

Journal of Organometallic Chemistry, 188 (1980) 25–52
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SILAETHENE

I. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON MONOSILACYCLOBUTANEN

N. AUNER und J. GROBE *

Eduard Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstrasse 4, D-6100 Darmstadt (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. September 1979)

Summary

Monosilacyclobutanes of the type $RR'Si\overline{CH_2CH_2CH_2}$ are prepared by ring closure reactions of 3-halopropylhalosilanes and by substitution of SiCl containing silacyclobutane rings with organometallic reagents (RMgX, LiR, NaCp). Under optimal experimental conditions yields between 50 and 95% can be obtained by both procedures. Characterization of the compounds is accomplished by analytical (C, H, N) and NMR, IR and mass spectroscopic investigations.

Zusammenfassung

Die Darstellung von Monosilacyclobutanen des Typs $RR'Si\overline{CH_2CH_2CH_2}$ gelingt durch Ringschlussreaktion aus 3-Halopropyl-halogensilanen sowie durch Substitution mit metallorganischen Reagenzien (RMgX, LiR, NaCp) an geeigneten SiCl-haltigen Silacyclobutanringen. Durch Optimierung der experimentellen Bedingungen werden nach beiden Verfahren Ausbeuten zwischen 50 und 95% erzielt. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt durch analytische (C, H, N) und spektroskopische (NMR, IR, Massen-Spektrum) Untersuchungen.

Einleitung

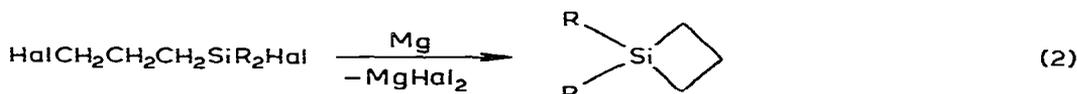
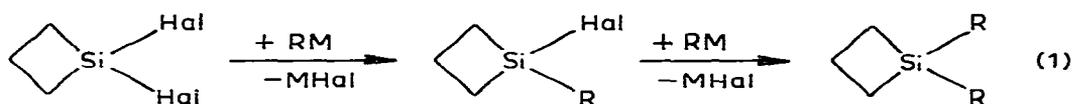
Sila- und Disilacyclobutansysteme finden in zahlreichen Arbeiten vornehmlich aus zwei Gründen grosses Interesse: 1. Silacyclobutane zeigen trotz ihrer mit Cyclobutanen vergleichbaren Ringspannung [1,2] eine höhere Reaktivität und sind sehr leicht spaltbare Substanzen. Durch gezielte Ringspaltung wird eine grosse Anzahl interessanter Verbindungen zugänglich. 2. Für die Untersuchung instabiler Verbindungen des Siliciums sind Sila- bzw. Disilacyclobutane

geeignete Ausgangssubstanzen, da aus ihnen durch Pyrolyse [3,4] oder Photo-lyse [5–7] Silaethene mit $\text{Si}=\text{C}(p-p)\pi$ -Bindung erzeugt werden können.

Die intermediäre Bildung von Silaethenen wird bei den bisherigen Unter-suchungen in der Regel durch Abfangreaktionen indirekt nachgewiesen. Unsere Bemühungen in diesem Bereich konzentrierten sich in den vergangenen Jahren auf die direkte spektroskopische Charakterisierung und die Stabilisierung von $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ durch Koordination an Übergangsmetallzentren. Die in diesem Zusam-menhang durchgeführten Untersuchungen erfolgten auf einer breiten experi-mentellen Basis, um den Einfluss von Substituenten auf die Reaktivität der Silacyclobutane und auf die Stabilität der aus ihnen erzeugten Silaethene zu studieren. In der ersten Mitteilung dieser Reihe berichten wir über die Synthese von Derivaten des Monosilacyclobutans. In die zusammenfassende Beschrei-bung unserer Erfahrungen wurden auch Verbindungen mit aufgenommen, die in der Literatur beschrieben, aber spektroskopisch noch nicht vollständig charakterisiert sind.

Darstellung der Silacyclobutane

Monosilacyclobutane des Typs $\text{R}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ lassen sich nach zwei Verfahren darstellen: Zum einen durch Substitution von Halogen durch geeignete Reste R gemäss Gl. 1, zum anderen durch Ringschlussreaktionen nach Gl. 2 aus 3-Halopropylhalogensilanen.



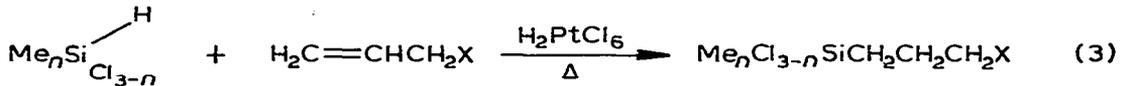
Für die Gewinnung von Derivaten mit organischen Resten R am Silicium verdient das Verfahren nach Gl. 1 den Vorzug, da bei dem zweiten Syntheseweg vor allem bei Verwendung sperriger Substituenten Probleme bei der Ring-schlussreaktion auftreten [8]. Ausserdem ergeben sich Schwierigkeiten bei der Synthese der Halopropyl-halogensilane durch den in Konkurrenz zur Addition beobachteten Halogen/Wasserstoff-Austausch [9–11].

1. Darstellung der Silacyclobutane $\text{Me}_n\text{Cl}_{2-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ($n = 0-2$)

Die Derivate $\text{Me}_n\text{Cl}_{2-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ sind als Schlüsselverbindungen für die Synthese weiterer Derivate und/oder für den Übergang in die 1,3-Disilacyclo-butanreihe von Bedeutung. Die Literaturmethoden waren daher unter dem Aspekt der Synthese grösserer Substanzmengen zu optimieren.

1.1. Ringschlussreaktionen mit γ -Halopropylchlorsilanen. γ -Halopropylchlor-silane lassen sich nach Literaturangaben [9,12] generell gemäss Gl. 3 darstellen und durch Umsetzung mit Magnesium nach Gl. 4 in 25–84%iger Ausbeute in.

die entsprechenden Monosilacyclobutane überführen [13].



Die Variation des Verfahrens betrifft folgende Parameter:

1. Verwendung von γ -Brompropyl-chlorsilanen anstelle von γ -Chlorpropylchlorsilanen [9,14,15],
2. Aktivierung der Oberfläche des eingesetzten Magnesiums (a) durch mechanische Erzeugung frischer oder grosser Oberflächen (Mg-Puder) [9,16–18], (b) durch chemische Behandlung mit Iod [15] oder 1,3-Dibromethan [19],
3. Verwendung verschiedener Lösungsmittel (THF oder Diethylether) [9,20],
4. Lösungsmittelmenge und Ausnutzung des Verdünnungsprinzips [19].

Allen Arbeiten gemeinsam ist die Durchführung der Reaktion in kleinen Ansätzen (maximal 0.25 Mol γ -Halopropyl-chlorsilan). Auf Grund der eigenen Untersuchungen lassen sich bei 3-molaren Ansätzen Ausbeuten bis zu 80% an Silacyclobutan erzielen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Verwendung von γ -Chlorpropyl-chlorsilanen,
2. Verwendung von Magnesium-Puder,
3. Aktivierung des Magnesiums und Starten der Grignardreaktion mit 1,3-Dibromethan oder Methyljodid,
4. Durchführung der Cyclisierung in relativ geringen Mengen Diethylether als Lösungsmittel (ca. 2 l für 3 Mol Silan),
5. Eintropfen des Gemisches Silan/Ether in eine Suspension von Magnesium in wenig Ether bei der Siedetemperatur (35°C) des Lösungsmittels in relativ kurzer Zeit (ca. 6 h),
6. Weiteres Rühren der Reaktionsmischung unter Rückfluss über 24 h und Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile (Silacyclobutan und Ether) vom Magnesiumsalz (keine Hydrolyse!).

Die Synthese der γ -Halopropyl-chlorsilane $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ erfolgt nach der durch Gl. 3 beschriebenen katalytischen Addition von Methylchlorsilanen $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiH}$ an Allylhalogenide. Auf eine detaillierte Beschreibung wird hier verzichtet; die Ergebnisse werden tabellarisch zusammengefasst (s. Tab. 11). Die spektroskopischen Daten ($^1\text{H-NMR}$ und IR) sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

Verbindungen der Reihe $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ sind durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Typs $\text{A}_2\text{B}_2\text{M}_2$ charakterisiert. Die Signale der Brompropylgruppe sind gegenüber denen der Chlorpropylsilane zu höherem Feld verschoben. Der Grund dafür liegt in der geringeren Elektronegativität des Broms. Die Hochfeldverschiebung fällt für die unmittelbar benachbarten γ -Methylenprotonen besonders gross aus. Die Resonanzen der α - und β -Methylengruppe erscheinen als komplexe Multipletts, während für die γ - CH_2 -Gruppe generell ein Triplett beobachtet wird, das auf die Kopplung mit den benachbarten β - CH_2 -Protonen zurückgeht.

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN DER γ -HALOPROPYLCHLORSILANE $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (X = Cl, Br; n = 0–3) ^a

Verbindung	$\delta(\text{H})$ [ppm]				J_γ (Hz)
	Me	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	$\gamma\text{-CH}_2$	
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	—	1.36 (M)	1.88 (M)	3.36 (3)	6.0
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	—	1.14 (M)	1.74 (M)	2.96 (3)	6.1
$\text{MeSiCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	0.65 (1)	1.09 (M)	1.84 (M)	3.38 (3)	6.0
$\text{MeSiCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	0.79 (1)	1.07 (M)	1.78 (M)	3.05 (3)	6.5
$\text{Me}_2\text{SiClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	0.24 (1)	0.67 (M)	1.69 (M)	3.24 (3)	6.0
$\text{Me}_2\text{SiClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	0.25 (1)	0.65 (M)	1.71 (M)	3.06 (3)	7.0

^a Lösungsmittel: C_6D_6 (ca. 30%ige Lösung); Innerer Standard: C_6H_6 ; Angaben in (): Multiplizität des Signals; (M) = kompliziertes Multiplett.

Auch die Bedingungen und Ergebnisse der Silacyclobutansynthesen werden tabellarisch (Experimentelles, Tab. 12) zusammengefasst. Die bei der destillativen Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhaltenen Rückstände bestehen aus nicht umgesetztem γ -Halopropyl-chlorsilan und schwerflüchtigen Oligomeren. Die Charakterisierung der Silacyclobutane gelingt durch spektroskopische (¹H-NMR, IR, und Massen-Spektren) und analytische Untersuchungen (Tab. 14). Die NMR-Daten sind der Literatur [19] zu entnehmen, die IR- und Massen-Spektren-Daten werden in einer späteren Mitteilung im Zusammenhang mit der spektroskopischen Untersuchung der Pyrolyseprodukte diskutiert.

Wegen interessanter Struktur- und Substituenteneffekte werden die Protonenresonanzspektren (Tab. 3) als Beispiele für alle weiteren Derivate kurz besprochen. Allgemein lässt sich die Struktur von Silacyclobutanen durch Fig. 1 darstellen. Sie lässt erkennen, dass die chemisch äquivalenten Protonen H_A und $\text{H}_{A'}$ bzw. H_B und $\text{H}_{B'}$ magnetisch nicht äquivalent sind. Für die Protonen der drei Methylengruppen sind daraus NMR-Spektren des Typs AA'BB'MM' zu folgern, die komplizierten Kopplungsgesetzen gehorchen. Ein vergleichsweise einfaches Spektrum wird für das 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan erhalten. Neben einem Singulett für die Methylprotonen enthält das Spektrum ein Triplett bei δ_{H} 1.01 ppm für die dem Si benachbarten CH_2 -Gruppen und ein Quintett bei δ_{H} 2.13 ppm für die mittlere Methylengruppe. Beide Multipletts zeigen eine schlecht aufgelöste Feinstruktur, die auf den komplexen Charakter des Spinsystems hinweist. Im ¹H-NMR-Spektrum des 1,1-Dichlor-1-silacyclobutans erscheinen die Resonanzen aller drei CH_2 -Gruppen bei etwa 1.6 ppm als kompliziertes Multiplett. Die chemische Umgebung wird in diesem Fall durch den Einfluss der Chlorsubstituenten für alle Protonen angenähert gleich; aus dem AA'BB'MM'-Spinsystem wird dadurch ein AA'BB'CC'-Typ mit zufälliger Entartung einiger Resonanzen. Aus dem experimentellen Spektrum können daher die Kopplungskonstanten nicht direkt abgeleitet werden. Noch komplizierter werden die Spektren, wenn die Substituenten R am Silicium am Kopplungsmechanismus beteiligt sind, z.B. für R = H oder F. Die hier kurz angesprochenen Effekte gelten für alle in dieser Arbeit beschriebenen Silacyclobutane. In den meisten Fällen gelingt zwar die Zuordnung der Signale zu den verschiedenen CH_2 -Gruppen,

TABELLE 2

IR-DATEN DER γ -HALOPROPYLSILANE $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}^a$

$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	$\text{MeSiCl}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$\text{MeSiCl}_2(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	$\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	$\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$\text{Me}_2\text{SiCl}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	Zuordnung
3108 (br)	3068 s	3211 (br)		3018 (br)		2900 ss		$\nu(\text{CH}_2)$
2964 m	2908 m	2957 m	2966 m	2960 ss			2900 ss	$\nu_{\text{as}}, s(\text{CH}_3)$
1457 w	2848 w		2888 m	2777 s			1451 w	
1438 m	1437 s	1458 w	1433 m	1457 m			1432 m	$\delta(\text{CH}_2)$
1397 m	1409 w	1435 w	1401 m	1431 m			1408 m	$\delta(\text{CH}_3)$
1348 w	1389 w	1403 w		1411 m			1343 w	
1314 m	1352 m	1349 w	1339 w	1345 w			1298 m	
1269 m	1303 s	1312 m	1298 m	1309 m			1261 s	
1237 w	1243 ss	1264 s	1262 s	1256 s			1240 s	
1165 s	1156 s	1159 w	1241 s				1169 w, 1150 m	
1115 s		1112 w		1175 w, 1158 m				
1058 s	1100 m	1063 m	1098 br	1114 w			1090.	Kombi-
1036 s	1042 w	1042 m	1043 (br)	1061 m			1040 s, br	nations und
995 s	996 w	995 m		1055, 1023 m				Deformations-
				1009 w				schwingungen
997 w	996 m, 925 w	964 w		966 w			975 m, 949 w	
911 m	902 m	910 m	900 w	919 w			902 w	$\gamma, \rho(\text{CH}_3),$
860 m	857 m	862 m, 811 s	850 m	868 s, 849 s			849 s	$\rho(\text{CH}_2)$
786 m	771 s	788 ss	787 ss	805 ss, 789 s			804 s, 786 ss	
752 s		748 m	754 s	765 m				
730 m	731 m						740 s	$\nu(\text{CCl}), \nu(\text{CBr})$
707 s		680 m	694 w	703 m				
703 m	698 ss	680 m					677 m	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$
589 ss	597 ss	605 w		638 m				$\nu_s(\text{SiC}_3)$
562 ss	565 ss		564 m					
	530 m		530 s					
487 s	483 s	537 ss	459 m				477 s	$\nu(\text{SiCl})$
468 m	463 s	477 s		472 s				

^a Die Proben wurden in kapillarer Schichtdicke als Reinsubstanzen zwischen KBr-Fenstern vermessen. Intensitäten: w = schwach, m = mittelstark, s = stark, ss = sehr stark, (br) = breit.

TABELLE 3

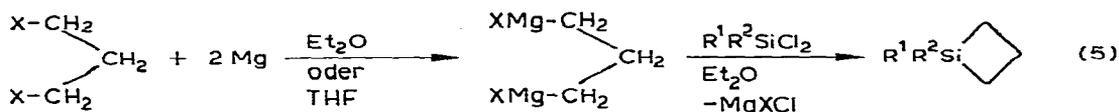
¹H-NMR-SPEKTREN DER MONOSILACYCLOBUTANE $\text{Me}_n\text{Cl}_{2-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ($n = 0-2$)^a

Verbindung	$\delta(\text{H})$ [ppm]			$J_{\alpha\beta}$ (Hz)		Bemerkungen
	Me	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	
$\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$		1.62 (M)	1.62 (M)			J nicht bestimmbar
$\text{MeClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	0.27 (1)	0.93 (M)	2.05 (5)		8.0	
$\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	0.19 (1)	1.01 (3)	2.13 (5)	8.0	8.0	

^a Lösungsmittel: C_6D_6 ; ca. 30%ige Lösungen. Innerer Standard: C_6H_6 Angabe in (): Multiplizitäten; (M) = komplexes Signal höherer Ordnung.

nicht aber die Ermittlung der Kopplungskonstanten.

1.2. Verwendung von 1,3-Di-Grignardverbindungen. Die unter 1.1 diskutierte Ringschlussreaktion setzt die Darstellung der γ -Halopropylchlorsilane voraus. Wegen des grossen Bedarfs an Silacyclobutanen für die Pyrolyseversuche wurde deshalb nach günstigeren Synthesewegen gesucht. Als besonders geeignete Alternative erschien die Eintopf-Reaktion gemäss Gl. 5:



Trotz Variation der Reaktionsbedingungen in einer Vielzahl von Experimenten blieben alle Bemühungen, die 1,3-Di-Grignard-Verbindung in guter Ausbeute darzustellen, ohne Erfolg. Dass an dieser Stelle des Syntheseweges das eigentliche Problem zu suchen ist, geht aus einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Costa und Whitesides [21] hervor, die die Grignard-Verbindung $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_3\text{MgBr}$ auf dem Umweg über die Quecksilberverbindung $\text{RHg}(\text{CH}_2)_3\text{HgR}$ darstellen und in guter Ausbeute mit Diphenyldichlorsilan zum Silacyclobutanring umsetzen konnten. Dieser Syntheseweg hat allerdings gegenüber dem zweistufigen Prozess der Bildung und der Ringschlussreaktion von γ -Halopropylchlorsilanen keinerlei Vorteile.

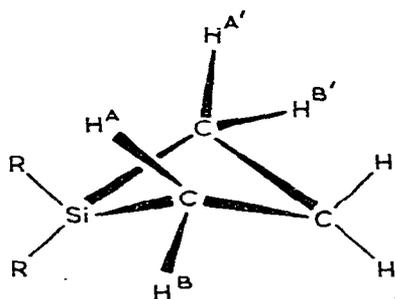
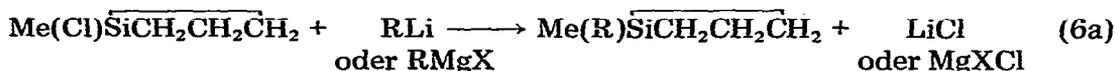


Fig. 1. Struktur von Silacyclobutanen.

2. Darstellung von Silacyclobutanen aus $\text{Cl}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ und $\text{MeCl}\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ durch Substitutionsreaktionen

Wie weiter oben erwähnt, sind die beiden chlosubstituierten Silacyclobutane $\text{Cl}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ und $\text{MeCl}\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ geeignete Ausgangsverbindungen für die Darstellung zusätzlicher Derivate. Einer Überblick über die Synthesemöglichkeiten, die diese beiden Schlüsselsubstanzen bieten, vermitteln die in den Fig. 2 und 3 wiedergegebenen Reaktionsschemata. Sie sollen gleichzeitig als Wegweiser für die im folgenden beschriebenen Substitutionsreaktionen dienen.

2.1. *Substitution von Cl durch organische Reste R.* Alkylsubstituierte Silacyclobutansysteme sind in glatter Reaktion durch Umsetzung der Chlorderivate mit Alkyl-Lithium oder Alkyl-Grignard-Verbindungen nach Gl. 6 zugänglich:



Substitutionsreaktionen von R_2SiCl_2 -Verbindungen mit organometallischen Reagentien sind durch Variation der Bedingungen nur bedingt steuerbar. Dabei spielen drei Faktoren eine besondere Rolle: (a) die Reaktionstemperatur, (b) die Vermeidung lokaler Reagenzüberschüsse durch Arbeiten in hoher Verdünnung und durch gute Durchmischung, und (c) stöchiometrische Bedingungen und langsames Eintropfen der Organometallverbindung zum Chlorsilan.

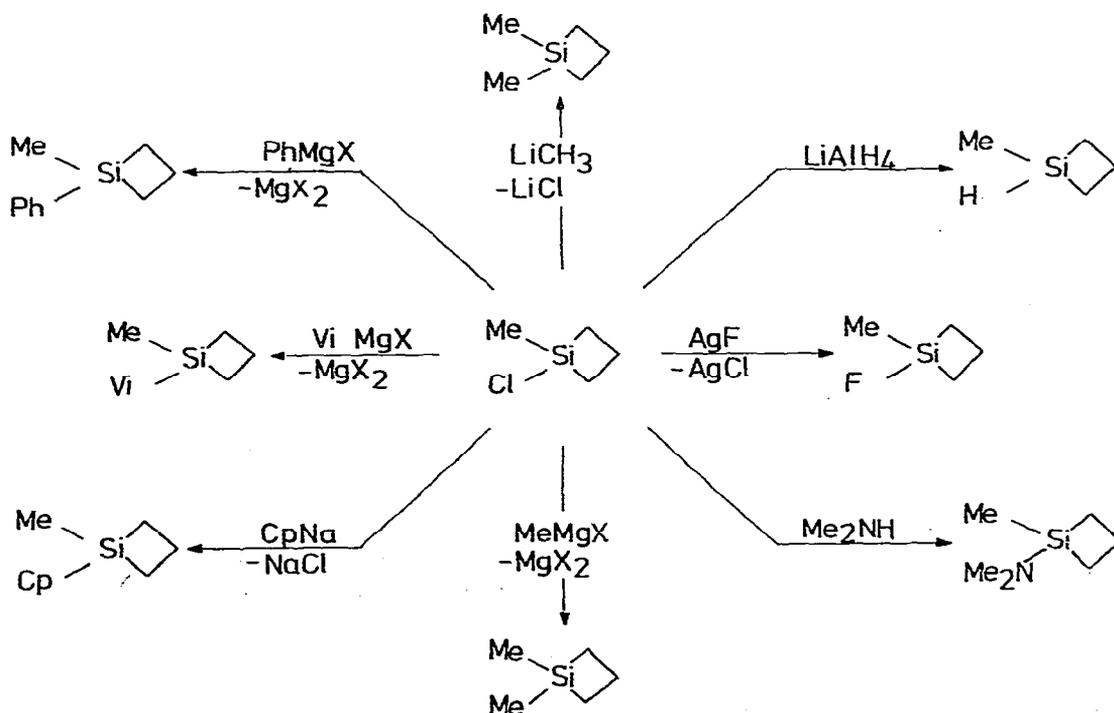


Fig. 2. Reaktionsschema: Substitutionsreaktionen des 1-Methyl-1-chlor-1-silacyclobutans.

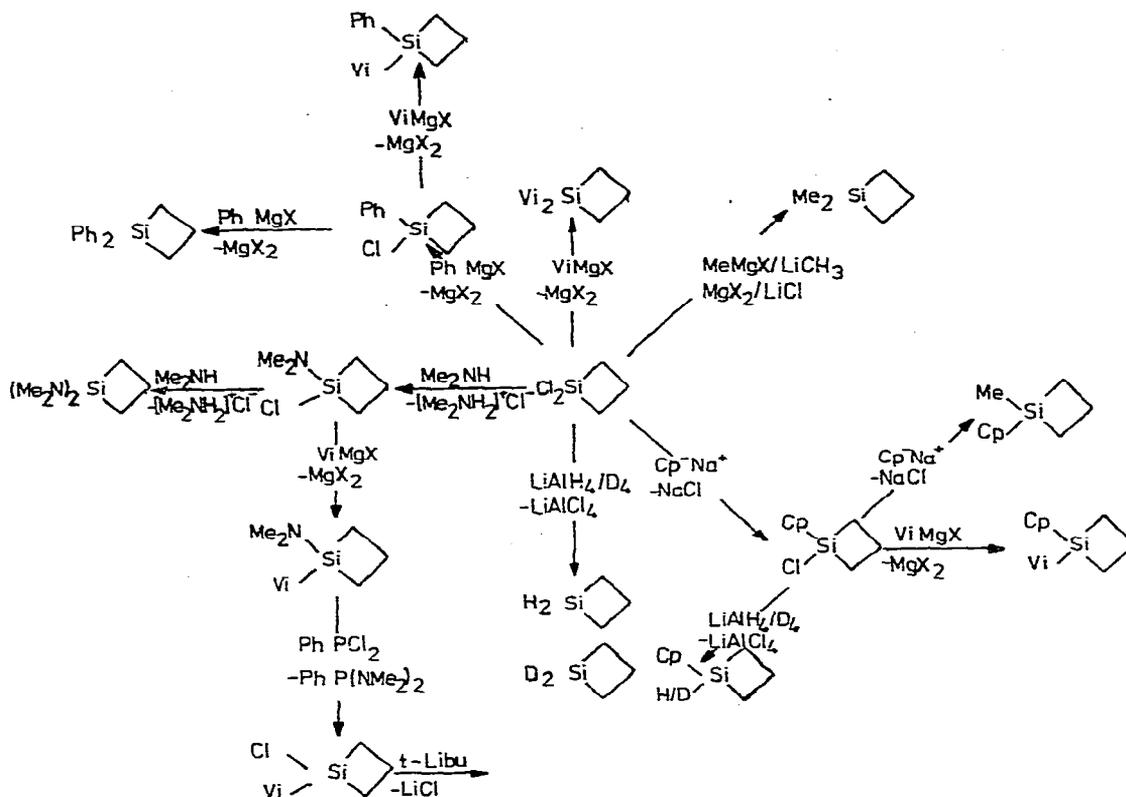


Fig. 3. Reaktionsschema: Substitutionsreaktionen des 1,1-Dichlor-1-silacyclobutans.

Unsere Erfahrungen bei der Synthese der verschiedensten Silacyclobutan-systeme führen zu folgenden allgemeinen Aussagen:

1. Methylierungsreaktionen mit LiCH₃ oder CH₃MgX (X = Cl, Br) liefern immer ein Gemisch von Substitutionsprodukten. Selbst bei Verwendung einer grossen Lösungsmittelmenge und sehr langsamem Zutropfen des Grignard-Reagenzes kann das Monosubstitutionsprodukt Me(Cl)SiCH₂CH₂CH₂ nur bis zu einem Anteil von 70% im Produktgemisch angereichert werden. Die Reaktion läuft erst bei Temperaturen oberhalb -10°C mit akzeptabler Geschwindigkeit ab und führt schon bei T > 10°C zu erheblichen Anteilen (ca. 50%) der Dimethyl-Verbindung. Die destillative Auftrennung des Gemisches aus Cl₂SiCH₂CH₂CH₂, Me(Cl)-SiCH₂CH₂CH₂ und Me₂SiCH₂CH₂CH₂ ist nur mit Hilfe einer Drehbandkolonne möglich. Die selektive Monomethylierung hat noch geringere Aussichten bei Verwendung von Methyllithium. Selbst bei -78°C bildet sich bevorzugt das Disubstitutionsprodukt. Dieses entsteht praktisch quantitativ, wenn man LiCH₃ in geringem Überschuss einsetzt. Diese hohe Ausbeute steht im Widerspruch zu Angaben in der Literatur, nach denen Silacyclobutane bei Raumtemperatur mit Organolithium-Verbindungen unter Ringspaltung reagieren [13,22]. Solche Spaltungen wurden bei unseren Untersuchungen nicht beobachtet. Auch Jutzi [23] konnte kürzlich zeigen, dass selbst sperrige Gruppen wie Mesityl und

t-Butyl in hoher Ausbeute unter Erhalt des Ringgerüsts als Substituenten am Si eingeführt werden können.

2. Die selektive Vinylierung des $\text{Cl}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ zu $\text{Vi}(\text{Cl})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ist selbst bei sehr hoher Verdünnung und niedriger Temperatur (-78°C) nicht möglich. Man erhält etwa 1/1/1-Gemische von Ausgangsverbindung, Mono- und Disubstitutionsprodukt, die sich destillativ nur unter grossem Zeitaufwand auftrennen lassen. Daher wird für die Synthese des 1-Vinyl-1-chlor-1-silacyclobutans ein Dreistufen-Prozess verwendet, der auf der selektiven Einführung und der leichten Abspaltbarkeit einer Me_2N -Gruppe basiert (s. Abschn. 2.2).

3. Phenylierungen sind präparativ gut steuerbar, so dass die selektive Einführung eines Phenylrestes bei 0°C in guter Ausbeute möglich ist. Die Zweifachsubstitution erfordert hier eine drastische Verschärfung der Reaktionsbedingungen, z.B. längeres Erhitzen der Mischung auf $35-40^\circ\text{C}$ oder Steigerung der Temperatur auf 110°C durch Ersatz des Ethers durch ein höher siedendes Lösungsmittel wie Toluol.

4. Die Umsetzung von 1,1-Dichlor-1-silacyclobutan mit Cyclopentadienyl-natrium führt bei 64°C (Sdp. des THF) praktisch ausschliesslich zum Monosubstitutionsprodukt $\text{Cp}(\text{Cl})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$. Die Einführung eines zweiten Cp-Restes gelingt nur bei Verwendung von Cyclopentadienyl-Grignard-Reagenz und bei Temperatursteigerung auf ca. 115°C durch Ersatz von THF durch Toluol.

Der Grund für die beobachteten Unterschiede bei Substitutionsreaktionen des $\text{Cl}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ liegt in der Grösse der Substituenten. Methyl- und Vinylgruppen haben einen vergleichsweise geringen Raumbedarf und sind daher nicht selektiv gegen Chlor am Si-Atom auszutauschen. Der Phenylrest ist zwar wesentlich voluminöser, wegen seiner Planarität aber sterisch noch relativ günstig. Unter Verschärfung der Reaktionsbedingungen ist deshalb die Zweitsubstitution möglich. Nach Wannagat [24] gelingt sogar die Einführung dreier Phenylgruppen in RSiCl_3 -Verbindungen, wenn die Reaktionstemperatur längere Zeit auf etwa 100°C gehalten wird. σ -Gebundene Cyclopentadienylreste sind nicht planar; ihr Platzbedarf ist folglich deutlich grösser als der planarer Phenylgruppen. Dies macht die selektive Monosubstitution bei milden Bedingungen verständlich.

Einzelheiten zur Darstellung der verschiedenen Derivate des Monosilacyclobutans sind im Exp. Teil (Tab. 13) zusammengefasst. Zur Charakterisierung der Verbindungen werden die üblichen spektroskopischen Methoden ($^1\text{H-NMR}$, IR, MS) und die Elementaranalyse (C, H) herangezogen. Diese Untersuchungen beweisen Zusammensetzung und Struktur der Derivate und garantieren die Reinheit der Produkte. Die ermittelten Daten sind in Tab. 4 ($^1\text{H-NMR}$), 5 (IR) und 6 (Massen-Spektrum) zusammengestellt. Die Ergebnisse der Verbrennungsanalysen finden sich im Exp. Teil (Tab. 14).

Die Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse konzentriert sich auf einige besondere Phänomene, die als Funktion bestimmter Substituenten beobachtet werden.

Phenylsubstituierte Silacyclobutane zeigen in CCl_4 als Lösungsmittel stark konzentrationsabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Solche Effekte sind bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel ausgiebig studiert worden und sind der diamagnetischen Anisotropie des aromatischen Systems zuzuschreiben [25,26]. Die resultierende Abschirmung kann sich auf verschiedene Protonensignale einer

TABELLE 4

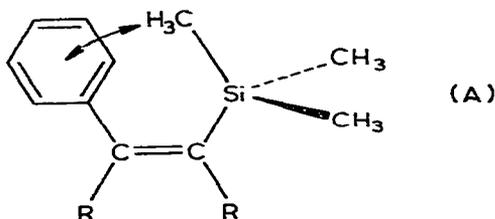
 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN ORGANOSUBSTITUIERTER SILACYCLOBUTANE R^1\text{R}^2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$

R ¹	R ²	δ_{H} (ppm)				$J_{\alpha\beta}$ (Hz)
		R ¹	R ²	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	
Me	Vi	0.33 (1)	5.93 (M)	1.04 (M)	2.05 (5)	7.8
Me	Ph	0.42 (1)	7.38 (M)	1.09 (M)	2.21 (5)	8.3
Me	Cp	0.00 (1) ^a	5.94 (M)	1.00 (3)	2.02 (5)	8.0
Vi	Vi	6.09 (M)	6.09 (M)	1.03 (3)	2.14 (5)	8.1
Ph	Ph	7.38 (M)	7.38 (M)	0.80 (3)	1.3 (M)	8.0
Ph	Cl	7.43 (M)	—	1.60 (M)	2.07 (M)	^b
Cp	Cl	5.94	—	1.46 (M)	2.21 (M)	^b
Ph	Vi	7.42 (M)	6.18 (M)	1.33 (3)	2.19 (5)	8.0
Cp	Vi	6.07 (M)	6.1 (M)	0.98 (M)	2.02 (M)	^b

^a Weiteres Me-Signal bei δ 0.34 ppm wahrscheinlich durch Wechselwirkung mit dem benachbarten Cp.

^b $J_{\alpha\beta}$ nicht zu ermitteln.

Verbindung verschieden stark auswirken. In Analogie zu diesem Lösungsmittel-einfluss des Benzols lassen sich die beobachteten Verschiebungen von Protonensignalen bei den phenylsubstituierten Silacyclobutanen durch die Wechselwirkung mit den Phenylgruppen erklären. Im Gegensatz zum Benzol sind hier prinzipiell zwei Einflüsse möglich: die inter- und die intramolekulare Wechselwirkung. Bei ausreichender Verdünnung dürfte nur die intramolekulare Abschirmung von Bedeutung sein. Fig. 4 zeigt das Protonenresonanzspektrum des 1-Methyl-1-phenyl-1-silacyclobutans in CCl_4 -Lösung. Die intramolekulare Wechselwirkung zwischen Phenyl- und Methylgruppe ist formelmässig skizziert.



Solche intramolekularen Abschirmungseffekte sind z.B. in *cis*-Olefinen des Typs A für die Hochfeldverschiebung des Signals der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe verantwortlich und erlauben eine einfache Unterscheidung von den *trans*-Verbindungen [27]. Auch bei den beiden Konfigurationsisomeren des 1,2-Dimethyl-1-silacyclobutans werden intramolekulare Abschirmungseffekte der Ringsubstituenten diskutiert [28].

Als zweites Phänomen sei hier die aus der Literatur [29] bekannte Fluktuation von Cyclopentadienylderivaten angesprochen, die in einer raschen sigmatropen 1,5-Übertragung des R_3Si -Restes besteht und mit der geringen Si—Cp-Bindungsenergie von 209.3 kJ/mol erklärt wird. Dieser Aspekt ist für das Pyrolyseverhalten von Cyclopentadienylsilacyclobutanen von Bedeutung.

Eines besonderen Hinweises bedarf schliesslich die Beobachtung, dass in den routinemässig aufgenommenen Massenspektren für Cyclopentadienyl-, Vinyl-

TABELLE 6. IR-SPEKTREN ALKYL-SUBSTITUIERTER MONOSILACYCLOBUTANE IM BEREICH VON 4000 BIS 400 cm^{-1} a

$\text{Me}(\text{Vt})\text{Si}$	$\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}$	V_2C	Ph_2Si	$\text{Ph}(\text{Vt})\text{Si}$	$\text{Me}(\text{Cp})\text{Si}$	$\text{Cp}(\text{Ct})\text{Si}$	$\text{Cp}(\text{Vt})\text{Si}$	Zuordnung
3013 w	3061 m	3049 s	3076 m	3048 s	3105 w	3005 w	3055 m	
2958 w	3022 w	2954 ss	3056 m	2970 ss	3065 w	2965 ss	2970 ss	
2918 s	2960 w	2900 w	2972 s	2924 ss	2961 s	2934 ss	2929 s	
2828 m	2872 m	2870 w	2930 s	2870 m	2921 s	2887 m	2876 m	$\nu(\text{CH})$
2970 w	2970 w		2875 w					
1576 w	1457 w	1590 m	1592 m	1588 m	1617, w	1590 w	1591 m	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1444 w	1433 w	1433 w	1488 m	1482 m	1457 w	1436 w	1457 w	$\nu(\text{C}-\text{C arom.})$
1400 m	1430 s	1401 s	1431 s	1428 s	1393 m	1389 w	1403 s	
	1409 m		1394 m	1402 s			1363 w	
	1324 w		1338 w				1337 w	$\delta(\text{CH}_2)$
1247 m	1255 s		1306 w	1253 w	1248 s	1229 w	1248 m	
	1216 w		1266 w		1204 w			
1117 m	1197 w		1182 w	1183 w	1181 w	1122 s	1176 w	
	1113 ss	1116 w	1122 s	1110 ss	1120 s	1077 s, 1057 s	1123 s	$\nu(\text{Ring})$
	1060 ss	1061 w	1114 s		1092 w	1037 m, 1021 m	1059 m	
	1024 m				1063 m			
1009 w, 997 m	996 m	1005 s	997 w	1006 s			1006 s	$\rho, \gamma(\text{CH}_2)$
956 s	921 w	954 s	928 w	958 s	970 s, 952 s		953 s	
923 m	894 w		892 w	924 w	933 w	919 w	920 w	
904 s				895 w	896 m		890 m	
877 s								
866 s	866 m	857 m	852 s	855 s	868 s	851 m	855 s	
822 s	817 s				820 w		819 w	
780 s	786 s				783 s		801 w	$\delta(\text{Ring})$
771 s						754 w	756 m	
723 s	733 ss	720 ss	737 m	738 s	738 s	737 m, 718 m	725 s	
691 m	697 ss		697 ss	698 ss		705 s	692 ss	$\nu(\text{St}-\text{C})$
689 m	673 m				686 s	681 m	662 m	
656 s			653 w					
616 w								
	493 m	540 w	540 s	557 m	506 m	574 s	530 w	$\delta(\text{Ring})$
	477 m	410 m	462 m	410 m		456 w	480 w	

a Messung in Substanz zwischen KBr-Fenstern in kapillarer Schichtdicke: Intensitäten: w = schwach, m = mittelstark, s = stark, ss = sehr stark.

TABELLE 6

MASSENSPEKTROMETRISCHE FRAGMENTIERUNG ALKYLSTSTITUIERTER MONOSILACYCLOBUTANE ^a

Verbindung	Summenformel der positiven Ionen	m/e	(sinnvolle Molekülstruktur) ⁺	rel. Intensitäten [%]
* Me(Vi)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₆ H ₁₂ Si	112	M	18.11
	C ₅ H ₉ Si	97	ViSiCH ₂ CH ₂ CH ₂	38.53
	C ₄ H ₉ Si	85	MeSiCH ₂ CH ₂ CH ₂	27.85
	C ₄ H ₈ Si	84	Me(Vi)Si=CH ₂	100
	C ₃ H ₇ Si	71	Me(Vi)SiH	39.50
	C ₃ H ₅ Si	69	ViSi=CH ₂	39.83
	C ₂ H ₅ Si	57	MeSi=CH ₂	92.05
	C ₂ H ₃ Si	55	ViSi	44.30
	*	53	*	21.10
	*	45	*	31.90
	CH ₃ Si	43	CH ₃ Si	94.50
	SiH ₄	32	SiH ₄	84.00
	C ₂ H ₄	28	H ₂ C=CH ₂	100
	* Me(Ph)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₁₀ H ₁₄ Si	162	M
C ₈ H ₁₀ Si		134	Me(Ph)Si=CH ₂	100
C ₇ H ₈ Si		120	Me(Ph)Si	18.38
C ₇ H ₇ Si		119	PhSi=CH ₂ ; [(Me(Ph)Si) - H]	75.04
C ₆ H ₅ Si		105	PhSi	67.67
*		93	*	18.58
*		91	*	16.90
*		67	*	11.20
C ₂ H ₅ Si		57	MeSi=CH ₂	8.23
C ₃ H ₇		43	CH ₂ CH ₂ CH ₃	33.42
C ₂ H ₄		28	H ₂ C=CH ₂	90.00
* Vi ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₇ H ₁₂ Si	124	M	10.29
	*	109	*	45.17
	C ₅ H ₉ Si	97	ViSiCH ₂ CH ₂ CH ₂	29.97
	C ₅ H ₈ Si	96	Vi ₂ Si=CH ₂	100
	C ₅ H ₇ Si	95	[Vi ₂ Si=CH ₂) - H]	58.38
	C ₄ H ₇ Si	83	Vi(CH ₂)Si=CH ₂	53.88
	C ₄ H ₆ Si	82	Vi ₂ Si	30.04
	C ₄ H ₅ Si	81	Rekombination	37.70
	C ₃ H ₄ Si	68	[(SiCH ₂ CH ₂ CH ₂) - 2 H]	41.85
	C ₂ H ₃ Si	55	ViSi	97.85
	C ₃ H	43	CH ₂ CH ₂ CH ₃	63.72
	SiH ₄	32	SiH ₄	32.00
	C ₂ H ₄	28	H ₂ C=CH ₂	100
C ₃ H ₆ Si	70	SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	58.32	
* Ph ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₁₅ H ₁₆ Si	224	M	14.06
	C ₁₃ H ₁₂ Si	196	Ph ₂ Si=CH ₂	100
	C ₁₂ H ₁₁ Si	183	Ph ₂ SiH	17.02
	C ₁₂ H ₉ Si	181	[(Ph ₂ Si) - H]	53.35
	C ₆ H ₅ Si	105	PhSi	63.78
	C ₄ H ₅	53	Rekombination	23.95
	* Ph(Vi)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₁₁ H ₁₄ Si	174	M
C ₁₂ H ₁₀		154	Ph ₂	29.69
C ₉ H ₁₀ Si		146	Ph(Vi)Si=CH ₂	100
C ₈ H ₇ Si		131	Ph(Vi)Si	73.78
C ₇ H ₈ Si		120	Ph(Me)Si	37.06
C ₆ H ₅ Si		105	PhSi	100
C ₅ H ₈ Si		96	[(ViSiCH ₂ CH ₂ CH ₂) - H]	61.85

TABELLE 6 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel der positiven Ionen	<i>m/e</i>	(sinnvolle Molekülstruktur) ^a	Rel. Intensitäten [%]
	C ₃ H ₅ Si	69	ViSi=CH ₂	5.80
	C ₃ H ₄ Si	68	[(ViSi=CH ₂) - H]	14.83
	C ₂ H ₃ Si	55	ViSi	52.13
	C ₃ H ₇	43	CH ₂ CH ₂ CH ₃	28.13
	SiH ₄	32	SiH ₄	19.00
	C ₂ H ₄ , Si	28	C ₂ H ₄ , Si	100
* Me(Cp)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₉ H ₁₄ Si	150	<i>M</i>	4.71
	C ₈ H ₁₁ Si	135	CpSiCH ₂ CH ₂ CH ₂	1.02
	C ₇ H ₁₀ Si	122	MeCpSi=CH ₂	12.71
	C ₆ H ₈ Si	108	MeCpSi	1.56
	C ₆ H ₇ Si	107	CpSi=CH ₂	6.76
	C ₅ H ₅ Si	93	CpSi	5.91
	C ₄ H ₉ Si	85	MeSiCH ₂ CH ₂ CH ₂	6.89
	C ₅ H ₅	65	C ₅ H ₅	100
	C ₃ H ₃	39	H ₂ C=C=CH	39.92
	C ₂ H ₄ , Si	28	H ₂ C=CH ₂ , Si	34.72
* Cp(Cl)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₈ H ₁₁ ClSi	170	<i>M</i>	22.02
	C ₇ H ₇ ClSi	142	CpClSi=CH ₂	48.99
	C ₈ H ₁₁ Si	135	CpSiCH ₂ CH ₂ CH ₂	26.32
	C ₆ H ₇ Si	107	CpSi=CH ₂	35.36
	C ₃ H ₆ ClSi	105	ClSiCH ₂ CH ₂ CH ₂	20.90
	C ₅ H ₅ Si	93	CpSi	35.97
	C ₄ H ₃ Si	79	SiC ₄ H ₃	53.25
	CH ₃ ClSi	78	ClSiCH ₃	21.92
	ClSiCH ₂	77	ClSi=CH ₂	22.03
	C ₅ H ₆	66	Cp	100
	C ₅ H ₅	65	C ₅ H ₅	32.87
	SiCl	63	SiCl	83.12
	C ₃ H ₃	39	C ₃ H ₃	72.50
	C ₂ H ₄ , Si	28	H ₂ C=CH ₂	31.08
* Cp(Vi)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	C ₁₀ H ₁₄ Si	162	<i>M</i>	9.03
	C ₈ H ₁₁ Si	135	CpSiCH ₂ CH ₂ CH ₂	13.20
	C ₈ H ₁₀ Si	134	CpViSi=CH ₂	17.20
	C ₆ H ₇ Si	107	CpSi=CH ₂	31.31
	C ₆ H ₆ Si	106	CpSi=CH	22.47
	C ₆ H ₅ Si	105	[(CpSi=CH ₂) - 2H]	91.11
	C ₅ H ₉ Si	97	ViSiCH ₂ CH ₂ CH ₂	36.31
	C ₅ H ₈ Si	96	[(ViSiCH ₂ CH ₂ CH ₂) - H]	99.71
	C ₅ H ₇ Si	95	*	34.82
	C ₅ H ₅ Si	93	CpSi	55.10
	C ₆ H ₅	77	[(C ₆ H ₆) - H]	25.90
	C ₃ H ₆ Si	70	ViSiCH ₃	36.82
	C ₃ H ₅ Si	69	ViSi=CH ₂	15.91
	C ₃ H ₄ Si	68	[(ViSi=CH ₂) - H]	22.95
	C ₅ H ₇	67	C ₅ H ₇	26.53
	C ₅ H ₆	66	C ₅ H ₆	98.03
	C ₅ H ₅	65	C ₅ H ₅	16.92
	C ₂ H ₃ Si	55	ViSi	96.12
	C ₄ H ₅	53	C ₄ H ₅	35.75
	C ₃ H ₇ , CH ₃ Si	43	CH ₂ CH ₂ CH ₃ , CH ₃ Si	61.59
	C ₃ H ₃	39	C ₃ H ₃	47.31
	C ₂ H ₄ , Si	28	H ₂ C=CH ₂	38.00

^a Die mit * gekennzeichneten Verbindungen zeigen z.T. Fragmentierungen, die sich von Folgeprodukten der Si=C-Zwischenstufe ableiten. Für Cp(Cl)SiCH₂CH₂CH₂ beziehen sich die Angaben auf das Isotop ³⁵Cl.

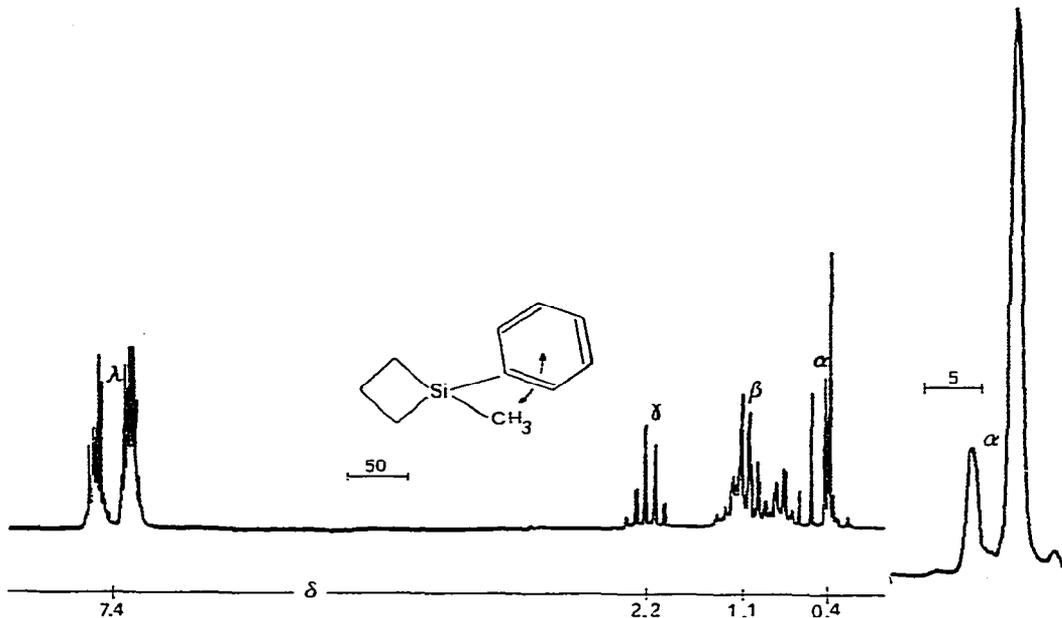


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Me}(\text{Ph})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; Einfluss der Phenylgruppe auf die SiMe -Resonanz.

und Phenylsilacyclobutane neben der üblichen Fragmentierung intramolekulare Folgereaktionen angezeigt werden, die von einer Silaethen-Zwischenstufe ausgehen. Diese Ergebnisse werden in späteren Mitteilungen behandelt.

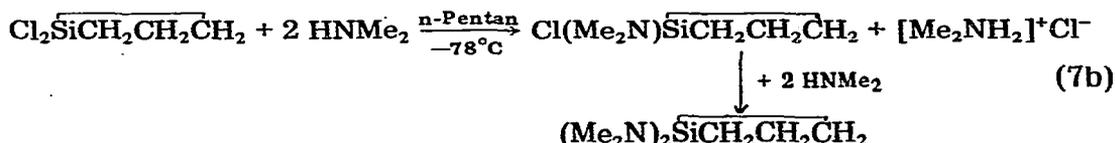
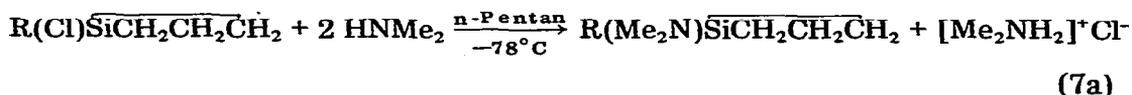
2.2. *Substitution von Cl durch Me_2N -Gruppen: Darstellung von Dimethylamino-silacyclobutanen.* Dimethylaminosilacyclobutane sind aus mehreren Gründen von Bedeutung:

1. als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Me_2N -substituierten Disilacyclobutanen (s. II. Mitteilung dieser Reihe [32]),

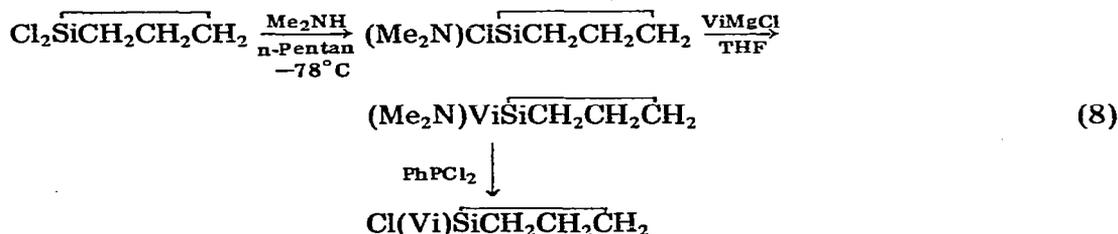
2. zur gezielten Darstellung von Monosubstitutionsprodukten des Silacyclobutans. Das Verfahren beruht auf der Möglichkeit, $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ selektiv in $(\text{Me}_2\text{N})\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ zu überführen, die Si-Cl -Bindung zu alkylieren und die Si-N -Bindung mit HX oder anderen E-X -Verbindungen zu spalten,

3. zur potentiellen Erzeugung von mesomer stabilisierten Silaethenen durch Nutzung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff für ($p-d$) π -Wechselwirkungen.

Der Ersatz eines oder beider Cl -Atome in den Silacyclobutanen $\text{R}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ bzw. $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ gelingt schon bei -78°C in glatter Reaktion gemäss Gl. 7.

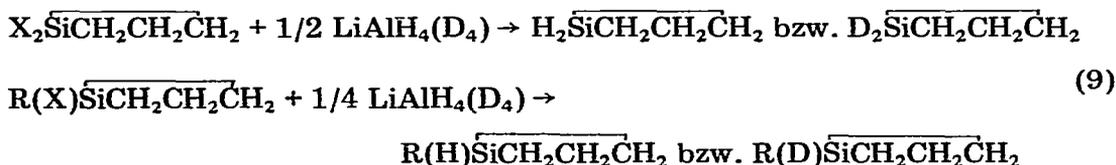


Die Wahl des Syntheseweges wird im wesentlichen durch die Umsatzmengen bestimmt. Wegen der Hydrolysenempfindlichkeit der beteiligten Verbindungen sind die Reaktionen in abgeschlossenen Systemen durchzuführen. Bei kleinen Mengen ist die Verwendung von Glasampullen mit seitlich angesetzter Fritte angezeigt; für grössere Umsetzungen hat sich die Reaktion in Schliffapparaturen unter N₂-Atmosphäre bewährt. Die auf diesen Wegen gewonnenen Dimethylamino-silacyclobutane sind hydrolyseempfindliche, farblose, z.T. hochviskose Flüssigkeiten. Einzelheiten zur Präparation sind Tab. 15 im Exp. Teil zu entnehmen. Die Charakterisierung der Verbindungen gelingt in üblicher Weise durch spektroskopische (¹H-NMR, IR, Massen-Spektren) und analytische Untersuchungen. Die Daten sind in den Tab. 7 (¹H-NMR), 8 (IR) und 9 (Massen-Spektren) zusammengestellt. In die Tabellen sind die Daten des 1-Vinyl-1-chlor-silacyclobutans mit aufgenommen, das gemäss Gl. 8 dargestellt wurde.



Die Spaltung der Si—N-Bindung ist in geringem Umfang von einer Abspaltung der Vinylgruppe begleitet. Diese Nebenreaktion dürfte sich bei Einhaltung einer Temperatur von 0°C weitgehend ausschalten lassen.

2.3. *Substitution von Cl durch H bzw. D.* Die Überführung von Si—Hal- in Si—H- bzw. Si—D-Gruppierungen gelingt durch Reduktion mit Lithiumalanat bzw. Lithiumalanat-d₄ nach Gl. 9:



Die Hydrierungsreaktionen verlaufen schon zwischen -5 und +5°C ausreichend

TABELLE 7

¹H-NMR-SPEKTREN Me₂N-SUBSTITUIERTER MONOSILACYCLOBUTANE ^a

Verbindung	δ (H) (ppm)					J _{αβ} (Hz)
	MeSi	Vi	Me ₂ N	α-CH ₂	β-CH ₂	
Me(Me ₂ N) $\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$	0.27 (1)	—	2.56 (1)	1.38 (M)	1.38 (M)	^b
Cl(Me ₂ N) $\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$	—	—	2.40 (1)	0.81 bis	1.71 (M)	^b
(Me ₂ N) ₂ $\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$	—	—	2.58 (1)	1.41 (M)	1.78 (M)	^b
Vi(Me ₂ N) $\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$	—	5.98 (M)	2.48 (1)	1.16 (3)	1.57 (M)	7.7
Vi(Cl) $\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$	—	6.02 (M)	—	1.33 (M)	2.07 (M)	8.0

^a Lösungsmittel: C₆D₆; ca. 30%ige Lösung; Innerer Standard: TMS oder C₆H₆; Angaben in (); Multiplizitäten; (M) komplexes Signal höherer Ordnung. ^b Wegen komplizierter Spinsysteme J_{αβ} nicht direkt bestimmbar.

TABELLE 8

IR-DATEN Me₂N-SUBSTITUIERTER MONOSILACYCLOBUTANE UND DES V(CI)SiCH₂CH₂CH₂^a

Me(Me ₂ N)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	Cl(Me ₂ N)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	(Me ₂ N) ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	V(Me ₂ N)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	V(CI)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂	Zuordnung
2953 m	2960 ss	2963 s	3055 m	3053 m	
2918 m	2934 ss		2964 ss	2972 ss	
	2900 ss			2940 ss	
2853 m	2878 ss	2852 s	2855 ss	2870 s	ν(CH ₂ , CH ₃)
	2854 s				
2787 m	2808 s	2782 s	2796 s		
			1693 w	1590 m	ν(C=C)
	1487 m	1485 s	1486 m	1480 w	
	1466 m	1466 s	1466 m		
	1450 m	1445 s		1446 m	
	1406 w	1403 m	1403 s	1403 s	
	1394 m	1388 s		1386 s	
1299 s	1296 ss	1296 ss, 1292 s	1289 s		δ(CH ₂ , CH ₂)
1248 s	1258 w	1210 m		1254 w	

1179 s	1174 s	1146 m	1179 s	1170 s	ν (Ring)
1118 s	1123 s	1126 s	1120 s	1120 s	$\nu_{as}(\text{NC}_2)$
	1072 m	1069 s	1072 s	1067 s	
			1023 w	1008 s	$\rho, \gamma(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
908 ss	901 ss	992 ss	991 ss	960 s	$\nu_s(\text{NC}_2)$
903 w	914 m	921 m	955 m	911 m	$\nu, \delta(\text{Ring})$
804 m	889 m	901 m	921 w	893 s	
	862 s	860 s	856 s	857 s	
781 s		817 m	811 w	820 m	$\delta(\text{CH}_3)$
772 m	717 ss	720 ss	721 ss	755 w	
		698 s	694 ss	721 ss	$\nu(\text{SIN})$
678 w	608 m	670 m		684 s	$\nu_{as}(\text{SIC})$
643 m		620 m		634 w	$\nu_s(\text{SIC})$
		600 m		590 ss	
		568 s	521 w	520 ss	$\nu(\text{SIC})$
	504 s	483 s	485 w	500 w	$\nu, \delta(\text{Ring})$
	512 s				
	435 w			460 w	

^a Bezeichnungen: w = schwach, m = mittelstark, s = stark, ss = sehr stark. Die Monosylacyclobutane wurden in Substanz auf KBr-Fenstern vermessen (Kapillare Schichtdicke).

TABELLE 9

 MASSENSPEKTROMETRISCHE FRAGMENTIERUNG Me_2N -SUBSTITUIERTER MONOSILACYCLOBUTANE UND DES $\text{Vi}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^a$

Verbindung	Summenformel der positiven Ionen	<i>m/e</i>	(sinnvolle Molekülstruktur)	Rel. Intensitäten (%)
$\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SiN}$	129	<i>M</i>	19.19
	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{SiN}$	114	$\text{Me}_2\text{NSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	5.26
	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{SiN}$	101	$\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}=\text{CH}_2$	76.84
	$\text{C}_2\text{H}_7\text{SiN}$	73	Me_2NSiH	21.58
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{SiN}$	72	Me_2NSi	41.05
	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	59	Me_3N	100
	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	45	Me_2NH	56.84
	CH_3Si	43	CH_3Si	88.42
	$\text{C}_3\text{H}_6, \text{SiN}, \text{SiCH}_2$	42	$\text{C}_3\text{H}_6, \text{SiN}, \text{SiCH}_2$	57.89
$\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NSiCl}$	149	<i>M</i>	3.91
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NSiCl}$	121	$\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}=\text{CH}_2$	6.43
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{SiCl}$	104	$\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	49.77
	CSiCl	75	CSiCl	26.79
	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	59	Me_3N	44.65
$\text{Vi}(\text{Me}_2\text{N})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SiN}$	141	<i>M</i>	14.67
	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{SiN}$	114	$\text{Me}_2\text{NSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	21.47
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SiN}$	113	$\text{Me}_2\text{N}(\text{Vi})\text{Si}=\text{CH}_2$	20.20
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SiN}$	99	$\text{Me}_2\text{N}(\text{Vi})\text{Si}$	6.85
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Si}$	96	$\text{ViSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	98.72
	$\text{C}_5\text{H}_7\text{Si}$	95	$[(\text{Vi}(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2) - \text{H})]$	55.62
	$\text{C}_3\text{H}_9\text{SiN}$	87	$\text{Me}_2\text{NSiCH}_3$	54.85
	$\text{C}_2\text{H}_7\text{SiN}$	73	Me_2NSiH	14.01
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{SiN}$	72	Me_2NSi	100
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiN}$	71	$[(\text{Me}_2\text{NSi} - \text{H})]$	82.75
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}$	70	ViSiCH_3	61.15
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Si}$	69	$\text{ViSi}=\text{CH}_2$	23.72
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Si}$	68	$[(\text{ViSi}=\text{CH}_2) - \text{H}]$	34.28
	$\text{C}_3\text{H}_3\text{Si}$	67	ViSiC	21.37
	CH_4SiN	58	CH_3SiNH	13.48
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}$	55	ViSi	93.27
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Si}$	53	$[(\text{ViSi}) - \text{H}]$	31.28
	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	45	Me_2NH	44.79
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$	44	Me_2N	94.20
	C_3H_7	43	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	82.30
	C_3H_6	42	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2; \text{SiN}$	100
	C_3H_5	41	$[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) - \text{H}]$	88.79
	C_3H_4	40	$[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) - 2 \text{H}]$	26.42
C_3H_3	39	C_3H_3	50.26	
C_2H_4	28	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	100	
$\text{Vi}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{SiCl}$	132	<i>M</i>	3.59
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}$	105	$\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	10.18
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{SiCl}$	104	$\text{Vi}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CH}_2$	78.27
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Si}$	96	$[(\text{ViSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2) - \text{H}]$	100
	CH_3SiCl	78	MeSiCl	36.75
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}$	70	ViSiMe	30.78
	SiCl	63	SiCl	92.85
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}$	55	ViSi	61.75
	C_2HSi	53	$[(\text{ViSi}) - 2 \text{H}]$	23.25
	CH_3Si	43	MeSi	32.47
	C_3H_6	42	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	21.00
	C_3H_5	41	$[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) - \text{H}]$	16.87
	C_3H_3	39	C_3H_3	20.78

^a Bei den Vinylderivaten treten Fragmente auf, die als Folgeprodukte der Si=C-Zwischenstufe anzusehen sind. Angaben für $\text{Vi}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ sind auf ^{35}Cl bezogen.

rasch und liefern die Produkte in guten Ausbeuten. Einzelheiten über eingesetzte Mengen und Reaktionsbedingungen finden sich in Tab. 16 im Exp. Teil.

Die Produkte sind leichtflüchtige, farblose und luftempfindliche Flüssigkeiten; sie werden in der üblichen Weise durch analytische und spektroskopische Untersuchungen charakterisiert und durch Vergleich mit Literaturdaten identifiziert. Im Zusammenhang mit der pyrolytischen Erzeugung von Silathenen werden für Vergleiche der IR-Spektren mit denen der zugehörigen Monosilacyclobutane die Spektren der bei -190°C kondensierten Proben benötigt [30]. Sie zeigen ein komplizierteres Bandenmuster als die Proben bei Raumtemperatur (Tab. 10), ein Effekt, der auf die Fixierung der Moleküle im Kristallgitter zurückzuführen sein dürfte.

Experimentelles

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit vieler Ausgangsverbindungen und Produkte wurden die Umsetzungen in trockenen Lösungsmitteln und in der Regel unter Luftausschluss (Stickstoffatmosphäre) durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden an den reinen Verbindungen bei kapillarer Schichtdicke mit dem Gitterspektrometer 325 der Firma Perkin-Elmer, die NMR-Spektren mit dem Modell WH 90 der Firma Bruker bzw. T60 der Firma Varian, die Massenspektren mit dem Modell CF 4B der Firma Varian MAT, gekoppelt mit dem Datensystem SS100, registriert. Aufnahmebedingungen: Elektronenstrom 1 mA bzw. $300\ \mu\text{A}$; Ionenbeschleunigungsspannung 3 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Ionenquellentemperatur 180°C .

Darstellung der γ -Halopropyl-chlorsilane

Die Synthese dieser Vorstufen für die Darstellung der Monosilacyclobutane erfolgt in Anlehnung an verschiedene in der Literatur beschriebene Verfahren [9,12]. Die von uns eingesetzten Mengen, die Reaktionsbedingungen und die Ausbeuten sind in Tab. 11 wiedergegeben.

Darstellung der Monosilacyclobutane $\text{Me}_x\text{Cl}_{2-x}\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$

Auch die Ringschlussreaktion der γ -Halopropylchlorsilane wird in Anlehnung an Literaturvorschriften [13] durchgeführt. Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen und Verwendung von relativ geringen Mengen Diethylether als Lösungsmittel werden bei Ansätzen von 3 Mol Ausbeuten bis zu 80% an Monosilacyclobutan erzielt, Tab. 12 gibt die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten wieder.

Darstellung von Silacyclobutanen mit organischen Substituenten R

Organosubstituierte Silacyclobutane sind aus den Chlorderivaten durch Umsetzung mit LiR- oder RMgX-Verbindungen zugänglich. Da diese Syntheseverfahren zu den Standardmethoden der metallorganischen Chemie zählen, wird hier auf eine Versuchsbeschreibung verzichtet. Tab. 13 gibt einen Überblick über die von uns durchgeführten Substitutionsreaktionen; sie enthält Informationen über Ansatzmengen, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Siedepunkte der Produkte. In Tab. 14 sind die Analysendaten der Verbindungen zusammengefasst.

Zum Syntheseverfahren werden hier nur Hinweise auf die Massnahmen

TABELLE 10
IR-SPEKTREN H- UND D-SUBSTITUIERTER MONOSILACYCLOBUTANE^a

$H_2SiCH_2CH_2CH_2$ (-180°C)	$D_2SiCH_2CH_2CH_2$ (-190°C)	$MeHSiCH_2CH_2CH_2$ (-190°C)	$MeHSiCH_2CH_2CH_2$ (25°C)	Zuordnung
3048 m				
2958 s	2974 s	2956 s	2972 ss	
2908 s	1918 s	2915 s	2878 ss	$\nu(CH)$
2848 m	2850 s	2835 s		
		2115 ss	2122 ss	$\nu(SiH)$
2138 ss	1563 ss			$\nu(SiD)$
1631 s	1540 ss			
		1460 m		
1455 m	1459 s	1452 m		
1447 m	1447 w	1414 s	1409 s	$\delta(CH_2, CH_3)$
1419 m	1413 m	1382 w, 1370 w		
1387 m	1394 m	1330 w		
		1247 s	1267 ss(br); 1255 ss(br);	
	1242 w	1211 w, 1199 w, 1183 w	1247 ss(br)	
1188 m			1218 w	

1155 s					
1121 s	1120 s	1121 s	1126 ss	ν (Ring)	
1068 m, 1040 m	1064 m	1067 s	1064 m		
1008 m	1000 m	1005 s	1004 m		
901 s		968 ss		ρ, γ (CH ₂ , CH ₃)	
940 ss	924 s	944 s		δ (SiH)	
913 ss	900 s	919 ss	914 ss (br)	ν, δ (Ring)	
873 s	864 s	868 ss			
832 s	821 m	853 m	821 ss (br)		
804 ss	794 s	810 ss		ρ, γ (SiH ₂)	
764 s	744 m	757 m	751 m		
736 s, 724 m	711 ss	724 s	727 ss		
672 s	660 ss	675 s			
652 m	654 s, 652 s	647 s	659 s	ν (SiC)	
589 s		613 m	625 w		
542 s	547 s	565 m		ν, δ (Ring)	
	497 w				
	420 w				

^a In einer späteren Mitteilung dieser Reihe [30] werden für Vergleiche die IR-Spektren der bei -190°C kondensierten Proben benötigt. Das Bandenmuster wird durch Aufhebung von Entartungen im Kristallgitter komplizierter als bei Raumtemperatur. (s. Spektrum des Me(H)SiCl₂CH₂CH₂ bei -190 und 25°C).

Intensitäten: w = schwach, m = mittelstark, s = stark, ss = sehr stark.

TABELLE 11
 SYNTHESE DER γ -HALOPROPYLSILANE $\text{Me}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (X = Cl, Br; n = 0–2); EINGESETZTE MENGEN, BEDINGUNGEN, PRODUKTE UND AUSBEUTEN

Reaktionskomponenten (g/mol)		Reaktionstemperatur (°C)	Reaktionsdauer (Std.)	Reaktionsprodukt (g/mol/%)	Siedepunkt (°C/mmHg)
Allylhalogenid	Silan	Zutropfen	Rühren		
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	Cl_3SiH	75–80	24	SiCl_4 272.9/1.604/26.3 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 57.36/0.323/5.3	56/760 124/760 32/10 ⁻³
421/5.5	829/6.1		12	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 885/4.17/68.4 Me_2SiCl_2 320.1/2.14/21.4	180–181/760 66/760
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2\text{H}$ 1150/1.0	65	24	$\text{Cl}_2\text{SiMeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 260.8/1.66/16.6 $\text{Me}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 1188/6.2/62	145/760 30/10 ⁻³
637/8.33			12	Me_2SiCl_2 266.62/1.98/19.8 $\text{ClSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 508/3.72/37.2	70/760 127/760
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	Me_2SiClH 946/1.0	50–55	24	$\text{Me}_2\text{SiClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 735.7/4.3/43 Cl_3SiBr 36/0.17/5.9	27/10 ⁻³ 80–81/760
638/8.32			48	$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 169/0.95/32.5 $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 458/1.78/61.38	121–124/760 204/760
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	Cl_3SiH 390/2.9	65–70	24		50/10 ⁻³
340/2.8			48	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2\text{H}$ + Gemische $\text{Me}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ~10% $\text{Me}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ~15%	~103/760 126/765 ~35/10 ⁻³
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}^a$	Me_2SiClH	50–55	24	Me_2SiClBr + Gemische $\text{Me}_2\text{SiClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ~10% $\text{Me}_2\text{SiClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ~20%	~108/760 127/760 28/10 ⁻³
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}^a$		50–55	24		~108/760 127/760 28/10 ⁻³

^a Bei diesen Umsetzungen werden im wesentlichen die Ausgangsstoffe zurückgehalten. Die Ausbeute an den gewünschten γ -Brompropylsilanen kann nach Laane [9] auf ca. 60% gesteigert werden.

TABELLE 12

DARSTELLUNG DER SILACYCLOBUTANE $\text{Me}_n\text{Cl}_{2-n}\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ($n = 0-2$); EINGESETZTE MENGEN, REAKTIONSBEDINGUNGEN, AUSBEUTEN UND SIEDEPUNKTE DER PRODUKTE

Reaktionskomponenten		Reaktionsdauer		Reaktionsprodukt (g/mol/%)	Siedepunkt (°C/ mmHg)
Silan (g/mol)	Mg-Puder (g/mol)	Zutropfen (Std.)	Rühren (Std.)		
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 605/2.85	208/8.6	24	48	$\text{Cl}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ 318/2.25/79	115/760
$\text{MeSiCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 574.8/3.0	219/9	24	48	$\text{MeCl}\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ 257/2.13/71	105/760
$\text{Me}_2\text{SiClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 513.3/3.0	219/9	24	48	$\text{Me}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ 153/1.53/51	80/760

gegeben, die zur Optimierung der Ausbeute angewendet wurden; die Buchstaben (a) bis (f) in Tab. 13 beziehen sich auf die folgenden Varianten:

(a) Die Chlorsilanlösung wird vorgelegt und der metallorganische Reaktionspartner wird unter Rühren zugetropft,

(b) die Zugabe erfolgt bei verschiedenen Temperaturen,

(c) die Reaktionsmischung wird zur Vervollständigung der Umsetzung bei gleicher oder erhöhter Temperatur einige oder mehrere Stunden gerührt;

(d) bei Alkylierungsreaktionen in geschlossenen Ampullen wird die RM-Verbindung einpipettiert, das Chlorsilan im Vakuum einkondensiert und die Ampulle nach dem Abschmelzen langsam von -78°C auf Raumtemperatur gebracht,

(e) die Reaktionsmischung wird von den ausgefallenen Salzen abkondensiert und einer fraktionierten Destillation unterworfen (z.T. im Vakuum),

(f) die Trennung von Lösung und Feststoffen erfolgt durch Filtration mit Hilfe einer N_2 -Schutzgasfritte; der feste Rückstand wird mehrfach mit ca. 20 ml Lösungsmittel nachgewaschen, die vereinigten Filtrate werden destillativ aufgearbeitet.

Darstellung von Me_2N -substituierten Monosilacyclobutanen

Die Synthese von Me_2N -substituierten Silacyclobutanen erfolgt in Anlehnung an früher beschriebene eigene Verfahren in speziellen abgeschlossenen Glasapparaturen [31]. Von besonderer Bedeutung ist dabei, dass eine selektive Monosubstitution möglich ist, so dass, ausgehend von $\text{Cl}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$, durch anschließende Umsetzung mit metallorganischen Reagenzien die verschiedensten $\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ -Verbindungen zugänglich werden. Da aus diesen durch Spaltung der Si-N-Bindung die funktionelle SiCl-Gruppe regeneriert werden kann, eröffnen solche Derivate prinzipiell den Zugang zu einer Vielzahl gemischt substituierter Verbindungen des Typs $\text{R}(\text{R}')\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$. Als Spaltungsreagenzien haben sich Phosphorchloride des allgemeinen Typs $\text{R}_n\text{PCl}_{3-n}$ bewährt. Die Auswahl geschieht unter dem Aspekt der möglichst einfachen Abtrennbarkeit des gewünschten Produktes. Man sorgt durch geeignete Wahl von R und n

TABELLE 13

SYNTHESEN R-SUBSTITUIERTER MONOSILACYCLOBUTANE R¹R²SICH₂CH₂CH₂ (R = Me, Vi, Ph, Cp)

Ausgangsverb. R ¹ R ² SICH ₂ CH ₂ CH ₂ (g/mol)	Metallorg. Partner (mol)	Lösungs- mittel (ml)	Bedingungen ^d	Auf- arbei- tung	Produkt (g/mol)	Ausbeute (%)	Siedepunkt (°C/mmHg)
R ¹	R ²						
Me	Cl	Et ₂ O	a: b: 0°C c: 20°C/3 h	e	Me ₂ SICH ₂ CH ₂ CH ₂ 42/0.42	84	79—80/760
Me	Cl	Et ₂ O	d	e	Me ₂ SICH ₂ CH ₂ CH ₂ 46/0.46	92	79—80/760
Me	Cl	THF	a: b: 20°C c: 67°C/3 h	e	Me(Vi)SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 43.6/0.4	78	112/760
Me	Cl	THF	a: b: 26°C c: 25°C/3 h	e	Me(Cp)SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 54.4/0.36	72.5	30/10 ⁻³
Me	Cl	Et ₂ O	a: b: 25°C c: 37°C/4 h	e	Me(Ph)SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 72/0.45	89	62/5
Me	Cl	Et ₂ O	a: b: 20°C c: 37°C/3 h	e	Me ₂ SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 34/0.34	68	79—80/760
Me	Cl	Et ₂ O	d	e	Me ₂ SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 42.5/0.43	85	79—80/760
Me	Cl	THF	a	e	Vi ₂ SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 38.5/0.31	62	138—140/760
Me	Cl	Et ₂ O	a: b: 0°C c: 25°C/5 h	f	Ph(Ci)SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 73/0.4	80	70—75/10 ⁻³
Me	Cl	Et ₂ O	a: b: 20°C c: 37°C/8 h	f	Ph ₂ SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 91/0.4	81	110—115/10 ⁻³
Ph	Cl	THF	a: b: 20°C c: 67°C/4 h	f	Ph(Vi)SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 63/0.36	72	73/10 ⁻³
Ph	Cl	THF	a: b: 20°C c: 25°C/10 h	e	Cp(Ci)SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 20.5/0.12	48	35/10 ⁻³
Ph	Cl	THF	a: b: 20°C c: 67°C/2 h	e	Cp(Vi)SICH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 33/0.2	82	32—35/10 ⁻³

^d Die Buchstaben a bis f beziehen sich auf die im Text angegebenen Varianten.

TABELLE 14

ANALYSEDATEN VON MONOSILACYCLOBUTANEN $R^1R^2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}^a$

R^1	R^2	C (%)	H (%)	N (%)	M ^b
Cl	Cl	25.59 (25.53)	4.29 (4.26)	—	140 (141.07)
Me	Cl	39.88 (39.83)	7.51 (7.47)	—	120 (120.65)
Me	Me	60.07 (60.00)	11.96 (12.00)	—	100 (100.24)
Me	Vi	64.31 (64.29)	10.68 (10.71)	—	112 (112.25)
Me	Ph	74.11 (74.07)	8.62 (8.64)	—	162 (162.31)
Vi	Vi	67.85 (67.74)	9.74 (9.68)	—	124 (124.26)
Ph	Cl	57.67 (57.60)	8.49 (8.53)	—	182 (182.72)
Ph	Ph	80.41 (80.36)	7.19 (7.14)	—	224 (224.38)
Ph	Vi	75.89 (75.86)	8.11 (8.05)	—	174 (174.32)
Me	Cp	72.07 (72.00)	9.38 (9.33)	—	150 (150.30)
Cp	Cl	56.35 (56.30)	6.49 (6.45)	—	170 (170.71)
Cp	Vi	74.11 (74.07)	8.72 (8.64)	—	162 (162.31)
Me	Me ₂ N	55.77 (55.81)	11.67 (11.63)	10.81 (10.85)	129 (129.28)
Cl	Me ₂ N	40.19 (40.13)	8.08 (8.03)	9.41 (9.36)	149 (149.70)
Me ₂ N	Me ₂ N	53.21 (53.16)	11.42 (11.39)	17.70 (17.72)	158 (158.32)
Vi	Me ₂ N	59.53 (59.57)	10.67 (10.64)	9.98 (9.93)	141 (141.29)
Vi	Cl	45.31 (45.28)	6.82 (6.79)	—	132 (132.67)
H	H	49.94 (50.00)	11.15 (11.11)	—	72 (72.18)
D	D	48.23 (48.65)	13.51 (13.51)	—	74 (74.20)
Me	H	55.87 (55.81)	11.69 (11.63)	—	86 (86.21)
Cp	H	70.62 (70.59)	8.78 (8.82)	—	136 (136.27)
Cp	D	69.69 (70.07)	9.73 (9.49)	—	137 (137.28)

^a Berechnete Werte in Klammern. ^b Molmasseangaben beziehen sich auf ³⁵Cl, berechnete Werte auf das natürliche Isotopenverhältnis.

dafür, dass das Produkt der Me₂N-Übertragung $R_nP(NMe_2)_{3-n}$ einen deutlich höheren oder niedrigeren Siedepunkt aufweist als das gewünschte Chlorsilan. Die Ergebnisse der Synthesen aminierter Silacyclobutane sind in Tab. 15 zusammengefasst.

TABELLE 16
 SYNTHESE ME₂N-SUBSTITUIERTER MONOSILACYCLOBUTANE; EINGESetzte MENGEN, REAKTIONSBEDINGUNGEN, PRODUKTE UND
 AUSBEUTEN

Ausgangsverb. (g/mol)	Reaktions- partner (g/mol)	Verfahren Temperatur (°C)	Lösungs- mittel	Auf- arbeitung ^a	Produkt (g/mol/%)	Siedepunkt (°C/mmHg)
Me(CI)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	Me ₂ NH	Ampulle -78 bis 20	n-Pentan	A, B	Me(Me ₂ N)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 46,5/0,36/72	160/760
Cl ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	Me ₂ NH	Kolben -20	n-Pentan	A, B	Cl(Me ₂ N)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 50/0,33/66	164/760
Cl ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	Me ₂ NH	Kolben -20 bis 20	n-Pentan	A, C	(Me ₂ N) ₂ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 49/0,31/62	60/10 ⁻³
Me ₂ N(CI)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	VIMgCl	Kolben -15	THF	A, B	Me ₂ N(VI)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 32/0,28/85	164/760
Me ₂ N(VI)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂	PhPCl ₂	Kolben 30	n-Pentan	D	Cl(VI)SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ 27/0,2/95	119- 122/760

^a A = Abtrennung der Ammoniumsalze mittels Schutzgasfritte; B = fraktionierte Destillation des Filtrats bei 760 mmHg; C = fraktionierte Destillation des Produktes im Hochvakuum (10⁻³ mbar); D = Kondensation im Hochvakuum.

TABELLE 16

SYNTHESE VON H bzw. D-SUBSTITUIERTEN MONOSILACYCLOBUTANEN; EINGESetzte MENGEN; BEDINGUNGEN, AUSBEUTE UND SIEDEPUNKT DER PRODUKTE

Verbindung (g/mol)	Hydrierungs- mittel (g/mol)	Lösungs- mittel (ml)	Produkt (%/g/mol)	Siedepunkt (°C/mmHg)
$\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (50.8/0.36)	LiAlH_4 (7.0/0.185)	n-Bu ₂ O 130	$\text{H}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 60/15.5/0.215	45–46/760
$\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (43.5/0.31)	LiAlD_4 (6.0/0.15)	n-Bu ₂ O 130	$\text{D}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 58/12.8/0.173	45–46/760
$\text{Me}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (44.4/0.37)	LiAlH_4 (3.5/0.0925)	n-Bu ₂ O 100	$\text{Me}(\text{H})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 64/20.36/0.237	65–66/760
$\text{Cp}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (1.97/0.0116)	LiAlH_4 (1.75/0.0463)	Et ₂ O 50	$\text{Cp}(\text{H})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 61/0.962/0.71 × 10 ⁻²	100–120/760
$\text{Cp}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (1.59/0.934 × 10 ⁻²)	LiAlD_4 (1.5/0.0375)	Et ₂ O 50	$\text{Cp}(\text{D})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 60/0.77/0.56 × 10 ⁻²	100–120/760

Darstellung von H- und D-substituierten Monosilacyclobutanen

Die Hydrierung chloresubstituierter Silacyclobutane erfolgt in Anlehnung an Syntheseverfahren von Laane, der die Darstellung des $\text{H}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ bzw. $\text{D}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ beschreibt [9]. $\text{Me}(\text{H})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und Cp(H)- bzw. Cp(D)- $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ werden in entsprechender Weise aus ihren Chlorderivaten synthetisiert. In Tab. 16 sind die eingesetzten Mengen, Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Siedepunkte der Produkte wiedergegeben,

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Firmen Bayer AG, Leverkusen und Dynamit Nobel AG, Troisdorf für die finanzielle bzw. sachliche Unterstützung dieser Untersuchungen. Unser Dank gilt ausserdem dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der TH Darmstadt für die Durchführung der massenspektrometrischen und analytischen Untersuchungen.

Literatur

- 1 L.V. Vilkov, V.S. Mastryukov, Y.V. Baurova, V.M. Vdovin und P.L. Grinberg, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 177 (1967) 1084 [1147].
- 2 J. Laane und R.C. Lord, J. Chem. Phys., 48 (1968) 1508.
- 3 N.S. Nametkin, V.M. Vdovin, L.E. Gusel'nikov und V.I. Zav'yalov, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., (1966) 584 [563].
- 4 N.S. Nametkin, L.E. Gusel'nikov, V.M. Vdovin, P.L. Grinberg, V.I. Zav'yalov und V.D. Oppengeim, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 171 (1966) 630 [1116].
- 5 T.J. Barton und E. Kline, J. Organometal. Chem., 42 (1972) C21.
- 6 P. Boudjouk und L.H. Sommer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1973) 54.
- 7 M. Elsheikh, N.R. Pearson und L.H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 2491.
- 8 Diplomarbeit N. Auner, Darmstadt 1975.
- 9 J. Laane, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 1144.
- 10 A.G. Smith, J.W. Ryan und J.L. Speier, J. Org. Chem., 27 (1962) 2190.
- 11 Z.V. Belyakova, M.G. Fomerantseva und Z.V. Belikova, Zh. Obshch. Khim., 44 (1974) 2439.
- 12 J.W. Ryan, G.K. Menzie und J.L. Speier, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 3601.

- 13 R. Damrauer, *Organometal. Chem. Rev.*, A, 8 (1972) 67.
- 14 L.H. Sommer und G.A. Baum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5002.
- 15 V.M. Vdovin, N.S. Nametkin und P.L. Grinberg, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 150 (1963) 799 [449].
- 16 D.R. Weyenberg und L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2618.
- 17 D. Seyferth, R. Damrauer, S.B. Andrews und S.S. Washburne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3709.
- 18 A. Mendel, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 97.
- 19 R. Damrauer, R.A. Davis, M.T. Burke, R.A. Kern und G.T. Goodman, *J. Organometal. Chem.*, 43 (1972) 794.
- 20 H. Gilman und W.H. Atwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2687.
- 21 L.C. Costa und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2390.
- 22 N.S. Nametkin und V.M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim.*, (1974) 1153.
- 23 P. Jutzi und P. Langer, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 45.
- 24 U. Wannagat, H. Bürger und E. Ringel, *Monatsh. Chem.*, 93 (1962) 1363.
- 25 J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- 26 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973, S. 55, 82, 99.
- 27 Y. Kiso, K. Tamao und M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 105.
- 28 B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge und J. Fayssoux, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2637.
- 29 H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 313.
- 30 N. Auner und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 31 J. Grobe und U. Möller, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 13.
- 32 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.