserstoff, Metallhalogenid nach Metallierung oder Halogen-Metall-Austausch oder auch eines Silylethers sollten daraus entsprechende Silabenzolderivate zugänglich sein.

## Highly Substituted 1-*tert*-Butyl-1-silacyclohexadienes

Silacyclohexadienes with bulky ligands and good leaving groups are of interest for experiments concerning the synthesis of kinetically stabilized silabenzene derivatives. Here we describe the synthesis of 1-*tert*-butyl-1-silacyclohexadienes, which are substituted in 1-, 2-, 4-, and 6-position. From lithiated precursors, the trialkylsilyl- or *tert*-butyl-substituted silacyclohexadienes **6**, **8**, **9**, **12**, **13**, **14**, and **15** are formed by substitution reactions. The methoxysilane **1** is transferred with LiAlH<sub>4</sub> to the hydrosilane **2**. Si-H or C-H bond cleavage with *N*-bromosuccinimide results in the formation of the silacyclohexadienes **3** and **5**, brominated in 1- and/or 4-position. In some substitution reactions isomerisation of the diene system is observed. The new compounds are characterized by their <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, and <sup>29</sup>Si-NMR spectra and by their MS data.

Aufbau des Silacyclus nach Chernyshev durch Copolyolyse von Hexachlordisilan und Cyclopentadien<sup>6)</sup> und anschließende Einführung der Substituenten hat sich als eine zur Darstellung von hochsubstituierten Silacyclohexadiensystemen geeignete Methode erwiesen.

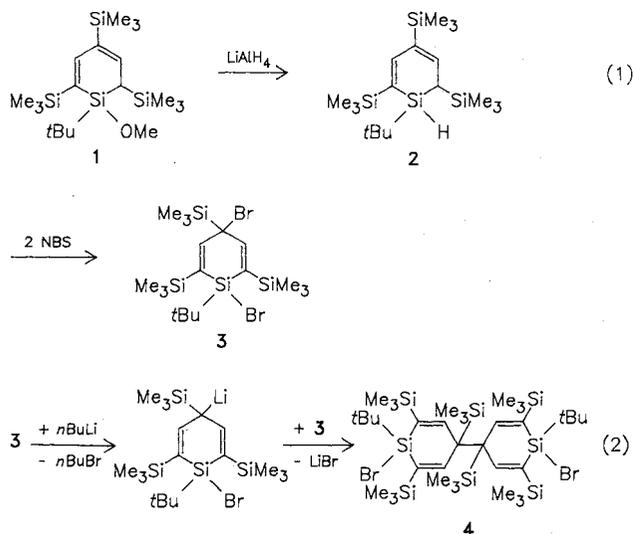
In diesem Zusammenhang berichteten wir bereits über die Synthese einiger Trimethylsilyl-substituierter 1-*tert*-Butyl-1-sila-2,4-cyclohexadiene<sup>7)</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit stellen wir nun die Darstellung weiterer Silacyclohexadiene mit raumerfüllenden Substituenten in 1-, 2- und 6-Position vor.

## Substituierte 1-*tert*-Butyl-1-silacyclohexadiene

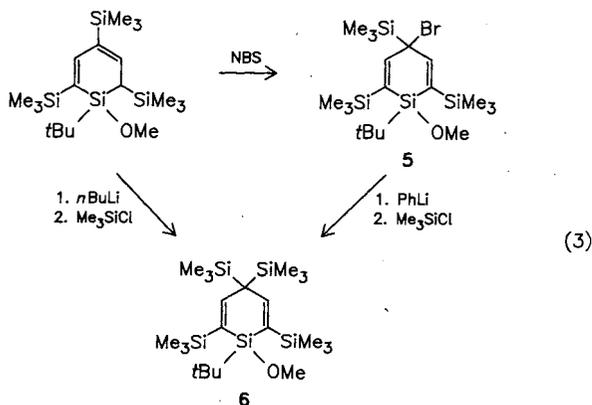
Die Reduktion des bereits beschriebenen 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadiens (**1**)<sup>7)</sup> mit LiAlH<sub>4</sub> in Di-*n*-butylether führt glatt zu 1-*tert*-Butyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (**2**). Durch Umsetzung von **2** mit zwei Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid (NBS) erhält man das 1,4-Dibromcyclohexadien **3**.

Nach Umsetzung von Verbindung **3** mit *n*-Butyllithium in Pentan bei -100°C und anschließender Aufarbeitung kann man neben Polymeren in Spuren (weniger als 3%) Verbindung **4** isolieren, deren Bildung gemäß (2) durch intermolekulare Lithiumbromid-Abspaltung zwischen **3** und der durch Halogen-Metall-Austausch aus **3** gebildeten Lithiumverbindung erklärbar ist. Verbindung **4** fällt stereochemisch einheitlich an; die Identität der Verbindung ist durch spektroskopische und elementaranalytische Daten gesichert.

Die Reaktion von **1** mit einem Äquivalent NBS führt unter Bromierung in 4-Stellung zu 4-Brom-1-*tert*-butyl-1-methoxy-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (**5**) mit nicht konjugierten Doppelbindungen. Halogen-Metall-Austausch mit Phenyllithium in Pentan bei -78°C und



anschließendes Abfangen der lithiierten Spezies mit Chlortrimethylsilan führt quantitativ zur Bildung von 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-2,4,4,6-tetrakis(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (6), das in Form schwach gelber Rhomben anfällt (Gleichung 3). Die Darstellung von 6 gelingt auch direkt durch Metallierung von 1 mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) bei 0°C und anschließende Zugabe von Chlortrimethylsilan in ca. 50proz. Ausbeute. Auch durch Variation der Versuchsbedingungen konnte kein vollständiger Umsatz des Edukts 1 erreicht werden.



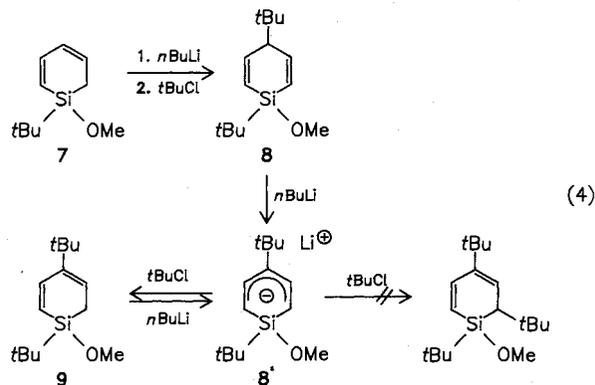
Sowohl bei der Bromierung von 1 und 2 als auch bei der Silylierung von 1 tritt eine Allylumlagerung auf, so daß die Substitution nicht in 2-, sondern in 4-Position erfolgt und somit unkonjugierte Systeme ausgebildet werden. Dieses ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die sterische Hinderung in 2-Stellung aufgrund der raumerfüllenden Substituenten am benachbarten Si-Atom größer als in 4-Stellung ist.

Neben der Einführung von Trimethylsilylgruppen war auch der Einbau anderer sperriger Liganden wie der *tert*-Butyl-, der Bis(trimethylsilyl)methyl-, der Triphenylmethyl- oder auch der *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe in 2- und 6-Position von Interesse.

Metallierung von 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-1-sila-2,4-cyclohexadien (7)<sup>7)</sup> mit *n*-Butyllithium in THF bei 0°C und anschließende Umsetzung der lithiierten Spezies mit *tert*-

Butylchlorid oder -bromid führt in ca. 30proz. Ausbeute zu der in 4-Stellung substituierten Verbindung 8 mit nicht konjugierten Doppelbindungen. 1,4-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-1-sila-2,5-cyclohexadien (8) liegt wie die entsprechende trimethylsilylsubstituierte Verbindung<sup>7)</sup> als Diastereomerenmischung (8a und 8b) mit einem Isomerenverhältnis von 3:1 vor. Zu 60% kann Edukt 7 zurückgewonnen werden. Die geringe Ausbeute an 8 ist darauf zurückzuführen, daß als Hauptreaktion bei der Umsetzung der Silacyclohexadienyl-lithium-Verbindung mit dem tertiären Alkylhalogenid nicht die Substitution, sondern die HX-Eliminierung (X = Halogen) stattfindet, so daß Edukt 7 zurückgebildet wird und Isobuten als Eliminierungsprodukt entsteht. Auch Änderung der Reaktionsbedingungen kann die Ausbeute an 8 nicht steigern.

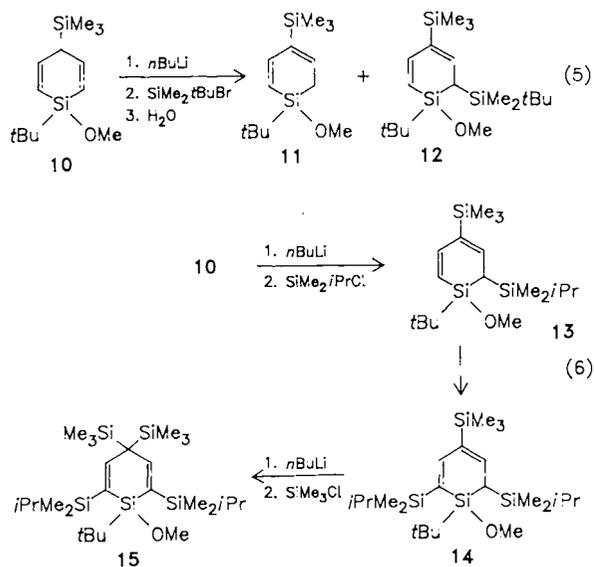
Die Einführung einer weiteren *tert*-Butylgruppe in 2-Position des Silacyclohexadiensystems ist uns nicht gelungen. Die Umsetzung von 8 mit *n*-Butyllithium und *tert*-Butylchlorid oder -bromid führt unter vollständiger Isomerisierung von 8 zu 1,4-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-1-sila-2,4-cyclohexadien (9) mit konjugierten Doppelbindungen. Die Bildung dieses stereochemisch einheitlichen Produktes ist so zu erklären, daß die metallierte Spezies 8' mit dem Alkylhalogenid ausschließlich unter Eliminierung reagiert, wobei Protonierung in 2-Position erfolgt und so zur Bildung des Isomers 9 führt.



Die sterische Hinderung durch die sperrigen Substituenten am Si-Atom, die dem Einbau einer großen Gruppe in Nachbarschaft entgegenwirken und/oder eine durch die *tert*-Butyl-Gruppe in 4-Stellung veränderte Nucleophilie des Carbanions sind Grund dafür, daß im Fall der Umsetzung von 8 nur die Eliminierungsreaktion stattfindet, während im Fall der Umsetzung von 7 zum Teil auch noch die Substitution (ca. 30%) abläuft. Da Metallierung von 9 zwangsläufig wieder zur Silacyclohexadienyllithium-Verbindung 8' führt, ist die Einführung weiterer *tert*-Butyl-Gruppen auf diese Weise nicht möglich.

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung weiterer in 1-, 2- und 6-Position hochsubstituierter Silacyclohexadiene diente 1-*tert*-Butyl-1-methoxy-4-(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (10)<sup>7)</sup>. Versuche, die Triphenylmethyl-Gruppe oder die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe durch Metallierung von 10 mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Triphenylmethylchlorid bzw. Bis(trimethylsilyl)methylchlorid einzuführen, blieben erfolglos.

Auch die Einführung einer *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe gelingt bei Verwendung des entsprechenden Silylfluorids bzw. -chlorids als Silylierungsreagenz nach Metallierung von **10** nicht. Dagegen wird bei Einsatz des Silylbromids in geringem Maß das gewünschte Substitutionsprodukt 1-*tert*-Butyl-2-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1-methoxy-4-(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (**12**) gebildet. Als Hauptprodukt nach hydrolytischer Aufarbeitung wird jedoch Verbindung **11**, das Isomere des Edukts **10**, erhalten. Aufgrund der aufwendigen Reinigung (mehrfache Destillation zur Abtrennung von **11**) und der unbefriedigenden Ausbeute (weniger als 5%) erweist sich die Synthese von **12** als im präparativen Maßstab ungeeignet.



Erfolgreich dagegen war die Darstellung mehrfach isopropyldimethylsilylsubstituierter 1-*tert*-Butyl-silacyclohexadiene. Überraschend problemlos verläuft die Umsetzung des aus **10** durch Metallierung dargestellten Silacyclohexadienyllithiums mit Chlordimethylisopropylsilan, die zur quantitativen Bildung von 1-*tert*-Butyl-2-(isopropyldimethylsilyl)-1-methoxy-4-(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (**13**) führt. Auch die Einführung einer zweiten Isopropyldimethylsilylgruppe in 6-Position zu **14** gelingt unter den beschriebenen Bedingungen in relativ hohen Ausbeuten (70%). Durch Metallierung von **14** mit *n*-Butyllithium in THF und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan kann schließlich eine zum rein trimethylsilylsubstituierten Silacyclohexadien **6** analoge Verbindung, 1-*tert*-Butyl-2,6-bis-(isopropyldimethylsilyl)-1-methoxy-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (**15**), dargestellt werden. Produkt **15** entsteht zu ca. 30%, zu 70% liegt Edukt **14** vor, das durch mehrfache Destillation abgetrennt werden kann. Auch durch Änderung der Versuchsbedingungen konnte der Produktanteil nicht erhöht werden. Verbindung **15** wird nach Kristallisation aus Pentan in Form schwach gelber Rhomben erhalten.

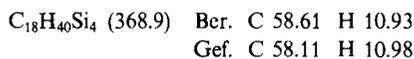
Die strukturelle Zuordnung der dargestellten Verbindungen ist anhand der NMR-Daten (Tabellen 1–3) eindeutig möglich.

Versuche zur Darstellung von Silabenzolderivaten aus den beschriebenen Silacyclohexadienen (siehe auch<sup>7)</sup>) sind in Vorbereitung.

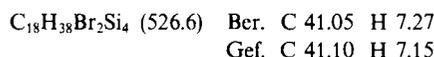
## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten, soweit nicht anders beschrieben, werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Flüssigkeiten werden durch fraktionierte Destillation über Spaltrohrkolonnen der Firma Fischer (Modelle MMS 151 und HMS 300) analysenrein erhalten. — <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: Bruker AM 300. — Massenspektren: Varian 311 A. — Elementaranalysen: Mikrolaboratorium der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. — Die Daten der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen (außer **4**) sind in den Tabellen 1–3 aufgeführt.

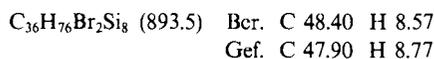
**1-*tert*-Butyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (2):** Zu einer Suspension von 8.65 g (228 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 300 ml Diethylether tropft man bei Raumtemp. die Lösung von 9.10 g (228 mmol) **1** in 70 ml Pentan. Nach ca. 12 h Rühren versetzt man mit 250 ml Di-*n*-butylether und destilliert die niedrig siedenden Lösungsmittel ab. Anschließend rührt man die Suspension noch etwa 24 h bei 80–90°C. Nach hydrolytischer Aufarbeitung (HCl-sauer) erhält man **2** durch fraktionierte Destillation. Ausb. 6.10 g (72%), Sdp. 115–117°C/0.01 Torr. — MS/EI: *m/z* (%) = 368 (12, M<sup>+</sup>), 311 (11, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).



**1,4-Dibrom-1-*tert*-butyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (3):** Eine Lösung von 19.6 g (53.2 mmol) **2** und 19.0 g (107 mmol) NBS in 200 ml CCl<sub>4</sub> wird mit einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Succinimids und Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 10.8 g (39%), Schmp. 76°C. — MS/EI: *m/z* (%) = 526 (0.5, M<sup>+</sup>), 496 (1, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 438 (6, M – SiMe<sub>3</sub>).



**1-Brom-4-[1-brom-1-*tert*-butyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien-4-yl]-1-*tert*-butyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (4):** Zu einer Lösung von 2.63 g (5.00 mmol) **3** in 50 ml Pentan tropft man bei –100°C die äquivalente Menge einer 15proz. *n*-Butyllithium/Hexan-Lösung. Man hält die tiefgrüne Lösung ca. 1 h bei –100°C, dann 5 h bei –70°C und läßt anschließend langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach Abfiltrieren des farblosen Niederschlags wird die hellgrüne Lösung eingeeengt und **4** durch Kristallisation in der Kälte als farblose Blättchen erhalten. Ausb. 93.0 mg (21%), Schmp. 146°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.01 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>); 0.29 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>); 1.29 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>); 7.70 (s, 2H, =CH). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.5 (SiMe<sub>3</sub>); 2.1 (SiMe<sub>3</sub>); 22.4 (CMe<sub>3</sub>); 29.1 (CMe<sub>3</sub>); 57.3 (C-4); 132.5 (C-2, -6); 158.8 (C-3, -5). — <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –0.7 (4-SiMe<sub>3</sub>); 0.6 (2,6-SiMe<sub>3</sub>); 10.7 (Ring-Si). — MS/EI: *m/z* (%) = 893 (0.2, M<sup>+</sup>), 447 (7, M<sup>+</sup>/2), 390 (14, M<sup>+</sup>/2 – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).



**4-Brom-1-*tert*-butyl-1-methoxy-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (5):** 9.60 g (24.1 mmol) **1** und 4.27 g (24.1 mmol) NBS in 100 ml CCl<sub>4</sub> werden nach Zugabe einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid 1 h unter Belichten mit einer 500-W-Lampe unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung erfolgt in Analogie zu **3**. Nach mehr-

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)

	2	3	5	6	8a	8b	9	11	12	13	14	15
Si-H	3.82 (d,1H) $^4J_{1,5}1.44$											
2-H					5.90 (dd,2H) $^3J_{2,3}15.2$ $^4J_{2,4}2.0$	5.88 (dd,2H) $^3J_{2,3}15.1$ $^4J_{2,4}1.8$	5.96 (d,1H) $^3J_{2,3}14.9$	5.94 (d,1H) $^3J_{2,3}14.3$	5.88 (d,1H) $^3J_{2,3}14.2$	5.86 (d,1H) $^3J_{2,3}14.3$		
3-H	7.16 (d,1H) $^4J_{3,5}0.7$	7.04 (s,2H)	7.12 (s,2H)	7.20 (s,2H)	7.06 (dd,2H) $^3J_{3,4}3.5$	7.04 (dd,2H) $^3J_{3,4}3.5$	7.16 (dd,1H) $^4J_{3,X}2.0$	7.10 (dd,1H) $^4J_{3,X}0.9$	6.92 (dd,1H) $^4J_{3,5}1.1$	6.96 (dd,1H) $^4J_{3,5}1.1$	7.13 (d,1H) $^4J_{3,5}1.2$	7.22 (s,2H)
4-H					2.74 (tt,1H)	2.68 (tt,1H)						
5-H	6.32 (ddd,1H) $^3J_{5,6}7.7$	s,3-H	s,3-H	s,3-H	s,3-H	s,3-H	5.88 (ABX,1H) $^3J_{A,X}4.3$ $^3J_{B,X}6.6$	6.37 (ABX,1H) $^3J_{A,X}4.1$ $^3J_{B,X}6.3$	6.32 (dd,1H) $^3J_{5,6}7.1$	6.23 (dd,1H) $^3J_{5,6}6.9$	6.31 (dd,1H) $^3J_{5,6}7.5$	s,3-H
6-H	1.34 (d,1H)				s,2-H	1.53	1.64 (ABX,1H) $^2J_{A,B}18.8$ 1.42 (ABC,1H)	1.64 (ABX,1H) $^2J_{A,B}18.9$ 1.51 (ABC,1H)	1.64 (d,1H)	1.63 (d,1H)	1.64 (d,1H)	
OMe			3.32 (s,3H)	3.21 (s,3H)	3.22 (s,3H)	3.37 (s,3H)	3.34 (s,3H)	3.34 (s,3H)	3.54 (s,3H)	3.53 (s,3H)	3.55 (s,3H)	3.23 (s,3H)
$^t\text{Bu}$	0.84 (s,9H)	0.99 (s,9H)	0.92 (s,9H)	0.93 (s,9H)	0.91 (s,9H)	0.87 (s,9H)	0.90 (s,9H)	0.90 (s,9H)	0.82 (s,9H)	0.83 (s,9H)	0.88 (s,9H)	0.93 (s,9H)
$\text{SiMe}_3$	0.10 (s,9H) 0.04 (s,9H) -0.04 (s,9H)	0.20 (s,9H) 0.17 (s,9H)	0.19 (s,9H) 0.18 (s,9H)	0.14 (s,9H) 0.09 (s,9H) 0.06 (s,9H)				0.06 (s,9H)	0.05 (s,9H)	0.02 (s,9H)	0.01 (s,9H)	0.07 (s,9H) 0.10 (s,9H)
$\text{C}_4\text{-}^t\text{Bu}$					1.04 (s,9H)	1.01 (s,9H)	1.04 (s,9H)		0.89 (s,9H) 0.02 (s,6H)	0.93 (m,7H) -0.01 (s,3H) -0.05 (s,3H)	0.94 (m,7H) 0.92 (m,7H) 0.07 (s,3H) 0.01 (s,3H) -0.03 (s,3H) -0.07 (s,3H)	0.96 (m,14H) 0.17 (s,6H) 0.04 (s,6H)

fachem Waschen mit Pentan erhält man farblose Nadeln. Ausb. 5.60 g (48%), Schmp. 90°C. — MS/EI:  $m/z$  (%) = 478 (1,  $\text{M}^+$ ), 421 (10,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 325 (7,  $\text{M} - \text{Me}_3\text{SiBr}$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{BrOSi}_4$  (477.8) Ber. C 47.76 H 8.65  
Gef. C 48.22 H 8.70

*1-tert-Butyl-1-methoxy-2,4,4,6-tetrakis(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (6)*

a) Zu einer Suspension von 4.78 g (10.0 mmol) **5** in 20 ml Pentan tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  die äquivalente Menge einer 0.9 M Phenyllithium/Diethylether-Lösung. Die tiefrote Lösung wird 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  gehalten. Nach Zugabe von 1.08 g (10.0 mmol) Chlortrimethylsilan läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Nach hydrolytischer Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der bräunliche Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 4.20 g (89%), Schmp. 195°C.

b) Zu 9.97 g (25.0 mmol) **1** in 50 ml THF tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  die äquivalente Menge einer 15proz. *n*-Butyllithium/Hexan-Lösung.

Nach 5 h setzt man 2.72 g (25.0 mmol) Chlortrimethylsilan zu und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Nach hydrolytischer Aufarbeitung erhält man **6** durch fraktionierte Destillation (Siedebereich 125–135°C/0.01 Torr) als gelben Kristallbrei, der aus Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 4.71 g (40%), Schmp. 195°C. — MS/EI:  $m/z$  (%) = 471 (0.2,  $\text{M}^+$ ), 414 (100,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 310 (55,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ , —  $\text{MeOSiMe}_3$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{OSi}$  (471.1) Ber. C 56.09 H 10.70  
Gef. C 56.10 H 10.81

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 8, 9, 11–15:* Zu einer Lösung des jeweiligen Silacyclohexadiens in THF (100 mmol in ca. 200 ml) tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  die äquivalente Menge einer 15proz. *n*-Butyllithium/Hexan-Lösung. Nach 6–7 h versetzt man mit einer äquimolaren Menge des entsprechenden Alkyl- bzw. Silylhalogenids und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Nach hydrolytischer Aufarbeitung werden die Produkte durch fraktionierte Destillation, im Fall von **15** durch Kristallisation, gewonnen.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte)

	2	3	5	6	8a	8b	9	11	12	13	14	15
C-2	129.4	138.5	141.9	131.8	123.3	123.0	119.8	121.1	118.6	118.5	132.5	130.1
C-3	153.4	158.2	159.7	160.8	152.4	152.8	147.6	147.9	147.2	147.3	156.1	161.5
C-4	135.6	58.8	58.8	47.8	50.8	52.4	144.1	137.3	133.	133.9	135.5	48.7
C-5	141.0	s.C-3	s.C-3	s.C-3	s.C-3	s.C-3	121.7	137.6	141.5	141.4	143.2	s.C-3
C-6	16.2	s.C-2	s.C-2	s.C-2	s.C-2	s.C-2	9.7	18.5	12.2	19.0	18.0	s.C-2
OMe			51.2	51.2	52.9	52.6	51.2	52.0	51.6	52.1	52.4	51.2
SiCMe <sub>3</sub>	18.6	21.0	18.3	18.9	17.3	17.3	17.3	17.3	20.9	20.7	21.5	19.3
SiCMe <sub>3</sub>	26.9	27.3	27.5	28.9	26.3	26.3	25.9	25.8	24.8	24.7	26.4	29.0
SiMe <sub>3</sub>	0.03 -1.5 -1.6	1.2 -3.3	3.1 0.5	1.1 -0.1 -0.8				-1.7	-1.8	-1.6	-1.7	-0.2 -0.6
C4-CMe <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiCMe <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiCHMe <sub>2</sub>					28.4	28.4	29.4		18.4	13.6	18.7 13.8	14.2
C4-CMe <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiCMe <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiCHMe <sub>2</sub>					35.3	35.3	35.4		27.5	17.77 17.81	17.9 13.5	18.0 18.1
Me <sub>2</sub> SiCMe <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> SiCHMe <sub>2</sub>									-3.8 -5.3	-5.1 -5.5	-3.1 -3.7 -4.7 -5.1	-2.4 -3.8

Tab. 3.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte)

	2	3	5	6	8a	8b	9	11	12	13	14	15
Ring-Si	-21.3	9.1	7.7	8.9	-15.9	-15.1	0.2	-0.9	5.2	6.0	6.4	-9.9
SiMe <sub>3</sub>	-4.3 -4.4 1.6	-1.3 -2.7	-4.4 -9.2	-4.6 1.0 1.7				-3.7	-3.9	-3.9	-4.3	1.0 1.3
<sup>t</sup> BuSiMe <sub>2</sub> <sup>i</sup> PrSiMe <sub>2</sub>									9.3	7.2	-0.4 5.4	0.1

1,4-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-1-sila-2,5-cyclohexadien (**8a**, **8b**): 9.12 g (50.0 mmol) **7**; 4.60 g (50.0 mmol) *tert*-Butylchlorid. Ausb. 3.22 g (27%) (ca. 75% **8a** und 25% **8b**), Sdp. 105–107°C/1 Torr. – MS/EI:  $m/z$  (%) = 238 (3,  $\text{M}^+$ ), 181 (65,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 125 (100,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ , –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (238.45) Ber. C 70.52 H 10.99  
Gef. C 69.98 H 10.30

1,4-Di-*tert*-butyl-1-methoxy-1-sila-2,4-cyclohexadien (**9**): 5.96 g (25 mmol) **8**; 2.30 g (25 mmol) *tert*-Butylchlorid. Ausb. 4.77 g (80%), Sdp. 106–107°C/1 Torr. – MS/EI:  $m/z$  (%) = 238 (4,  $\text{M}^+$ ), 181 (100,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 125 (56,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ , –  $\text{C}_4\text{H}_8$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{OSi}$  (238.45) Ber. C 70.52 H 10.99  
Gef. C 70.13 H 11.17

1-*tert*-Butyl-1-methoxy-4-(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (**11**) und 1-*tert*-Butyl-2-(*tert*-butyldimethylsilyl)-1-methoxy-4-(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (**12**): 4.58 g (18.0 mmol) **10**; 3.52 g (18.0 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylbromid. Ausb. 3.67 g (80%) **11**, 0.27 g (4%) **12**.

**11**: Sdp. 64–66°C/0.01 Torr. – MS/EI:  $m/z$  (%) = 254 (13,  $\text{M}^+$ ), 197 (100,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$  (254.5) Ber. C 61.35 H 10.30  
Gef. C 61.65 H 10.86

**12**: Sdp. 95–97°C/0.01 Torr. – MS/EI:  $m/z$  (%) = 368 (1,  $\text{M}^+$ ), 311 (82,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{OSi}_3$  (368.8) Ber. C 61.88 H 10.93  
Gef. C 61.31 H 10.77

1-*tert*-Butyl-2-(isopropyldimethylsilyl)-1-methoxy-4-(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (**13**): 17.9 g (70.0 mmol) **10**; 9.57 g (70.0 mmol) Chlorisopropyldimethylsilan. Ausb. 21.1 g (85%), Sdp. 77–78°C/10<sup>-3</sup> Torr. – MS/EI:  $m/z$  (%) = 354 (7,  $\text{M}^+$ ), 311 (25,  $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$ ), 297 (30,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{OSi}_3$  (354.8) Ber. C 60.94 H 10.80  
Gef. C 61.00 H 10.52

1-*tert*-Butyl-2,6-bis(isopropyldimethylsilyl)-1-methoxy-4-(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien (**14**): 14.8 g (41.6 mmol) **13**; 5.69 g (41.6 mmol) Chlorisopropyldimethylsilan. Ausb. 11.7 g (62%), Sdp. 115–116°C/10<sup>-3</sup> Torr. – MS/EI:  $m/z$  (%) = 454 (4,  $\text{M}^+$ ), 411 (8,  $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 397 (100,  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{OSi}_4$  (454.9) Ber. C 60.72 H 11.08  
Gef. C 60.59 H 11.77

1-*tert*-Butyl-2,6-bis(isopropyldimethylsilyl)-1-methoxy-4,4-bis-(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien (**15**): 9.64 g (21.2 mmol) **14**; 2.30 g (21.2 mmol) Chlortrimethylsilan. Ausb. 1.22 g (11%), Schmp.

99°C. — MS/EI:  $m/z$  (%) = 527 (0.2 M<sup>+</sup>), 469 (100, M — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 365 (5, M — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, — MeOSiMe<sub>3</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>58</sub>OSi<sub>5</sub> (527.7) Ber. C 59.24 H 11.09  
Gef. C 58.81 H 11.13

CAS-Registry-Nummern

1: 90827-12-6 / 2: 114394-81-9 / 3: 114394-82-0 / 4: 114394-83-1 /  
5: 114422-43-4 / 6: 114394-84-2 / 7: 90827-06-8 / 8a: 114422-44-5 /  
8b: 114394-85-3 / 9: 114394-86-4 / 10: 90827-09-1 / 11: 114394-  
87-5 / 12: 114394-88-6 / 13: 114394-89-7 / 14: 114394-90-0 / 15:  
114394-91-1

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419. — <sup>1b)</sup> G. Müller, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **34** (1986) 778.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **92** (1980) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 52. — <sup>2b)</sup> B. Solouki,

P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* **92** (1980) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 51. — <sup>2c)</sup> G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **115** (1982) 801. — <sup>2d)</sup> G. Maier, G. Mihm, R. O. W. Baumgärtner, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 237.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> C. L. Kreil, O. L. Chapmann, G. T. Burns, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 841. — <sup>3b)</sup> H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 429.

<sup>4)</sup> G. Märkl, P. Hofmeister, *Angew. Chem.* **91** (1979) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 789.

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> T. J. Barton, D. S. Banasiak, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5199. — <sup>5b)</sup> T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5246. — <sup>5c)</sup> T. J. Barton, M. Vuper, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6788.

<sup>6)</sup> E. A. Chernyshev, N. G. Komalekova, S. A. Bashkirova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim.* **205** (1977) 868.

<sup>7)</sup> P. Jutzi, C. Otto, T. Wippermann, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1885.

[34/88]