

## DIE CHEMIE DER SCHWEREN CARBEN-ANALOGEN $R_2M$ , $M = Si, Ge, Sn$

### XI \*. REAKTIONEN VON THERMISCH ERZEUGTEM DIMETHYLSILYLEN MIT C–C-MEHRFACHBINDUNGEN

HUBERTUS APPLER \*\* und WILHELM P. NEUMANN\*

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. 6,  
 D-4600 Dortmund 50 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Mai 1986)

#### Summary

Phenylated alkynes form 1,4-disila-cyclohexadienes (VIII–X) with thermally generated  $Me_2Si$  (200°C). Bulky substituents ( $CMe_3$ ,  $SiMe_3$ ) prevent the addition. The strained cycloalkyne 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-cycloheptyne-4 (XI), however, yields the known silirene XII (2,2,6,6,8,8-hexamethyl-8-sila-4-thia-bicyclo[5.1.0<sup>41,7</sup>]octane); its transformation to the 1,4-disila-cyclohexadiene is prevented by steric effects. Thermally stable 1,3-dienes give, depending on their substitution pattern, 1-sila-cyclopentenes-2 or -3. A mechanism is proposed giving the observed products via an initial 1,2-addition.

#### Zusammenfassung

Phenylierte Alkine reagieren mit thermisch bei 200°C erzeugtem  $Me_2Si$  zu 1,4-Disila-cyclohexadienen (VIII–X). Sterisch anspruchsvolle Substituenten ( $CMe_3$ ,  $SiMe_3$ ) verhindern die Addition. Das gespannte Cycloalkin 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-cycloheptin-4 (XI) führt hingegen zum bekannten Siliren XII (2,2,6,6,8,8-Hexamethyl-8-sila-4-thia-bicyclo[5.1.0<sup>41,7</sup>]octan). Sterische Effekte verhindern dessen Weiterreaktion zum 1,4-Disilacyclohexadien. Thermostabile 1,3-Diene ergeben je nach deren Substitutionsmuster 1-Sila-cyclopent-2- oder -3-ene. Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der über eine 1,2-Addition zu den beobachteten Produkten führt.

---

\* Für X. Mitteilung, siehe Lit. 1.

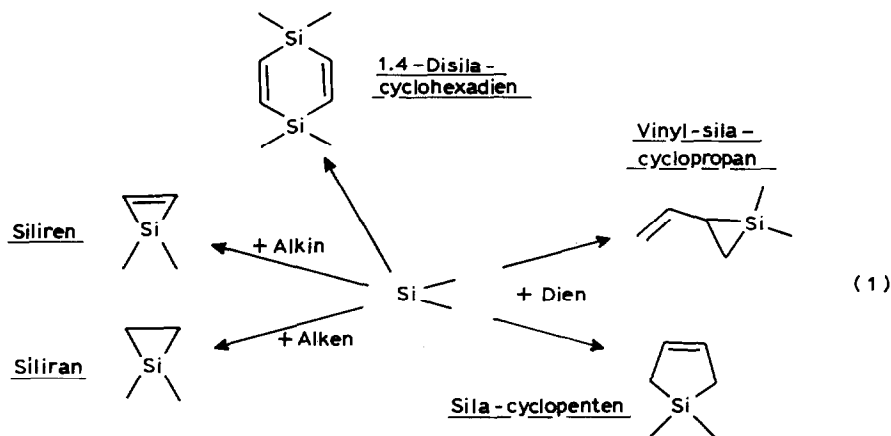
\*\* Teil der Dissertation, siehe Lit. 2.

## (A) Einleitung

Reaktionen von Silylenen mit C-C-Mehrfachbindungssystemen gehören zu den meistuntersuchten. Dabei sind sowohl photochemisch als auch thermisch erzeugte Silylene in Diskussionen um mechanistische Hintergründe einbezogen.

Aufgrund ihrer Thermo- und Stereostabilität stehen (geeignet substituierte) Acetylen-Derivate gefolgt von Olefinen im Vordergrund der Untersuchungen. Dank neuer Techniken, z.B. flash-flow-Thermolysen bei Temperaturen  $> 400^{\circ}\text{C}$ , aber geringen Kontaktzeiten, gelingen nun auch Experimente mit konjugierten Dienen.

Folgende Reaktionsprodukte werden bei den Umsetzungen eines Silylens mit C-C-Mehrfachbindungssystemen erwartet:

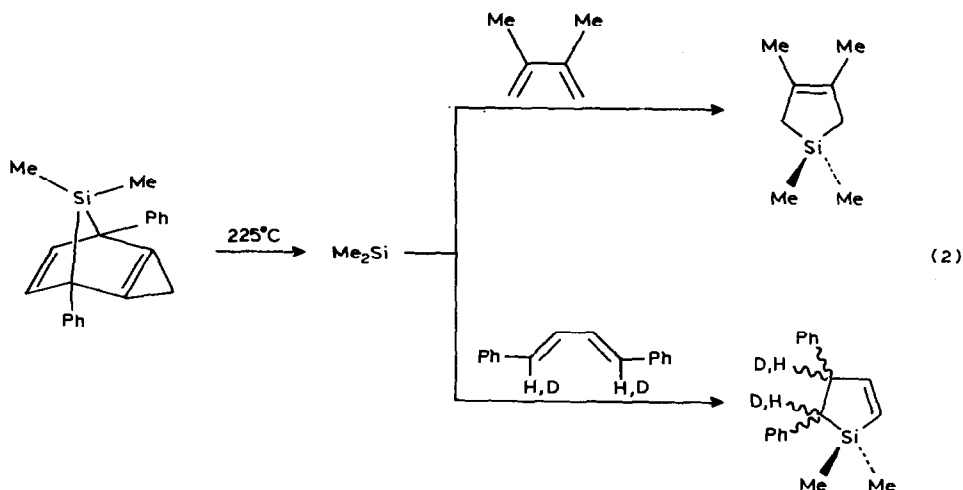


Mit der ersten Übertragung einer  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Einheit auf Tolan durch Volpin [3] im Jahre 1962 und der Charakterisierung des Additionsproduktes als 1,4-Disila-cyclohexadien entbrannten lebhafte Diskussionen um die Bildungsweise des "Dimeren" der Sila-cyclopropene. Zahlreiche Vorschläge, etwa  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Dimerisierung, wurden durch elegante Experimente widerlegt [4-7].

So gelang erst 1973 die Isolierung von Folgeprodukten der Silirene [8,9] sowie die erstmalige Darstellung von Tetramethylsiliren [10]. Durch die Reaktionen des Hexamethylsilirans mit geeigneten Alkinen [11] wurden zahlreiche Silirene zugänglich, und man konnte nun deren Verhalten studieren. Unter photolytischen Bedingungen lassen sich in intra- [12,13] und intermolekularen Reaktionen [14] Silirene darstellen.

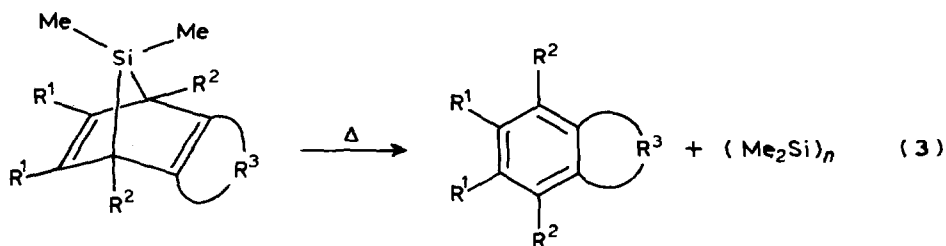
Hexamethylsiliran eignet sich ferner zur Darstellung weiterer Silirane [15]. Aufgrund von Produkt- und Folgeproduktanalysen muss eine stereospezifische *cis*-Addition des Silylens an das Olefin formuliert werden. Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Übertragung von photochemisch erzeugtem  $\text{Me}_2\text{Si}$  auf *cis*- und *trans*-Buten sowie cyclische Olefine [16,17].

Verhindern die hohen Thermolysetemperaturen der 7-Sila-norbornadiene und die geringe Thermostabilität der Silirane [18] derartige Untersuchungen, so gelingt ein Abfangen von Silylenen mit Hilfe von Isopren und 2,3-Dimethyl-butadien unter Ausbildung von Sila-cyclopent-3-enen [19,20]. Erste Hinweise auf ein intermediär auftretendes Vinyl-sila-cyclopropan findet man [20] in der Reaktion von  $\text{Me}_2\text{Si}$  mit 1,4-Diphenyl-butadien:



Flash-flow-Thermolysen von  $(\text{MeOMe}_2\text{Si})_2$  in Gegenwart von Hexa-2,4-dienen bestätigen dieses Verhalten [21]. Das Auftreten dieser formalen 1,2-Folgeaddukte wird ausschliesslich bei 1,4-substituierten Dienen beobachtet.

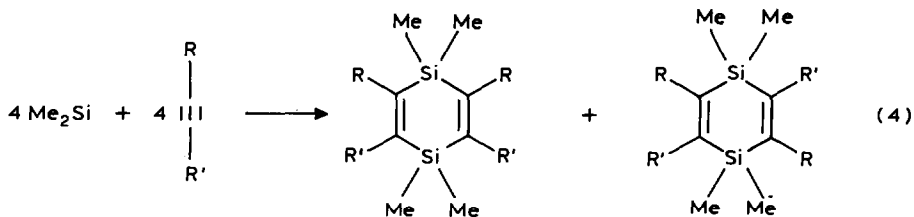
Nach gründlichen Studien gelang uns die thermische Erzeugung von (Singulett-)Silylen  $\text{Me}_2\text{Si}$  aus spezifisch substituierten 7-Sila-norbornadienen (I, II) bei tieferen Temperaturen als bisher möglich, 160–200°C [1]. So interessierte uns nun das Verhalten dieses Silylens gegenüber Alkinen und Alkenen.



( I, III :  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ ,  $R^3 = \text{benzo}$  ;  
 II, IV :  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ ,  $R^3 = \text{cycloocteno}$  )

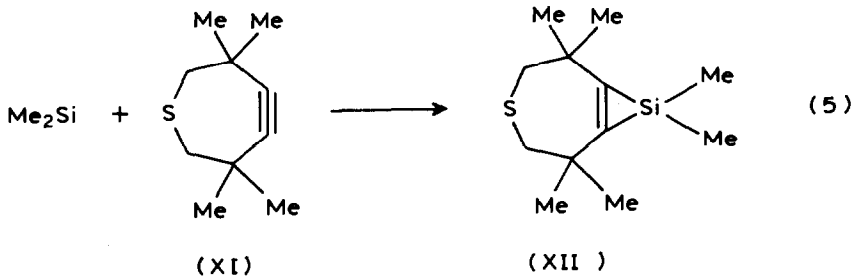
### (B) Reaktionen von Dimethylsilylen mit Alkinen

Phenylierte Alkine (V–VII) reagieren mit  $\text{Me}_2\text{Si}$ , auch unter unseren Bedingungen, im allgemeinen zu 1,4-Disila-cyclohexadienen. Die Ausbeuten an Silylen-Alkin-Addukten sinken bei kleinen Substituenten,  $R' = \text{Me}$ ,  $\text{H}$  (VI, VII), von 85% (VIII) auf 20% (IX) bzw. 10% (X) (neben Polysilan). Wesentlich grössere Substituenten ( $\text{CMe}_3$ ,  $\text{SiMe}_3$ ) verhindern jedoch die Bildung von Produkten völlig.

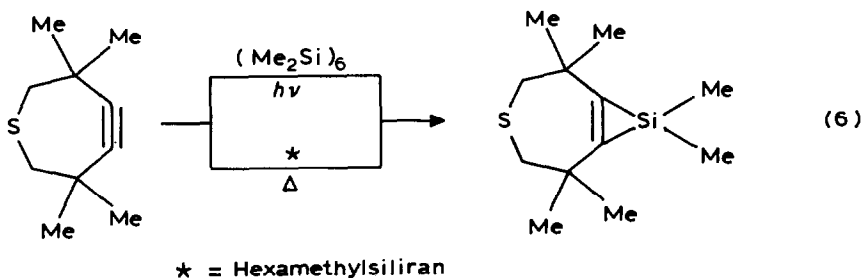


( V , VIII : R = R' = Ph ;  
 VI , IX : R = Ph ; R' = Me ;  
 VII , X : R = Ph ; R' = H ;  
 Keine Reaktion : R = R' = CMe<sub>3</sub> ; SiMe<sub>3</sub> )

Der Einbau der zur Dreifachbindung  $\alpha$ -ständigen, quartären Kohlenstoffatome in gespannte Ringsysteme (XI) geht mit einer Steigerung der Reaktivität einher. Die überraschende Bildung des Silirens XII verdeutlicht, dass sterische Effekte einerseits zu dessen Stabilisierung beitragen, andererseits die Reaktion zum 1,4-Disilacyclohexadien verhindern. Im Einklang damit entsteht kein Silylen-Alkin-Addukt mit Cyclooctin, das lediglich oligo- bzw. polymerisiert.



XII wurde bereits von Krebs et al. [14] unter photolytischen und thermischen Bedingungen erhalten, doch verdeutlichen unseren Ergebnisse, dass diese als hochreaktiv eingeschätzte Verbindung auch bei 200°C gebildet wird und genügend stabil ist.



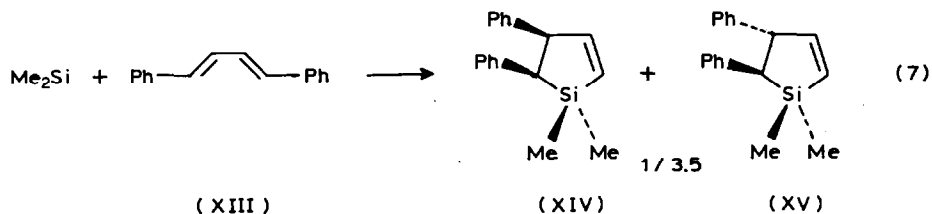
Das Substitutionsmuster ist also ein entscheidendes Kriterium bei der Beurteilung der Reaktivität des Alkins sowie für die Stabilität möglicher Übergangszustände oder Zwischenprodukte.

### (C) Reaktionen von Dimethylsilylen mit konjugierten Dienen

Während Butadien, das unter den Thermolysebedingungen polymerisiert, und die thermostabilen *E/E*- und *Z/E*-Hexadiene-2,4 sowie 2,5-Dimethyl-hexadien-2,4

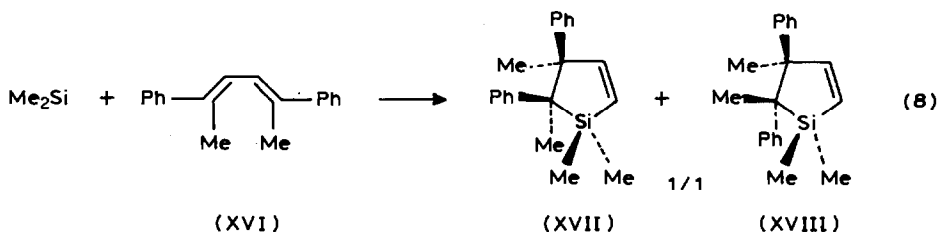
keine nachweisbaren Silylenaddukte bilden, eignen sich *E/E*-1,4-Dicyano-butadien und Mucconsäuredimethylester wegen ihrer Thermoinstabilität nicht als Silylenfänger.

1,4-Diphenyl-butadien XIII reagiert jedoch gut. In 66% Ausbeute wird ein Isomerengemisch XIV und XV im Verhältnis von 1/3.5 zugunsten des *trans*-Isomeren XV isoliert. Deren <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den publizierten [20] überein. Die bisher nicht veröffentlichten <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren stehen im Einklang mit der postulierten Struktur.

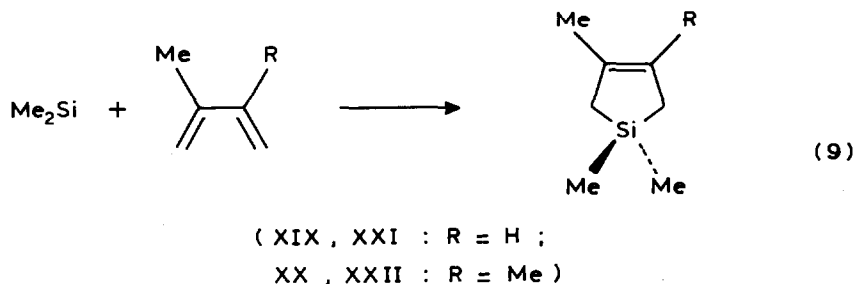


Entgegen den aus der Germylen- [22] and Stannylchemie [23] bekannten Ergebnissen vergleichbarer Umsetzungen kommt es nicht zur cheletropen [4 + 2]-Cycloaddition mit Bildung des entsprechenden 1,4-Cycloadditionsprodukts.

2,5-Diphenyl-hexadien XVI liefert ein analoges Ergebnis, Gl. 8. Ausschliesslich die Isomeren XVII und XVIII werden gebildet, und zwar bei 27% Ausbeute im Verhältnis 1/1.

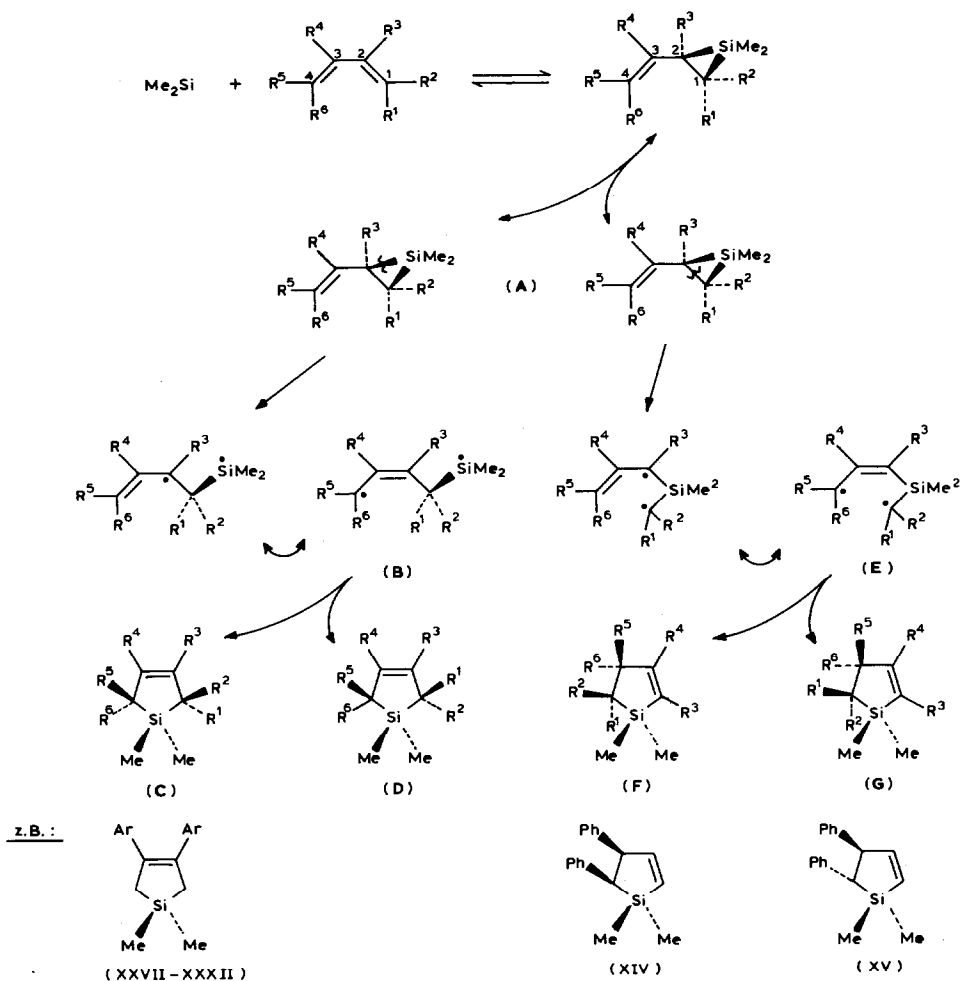


Anders verhalten sich 2,3-substituierte Butadiene. (2,3-Dicyano- und 2,3-Bis(carbomethoxy)-butadien sind unter den Thermolysebedingungen nicht stabil.) Als gute Fänger erweisen sich 2-Methyl- (XIX) und 2,3-Dimethyl-butadien (XX), und sie bilden ausschliesslich die formalen 1,4-Addukte.



Hinweise auf formale 1,2-Addukte oder Folgeprodukte gibt es nicht. Dasselbe gilt für 2,3-Diaryl-butadiene (XXIII–XXVII), Gl. 10, bei geschickter Reaktionsführung, siehe im Experimentellen Teil.





SCHEMA 1

Dien keine [4 + 2]-cheletropen Cycloadditionen ein [22,23]. Derselbe Effekt der Substitution an der C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup>-Doppelbindung, der das *s-cis*/*s-trans*-Gleichgewicht im Dien beeinflusst, wirkt sich auch positiv oder negative in **B** und **E** aus. Eine direkte Proportionalität spiegelt sich in den Ausbeuten an Silylen-Dien-Addukten wider (vgl. XIV, XV, XVII, XVIII).

Die vergleichsweise niedrigen Ausbeuten an XVII, XVIII im Vergleich zu XIV, XV können schliesslich auch mit einer möglichen Behinderung des Übergangszustandes der Siliranbildung begründet werden. Ebenso gilt dies für die Reaktionen von XXIII und anscheinend auch (Z,Z)-3,4-Diphenyl-hexadien-2,4.

Aus 1,4-Diphenyl-butadienen (XIII, XVI) gehen bevorzugt 1-Sila-cyclopent-2-ene (a) hervor, da Arylreste an C<sup>1</sup>, (Schema 1), anscheinend den Bruch der Bindung C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> begünstigen. Ihr Fehlen begünstigt den Bruch Si-C<sup>2</sup>, was (b) bei 2,3-substituierten Butadienen zu 1-Sila-cyclopent-3-enen führt. Die Diene XIII und XXIII sind gegenüber Me<sub>2</sub>Si vergleichbar reaktiv. Die entstehenden Silacyclopentene und

die theoretisch möglichen, aber bei den Umsetzungen nicht beobachteten Disilacyclohexene sind unter den Thermolysebedingungen auch in Gegenwart von  $\text{Me}_2\text{Si}$  stabil. Nachträgliche Isomerisierungen sind also ausgeschlossen.

Aus alledem folgt, dass für eine 1,4-Addition von  $\text{Me}_2\text{Si}$  an Diene keine Argumente vorliegen. Dagegen sprechen alle Befunde für eine 1,2-Addition – wobei das eventuell entstehende Siliran bei der nötigen hohen Temperatur sich der direkten Beobachtung bisher entzog – mit nachfolgenden raschen Umlagerungen zu 1-Silacyclopent-2- oder -3-enen je nach Substitutionsmuster. Damit wird der während unserer Untersuchungen in der Literatur [20] diskutierte Mechanismus weiterhin untermauert.

## Experimenteller Teil

Bezüglich präparativer und analytischer Methodik siehe vorangehende Mitt. [1,27,28].

Die 2,3-Diaryl-butadiene wurden nach Lit. 29 gewonnen.

### Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}$ mit Diphenylacetylen (V)

371 mg (1 mmol) II und 178 mg (1 mmol) Diphenylacetylen (V) wurden 2.5 h bei  $200^\circ\text{C}$  thermolysiert. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit 0.35 ml  $\text{CCl}_4$  aufgeschlämmt und ein farbloser Feststoff (1,1,4,4-Tetramethyl-2,3,5,6-tetra-phenyl-1,4-disila-cyclohexadien-2,5 (VIII)) isoliert. Ausbeute 200 mg (85%); Schmp.  $326^\circ\text{C}$  ( $324\text{--}327^\circ\text{C}$ ) [4];  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 0.08 (s, 12H, SiMe); 6.7–7.2 (m, 20H, Ph);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) –2.0 (SiCH<sub>3</sub>), 125.1, 127.4, 128.1 ( $sp^2\text{-CH}$ ), 142.9 ( $sp^2\text{-C}_q$ ), 157.1 (=C);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) –22.8; MS ( $150^\circ\text{C}/70\text{ eV}$ )  $m/e$  472 (100%,  $M^+$ ), 457 (41%,  $M^+ - \text{Me}$ ), 414 (10%,  $M^+ - \text{Me}_2\text{Si}$ ), 337 (24%,  $M^+ - \text{Me}_2\text{PhSi}$ ), 279 (41%,  $M^+ - \text{Ph}_2\text{C}_2, \text{Me}$ ), 221 (43%,  $\text{Me}_2\text{SiC}_2\text{Ph}_2^+$ ), 135 (58%,  $\text{Me}_2\text{SiPh}^+$ ); Elementaranalyse: Gef.: C, 81.26; H, 6.79.  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Si}_2$  ber.: C, 81.30; H, 6.82%.

### Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}$ mit 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-cycloheptin-4 (XI)

371 mg (1 mmol) II und 168 mg (1 mmol) Cycloalkin XI [30] werden im Bombenrohr 2.5 h bei  $200^\circ\text{C}$  thermolysiert. Das Reaktionsgemisch wird in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und NMR-spektroskopisch ausgewertet. Durch Literaturvergleich [14] wird XII in ~ 25% Ausbeute nachgewiesen. Eine Isolierung mittels Destillation oder Chromatographie gelingt nicht. Analysedaten im Gemisch mit IV: (2,2,6,6,8,8-Hexamethyl-8-sila-4-thia-bicyclo[5.1.0<sup>41.7</sup>]octan).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 0.11 (s, SiMe), 1.12 (s, CMe), 2.55 (s,  $\text{CH}_2$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) –91.6.

### Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}$ mit (E,E)-1,4-Diphenyl-butadien-1,3 (XIII)

3.71 g (10 mmol) II und 2.06 g (10 mmol) XIII [31] werden 2.5 h bei  $200^\circ\text{C}$  thermolysiert. Nach zweimaliger Fraktionierung bei 0.02 Torr wird ein Isomerengemisch von XIV/XVI im Verhältnis 1/3.5 erhalten (1,1-Dimethyl-4,5-diphenyl-1-sila-cyclopenten-2) Ausbeute 1.65 g (66%); Sdp.  $160^\circ\text{C}/0.02\text{ Torr}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ) *cis*: 0.09 (s, 3H, SiMe), 0.24 (s, 3H, SiMe), 2.84 (d, 1H,  $\text{H}^5$ ), 4.30 (m, 1H,  $\text{H}^4$ ), 6.38 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ), 7.0–7.5 (m, Ph,  $\text{H}^3$ ); *trans*: –0.11 (s, 3H, SiMe), 0.25 (s, 3H, SiMe), 2.35 (d, 1H,  $\text{H}^5$ ), 4.20 (m, 1H,  $\text{H}^4$ ), 6.18 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ), 6.88 (m, 1H,  $\text{H}^3$ ),



7.0–7.5 (m, Ph);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) *cis*: –1.61, –1.56 ( $\text{SiCH}_3$ ), 41.0, 55.7 (CH), 124.3, 125.9, 127.3, 128.3, 129.1, 129.8 ( $sp^2\text{-CH}$ ), 132.2, 153.7 ( $=\text{CH}$ ), 141.0, 141.4 ( $sp^2\text{-C}_q$ ); *trans*: –3.2, –0.9 ( $\text{SiCH}_3$ ), 45.1, 58.1 (CH), 124.3, 126.1, 127.0, 127.1, 128.3, 128.4 ( $sp^2\text{-CH}$ ), 130.1, 154.8 ( $=\text{CH}$ ), 143.4, 146.0 ( $sp^2\text{-C}_q$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) *cis*: 17.3, *trans*: 20.6; MS (150°C/70 eV) *m/e* 264 (25%,  $M^+$ ), 249 (18%,  $M^+ - \text{Me}$ ), 205 (13%,  $M^+ - \text{Me}_2\text{SiH}$ ), 173 (100%,  $M^+ - \text{PhCH}_2$ ), 135 (32%,  $\text{PhMe}_2\text{Si}^+$ ), 121 (53%,  $\text{PhMeSiH}^+$ ), 59 (42%,  $\text{Me}_2\text{SiH}^+$ ); Elementaranalyse: Gef.: C, 81.70, H, 7.59.  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Si}$  ber.: C, 81.76; H, 7.62%.

*Umsetzungen von Me<sub>2</sub>Si mit (E,E)-2,5-Diphenyl-hexadien-2,4 (XVI)*

3.38 g (10 mmol) I und 2.34 g (10 mmol) XVI [32] werden 3.5 h bei 200°C thermolysiert. Nach zweimaliger Fraktionierung bei 155°C/0.01 Torr werden die Silylen-Addukte XVII/XVIII (1/1) im Gemisch mit III und XVI erhalten. Ausbeute 0.49 g.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ) –0.25, 0.06, 0.19, 0.35 ( $\text{SiMe}$ ), 0.83, 1.20, 1.37, 1.61 ( $\text{CMe}$ ), aromat. und olef. Protonen verdeckt von III und XVI;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) –2.5, –1.9, –0.4, 2.7 ( $\text{SiCH}_3$ ), 18.2, 23.0, 28.5, 29.8 ( $\text{CCH}_3$ ), 39.2, 39.7, 57.9, 58.8 ( $\text{CCH}_3$ ), 123.8, 125.2, 125.3, 125.5, 125.9, 126.1, 126.8, 126.9, 127.1, 127.2, 127.9, 128.1, 144.6, 145.2, 160.2, 161.1 ( $sp^2\text{-CH}$ ), 128.2, 128.4, 128.5, 129.9 ( $sp^2\text{-C}_q$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 19.7, 22.9; GC-MS-Kopplung (260°C/70 eV; 0.5 m OV 101) *m/e* 292 (15%,  $M^+$ ), 233 (6%,  $M^+ - \text{Me}_2\text{SiH}$ ), 204 (45%,  $M^+ - \text{Me}_4\text{Si}$ ), 185 (77%,  $M^+ - 2\text{Me, Ph}$ ), 135 (100%,  $\text{PhMe}_2\text{Si}^+$ ), 59 (63%,  $\text{Me}_2\text{SiH}^+$ ).

*Umsetzungen von Me<sub>2</sub>Si mit 2-Methyl- (XIX) und 2,3-Dimethyl-butadien-1,3 (XX)*

371 mg (1 mmol) II und A 68 mg (1 mmol) XIX, B 82 mg (1 mmol) XX werden im Bombenrohr 2.5 h bei 200°C thermolysiert. Durch Fraktionieren im Kugelrohr werden A 43 mg (35%) XXI B 55 mg (40%) XXII isoliert.

TABELLE 1

NMR-DATEN DER PRODUKTE XXVIII–XXXII (in  $\text{CDCl}_3$ )

Produkt	$^1\text{H-NMR}^a$	$^{29}\text{Si-NMR}$
XXVIII	0.18 (s, 6H, SiMe), 1.88 (s, 4H, $\text{CH}_2$ )	12.5 ( $^1J(\text{Si/C})$ 50 Hz)
XXIX	0.17 (s, 6H, SiMe), 1.85 (s, 4H, $\text{CH}_2$ )	12.0 ( $^1J(\text{Si/C})$ 50 Hz)
XXX	0.20 (s, 6H, SiMe), 1.87 (s, 4H, $\text{CH}_2$ )	12.3 ( $^1J(\text{Si/C})$ 51 Hz)
XXXI	0.18 (s, 6H, SiMe), 1.80 (s, 4H, $\text{CH}_2$ )	12.6 ( $^1J(\text{Si/C})$ 51 Hz)
XXXII	0.18 (s, 6H, SiMe), 1.82 (s, 4H, $\text{CH}_2$ )	12.7 ( $^1J(\text{Si/C})$ 50 Hz)
	$^{13}\text{C-NMR}^b$	
XXVIII	–1.9 ( $\text{SiCH}_3$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 127.4, 127.6, 128.8 ( $sp^2\text{-CH}$ ), 138.2, 142.9 ( $sp^2\text{-C}_q$ )	
XXIX	–1.9 ( $\text{SiCH}_3$ ), 21.2 ( $\text{CH}_3$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 128.3, 128.6 ( $sp^2\text{-CH}$ ), 135.2, 137.4, 140.0 ( $sp^2\text{-C}_q$ )	
XXX	–2.0 ( $\text{SiCH}_3$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 114.6 (CH, $^2J(\text{C/F})$ 22 Hz), 130.2 (CH, $^3J(\text{C/F})$ 8 Hz), 137.3 ( $=\text{C}$ ), 138.6 ( $\text{C}_q$ , $^4J(\text{C/F})$ 3 Hz), 161.0 ( $\text{C}_q$ , $^1J(\text{C/F})$ 245 Hz)	
XXXI	–2.0 ( $\text{SiCH}_3$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 127.9, 130.0 ( $sp^2\text{-CH}$ ), 131.7, 137.8, 140.9 ( $sp^2\text{-C}_q$ )	
XXXII	–2.0 ( $\text{SiCH}_3$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2$ ), 130.4, 130.9 (CH), 119.9, 137.9, 141.3 ( $sp^2\text{-C}_q$ )	

$^{19}\text{F-NMR}$  XXX: –116.7

<sup>a</sup> Aromatenprotonen überlagert von III. <sup>b</sup> Nach Substraktion der Signale von III.

*Umsetzungen von Me<sub>2</sub>Si mit 2,3-Diaryl-butadienen (XXIII–XXVII)*

378 mg (1 mmol) I werden 3.5 h bei 200°C in Gegenwart von

A 206 mg (1 mmol) XXIII	Ausbeute 50% XXVIII
B 234 mg (1 mmol) XXIV	Ausbeute 40% XXIX
C 242 mg (1 mmol) XXV	Ausbeute 40% XXX
D 275 mg (1 mmol) XXVI	Ausbeute 20% XXXI
E 364 mg (1 mmol) XXVII	Ausbeute 10% XXXII

thermolysiert. Eine Abtrennung der Silylen-Dien-Addukte gelingt weder durch Destillation noch durch Chromatographie. Daher werden die Reaktionsgemische in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und NMR-spektroskopisch ausgewertet.

*Thermolysen der Silylenquellen in Gegenwart von XIII / XXIII*

371 mg (1 mmol) II, 206 mg (1 mmol) XIII und 206 mg (1 mmol) XXIII werden 2.5 h bei 200°C thermolysiert. Das Reaktionsgemisch wird in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und NMR-spektroskopisch ausgewertet. Es werden XIV/XV und XXVIII im Verhältnis 3/2 analysiert.

**Dank**

Für Diskussion und experimentelle Hilfe bei den NMR-Messungen danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Lehnig und Herrn Prof. Dr. T.N. Mitchell, für die Förderung des Vorhabens dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, und dem Fonds der Chemischen Industrie.

**Literatur**

- 1 H. Appler und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 247.
- 2 H. Appler, Dissertation, Universität Dortmund 1986.
- 3 M.E. Volpin, Y.D. Koreshkov, V.G. Dulova und D.N. Kursanov, *Tetrahedron*, 18 (1962) 107.
- 4 H. Gilman, S.G. Cottis und W.H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1596.
- 5 W.H. Atwell und D.R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1969) 3438; *Angew. Chem.*, 81 (1969) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 469.
- 6 W.H. Atwell und J.G. Uhlmann, *J. Organomet. Chem.*, 52 (1973) C21.
- 7 T.J. Barton und J.A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7150.
- 8 W.H. Atwell und D.R. Weyenberg, *Intra. Science Chem. Rept.*, 7 (1973) 139.
- 9 C.H. Haas und M.A. Ring, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2253.
- 10 R.T. Conlin und P.P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3715.
- 11 D. Seyferth, D.C. Annarelli und S.C. Vick, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6382.
- 12 M. Ishikawa, T. Fuchikami und M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 245.
- 13 M. Ishikawa, H. Sugisawa, T. Fuchikami, M. Kumada, T. Yamabe, H. Kawakami, K. Fukui, Y. Ueki und H. Shizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2872.
- 14 A. Krebs und J. Berndt, *Tetrahedron Lett.*, (1983) 4083.
- 15 D. Seyferth, D.C. Annarelli und D.P. Duncan, *Organometallics*, 1 (1982) 1288.
- 16 V.J. Tortorelli und M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1425.
- 17 V.J. Tortorelli, M. Jones, Jr., S.H. Wu und Z.H. Li, *Organometallics*, 2 (1983) 759.
- 18 D. Seyferth, D.C. Annarelli, S.C. Vick und D.P. Duncan, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 179.
- 19 H. Sakurai, H. Sakaba und Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6156.
- 20 H. Sakurai, Y. Kobayashi, R. Sato und Y. Nakadaira, *Chem. Lett.*, (1983) 1197.
- 21 D. Lei, R.J. Hwang und P.P. Gaspar, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 1.
- 22 (a) W.P. Neumann und M. Schriewer, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 3273; (b) M. Schriewer und W.P. Neumann, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 1089; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 1019; (c) M. Schriewer und W.P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 897; (d) J. Köcher und W.P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3861.

- 23 (a) R. Marx, W.P. Neumann und K. Hillner, *Tetrahedron Lett.*, (1984) 625; (b) K. Hillner, Dissertation, Universität Dortmund 1986.
- 24 A.D. Ketley, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 1687.
- 25 G.R. Branton und H.M. Frey, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1342.
- 26 G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1.
- 27 B. Mayer und W.P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 4887.
- 28 H. Appler, L.W. Groß, B. Mayer und W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 9.
- 29 I. Wurster, L. Maus, G. Kallinowski und W. Vogt, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, 5 (1984) 579.
- 30 A. Krebs und H. Kimling, *J. Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074.
- 31 L.F. Tietze und Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im Organisch-chemischen Praktikum*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981, S. 166–167
- 32 K. Kleveland und L. Skattebol, *Acta Chem. Scand.*, B29 (1975) 191.