

Journal of Organometallic Chemistry, 366 (1989) 25–38
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 09586

Hetero- π -Systeme

XVI *. Alkoxysilylene (Alkoxysilandiyle) **

G. Maier *, H.P. Reisenauer, K. Schöttler und U. Wessolek-Kraus

*Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58,
D-6300 Gießen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. Oktober 1988)

Abstract

Dimethoxysilylene (**2**) reacts with acetylene or dimethylacetylene to form 1,4-disilacyclohexadienes in very good yields. The known addition reactions of dichloro- or dimethylsilylene with olefins cannot be carried out, with the exception of the addition to 2,3-dimethylbutadiene.

The UV spectrum of dimethoxysilylene is also markedly different from those of alkylsubstituted silylenes. The UV absorptions of matrix-isolated alkoxy-silylenes, prepared by thermolytically induced flash extrusion from disilanes or benzosilenes, show a surprisingly large hypsochromic shift. This effect can be correlated with semi-empirical calculations.

Zusammenfassung

Dimethoxysilylen (**2**) reagiert mit Acetylen oder Dimethylacetylen in sehr guten Ausbeuten zu 1,4-Disilacyclohexadienen. Die bekannten Additionsreaktionen von Dichlor- oder Dimethylsilylen an Olefine versagen mit **2**, ausgenommen die Addition an 2,3-Dimethylbutadien.

Auch in den UV-Spektren unterscheidet sich Dimethoxysilylen sehr markant von den alkylsubstituierten Silylenen. Die UV-Absorption von matrixisolierten Alkoxysilylenen – hergestellt durch blitzthermolytisch ausgelöste Extrusion aus Disilanen oder Benzosilenen – zeigen einen überraschend großen hypsochromen Shift. Dieser Effekt läßt sich mit semiempirischen Rechnungen korrelieren.

* XV. Mitteilung siehe Ref. [1].

** Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet.

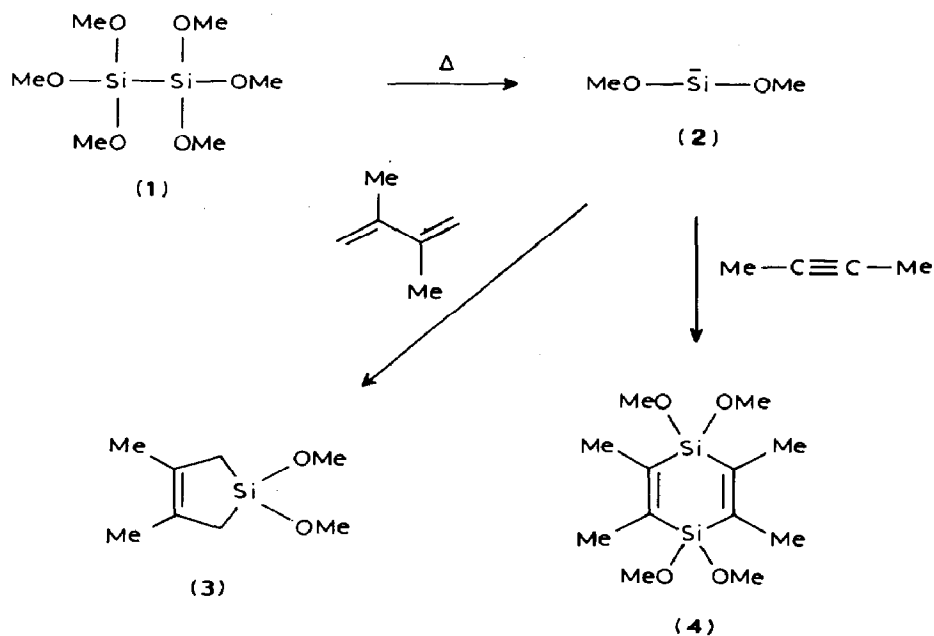
Einleitung

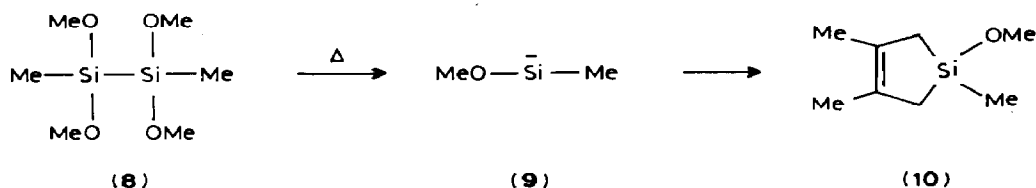
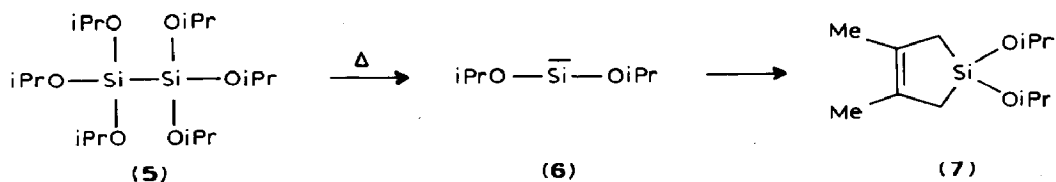
Silylene (Silandiyle) spielen in der synthetischen organischen Siliciumchemie eine weitaus bedeutendere Rolle als die Carbene bei reinen Kohlenstoffverbindungen. Beim Aufbau vieler Silacyclen, bei der Synthese von Silanen und Polysilanen, sowie bei vielen Umlagerungen sind Silylen-Zwischenstufen die Schlüsselspezies. Während die chemischen und physikalischen Eigenschaften von alkyl-, aryl- und halogen-substituierten Silylenen intensiv untersucht und in mehreren Übersichtsartikeln dokumentiert sind [2], gibt es nur wenige Daten über alkoxy-substituierte Silylene. Dies ist umso erstaunlicher, als z. B. Dimethoxysilylen ein idealer Synthesebaustein ist [3].

Es ist bekannt, daß Dimethoxycarben eine andere Chemie zeigt als der Grundkörper [4]. Nachdem es kürzlich gelungen ist [5], Dimethoxycarben in einer Matrix zu isolieren, sind auch seine spektroskopischen Eigenschaften festgelegt. Es besitzt einen Singulettgrundzustand. Ist der Einfluß von Substituenten bei Carbenen schon beträchtlich, so ist dieser – wie in dieser Arbeit gezeigt wird – bei den Sila-Analoga noch größer.

Darstellung und chemische Eigenschaften von Alkoxy-silylenen

Wie bereits beschrieben [3], liefert das durch Pyrolyse von Hexamethoxydisilan (1) gebildete Dimethoxysilylen bei der Reaktion mit Acetylen das entsprechende Disilacyclohexadien in wesentlich besseren Ausbeuten als das Dichlorsilylen. Das Tetramethoxy-Derivat läßt sich leicht zum 1,4-Disila-2,5-cyclohexadien reduzieren, das seinerseits bei der Blitzpyrolyse 1,4-Disilabenzol liefert [3]. In der Hoffnung, daß sich dieser Vorzug von 2 auch bei anderen Reaktionstypen offenbaren müßte, haben wir die Chemie alkoxy-substituierter Silylene näher untersucht.



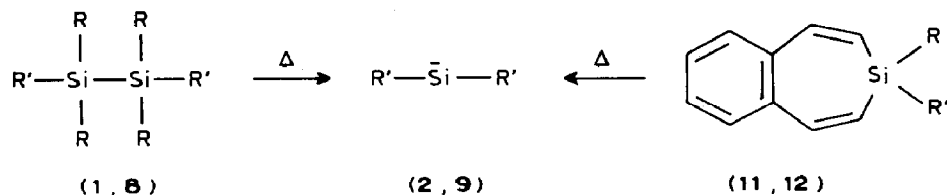


Erhitzt man Disilan **1** gemeinsam mit 2,3-Dimethylbutadien auf 370 °C, isoliert man in 70-proz. Ausbeute das Silacyclopenten **3**. Ähnlich glatt verläuft die Abfangreaktion von Silylen **2** mit 2-Butin. Man erhält in 72-proz. Ausbeute das 1,4-Disilacyclohexadien **4**, in welchem die Methoxygruppen mit Lithiumaluminiumhydrid wiederum bequem gegen Wasserstoffatome auszutauschen sind. Dagegen versagt die Addition von Dimethoxysilylen (**2**) mit Olefinen wie Cyclopentadien, Cyclohexadien, Cyclopenten, Cyclohexen, 1-Hepten sowie mit elektronenarmen (Acrylsäuremethylester, Fumarsäuredimethylester, 1,2-Dichloräthen) oder elektronenreichen π -Systemen (Dihydropyran, Furan). In keinem dieser Fälle findet man die in Analogie zu der Addition von Dialkyl- oder Dichlorsilylen erwarteten Produkte [6].

Ausgehend von Hexachlordisilan läßt sich analog zu **1** auch leicht das Hexaisopropoxy-Derivat **5** herstellen. Entsprechend liefert Tetrachlordimethyldisilan das Disilan **8**. Beide, **5** und **8**, geben bei der Copyrolyse mit 2,3-Dimethylbutadien die Abfangprodukte **7** und **10** in 70- bis 80-proz. Ausbeute, was wiederum beweist, daß intermediär die Silylene **6** und **9** vorgelegen haben müssen. Im Falle von **8** ist bemerkenswert, daß nur Methoxymethylsilylen und nicht auch Dimethoxysilylen (**2**) extrudiert wird. Offensichtlich wandert eine Methoxy- leichter als eine Methylgruppe.

Matrixisolation und spektroskopische Eigenschaften von Alkoxysilylenen

Für den direkten spektroskopischen Nachweis der Silylene **2**, **6** und **9** wurden die Vorläufer **1**, **5** und **8** der Vakuum-Blitzpyrolyse unterworfen und die entstehenden Produkte sofort nach dem Verlassen der Heizzone mit einem Überschuß an Argon auf einem 12 K kalten spektroskopischen Fenster kondensiert. Vor dem Hintergrund, daß auch Benzosilolepine als thermische Silylenquellen dienen können [7], haben wir zur Kontrolle zusätzlich die Benzosilolepine **11** und **12** dargestellt [8] und ebenfalls der Kombination Blitzpyrolyse/Matrixisolation unterworfen.



1, 2, 11 : R = R' = OMe

8, 9, 12 : R = OMe, R' = Me

Untersucht man die auf diese Weise erhaltenen IR-Spektren der Pyrolysate der beiden Dimethoxysilylen-Vorläufer **1** und **11**, so findet man neben den Absorptionen der erwarteten Spaltprodukte Tetramethoxysilan und Naphthalin einen Satz identischer Banden, die wir dem Dimethoxysilylen (**2**) zuordnen [2948.2 (0.02), 2828.0 (0.04), 1460.9 (0.02), 1191.6 (0.15), 1178.1 (0.06), 1074.7 (1.00), 752.4 (0.20), 737.9 (0.13) cm^{-1} (rel. Int.)]. Das UV-Spektrum zeigt eine schwache Bande bei 340 nm und ein intensives Maximum bei 243 nm. Beim Bestrahlen der Matrix mit Licht der Wellenlänge ≥ 310 nm verschwindet die langwellige Bande rasch. Da im parallel dazu aufgenommenen IR-Spektrum keine korrespondierenden Bandenänderungen festzustellen sind, muß die 340 nm-Absorption zu einem in sehr geringer Konzentration vorliegenden Nebenprodukt gehören. Im Kontext mit den weiter unten besprochenen Rechnungen würde eine solche Bande gut auf Methoxysilylen (siehe Tab. 1) passen, welches über das intramolekulare Silylen-Einschiebungsprodukt **13** und anschließende Abspaltung von Formaldehyd entstanden sein könnte. Dafür spricht, daß im IR-Spektrum die Banden von geringen Mengen an Formaldehyd eindeutig nachweisbar sind. Belichtet man nach dem Verschwinden der 340 nm-Bande mit Licht der Wellenlänge 254 nm weiter, dann nimmt allmählich auch die Bande bei 243 nm ab. Parallel dazu verschwinden im IR-Spektrum die oben aufgeführten Absorptionen, aus deren Intensitäten klar hervorgeht, daß sie dem Hauptprodukt der Pyrolyse zuzuordnen sind. Während der Photolyse mit kurzwelligem Licht (254 nm) entsteht eine neue Verbindung, die durch ein UV-Maximum bei 232 nm und IR-Banden bei 2981.0 (0.09), 2851.1 (0.09), 1453.9 (0.13), 1237.6 (0.09), 1182.5 (0.26), 1174.0 (0.22), 1121.2 (0.65), 1104.8 (0.32), 1094.4 (1.00) cm^{-1} (rel. Int.) gekennzeichnet ist. Die Struktur dieses Photoprodukts ist nicht gesichert. Es könnte sein, daß **2** analog der von uns früher untersuchten Methylsilylen-Silaethen-Umlagerung (1,2-H-Verschiebung) [9] eine 1,2-Methylverschiebung unter Bildung von Silaessigsäuremethylester **14** eingeht. Das bereits erwähnte isomere 1-Methoxy-1-silaoxiran (**13**) erscheint uns weniger plausibel, da diese Verbindung keine UV-Absorption im beobachteten Bereich zeigen sollte.

Die beiden Methoxymethylsilylen-Vorläufer **8** und **12** verhalten sich völlig analog. Außer den Absorptionen der Spaltprodukte Trimethoxymethylsilan und Naphthalin zeigen die Spektren IR-Banden für das Methoxymethylsilylen **9** bei 2842.2 (0.12), 1470.0 (0.09), 1218.8 (0.24), 1106.5 (0.36), 1086.7 (0.67), 1084.3 (1.00), 844.2 (0.15), 791.7 (0.24) und 709.2 (0.09) cm^{-1} (rel. Int.), sowie ein UV-Maximum bei 357 nm. Bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge ≥ 310 nm nimmt diese Absorption wiederum ab, und es tauchen neue bei 2241.9 (0.21), 1464.2 (0.05), 1462.3 (0.08), 1318.1 (0.06), 1199.0 (0.03), 1119.0 (0.19), 1100.2 (1.00), 1002.5 (0.18), 862.5 (0.60), 752.1 (0.04), 671.1 (0.20) und 561.8 (0.09) cm^{-1} (rel. Int.) auf. Gleichzeitig ist

Tabelle 1

Experimentelle Elektronenanregungsenergien und berechnete (MNDO) HOMO/LUMO- bzw. S_1/S_0 -Energiedifferenzen von unterschiedlich substituierten Silylenen (R^1-Si-R^2)

R^1	R^2	Experiment		MNDO-Rechnung	
		λ_{\max} (nm)	$\bar{\nu}_{\max}$ (cm^{-1})	$\Delta E_{\text{LUMO/HOMO}}$ (cm^{-1})	$\Delta E_{S_1/S_0}$ (cm^{-1})
CH ₃	Ph (I)	495 ^a	20202	61221	8929
CH ₃	H (II)	480 ^b	20833	62430	8714
CH ₃	CH ₃ (III)	460 ^b	21739	60898	8000
CH ₃	Cl (IV)	407 ^b	24570	66545	14750
CH ₃	OCH ₃ (9)	355 ^c	28169	69488	17500
H	OCH ₃ (V)	340 ^c	29411	69206	16857
Cl	Cl (VI)	315 ^d	31746	70981	21750
O-i-Pr	O-i-Pr (6)	247 ^c	40485	81950	–
OCH ₃	OCH ₃ (2)	243 ^c	41152	81870	29821
F	F (VII)	221 ^e	45248	83644	32536

^a Ar-Matrix: Ref. 15. ^b Ar-Matrix: Ref. 9. ^c Ar-Matrix: diese Arbeit. ^d Ar-Matrix: Ref. 16. ^e Gasphase: Ref. 17.

und den aus den Elektronenspektren entnommenen Anregungsenergien besteht, haben wir mit Hilfe des semiempirischen MNDO-Verfahrens die in der Tab. 1 aufgeführten HOMO-LUMO-Energiedifferenzen im Grundzustand und – zur Überprüfung der dabei erhaltenen Werte – auch die Energieunterschiede zwischen dem elektronischen Grundzustand (S_0) und dem ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1) für die in Tab. 1 aufgeführten Silylene berechnet.

Wie nicht anders zu erwarten, sind die berechneten HOMO/LUMO- bzw. (S_0)/(S_1)-Energiedifferenzen für die Voraussage der absoluten Anregungsenergien nicht brauchbar. Erstere sind durchweg zu hoch, letztere immer zu niedrig. Die Auftragung der Energieunterschiede gegen die gemessenen Bandenmaxima (Fig. 1) zeigt dagegen eine erstaunlich gute lineare Regression. Diese Befunde legen nahe,

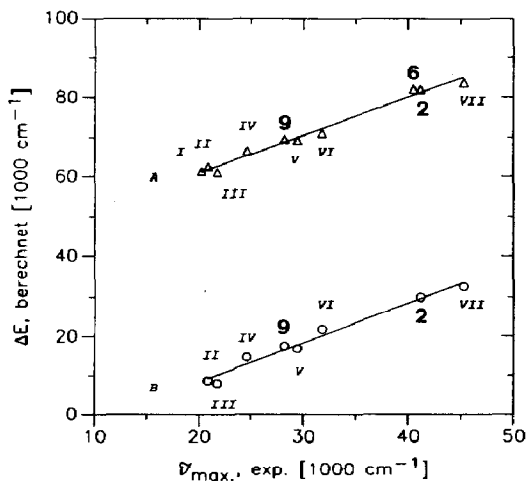
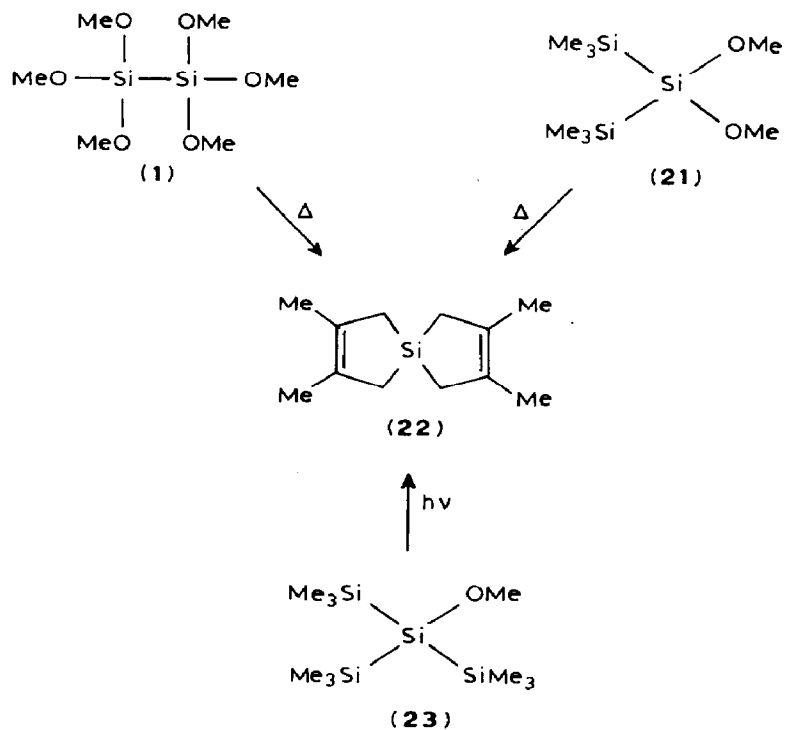
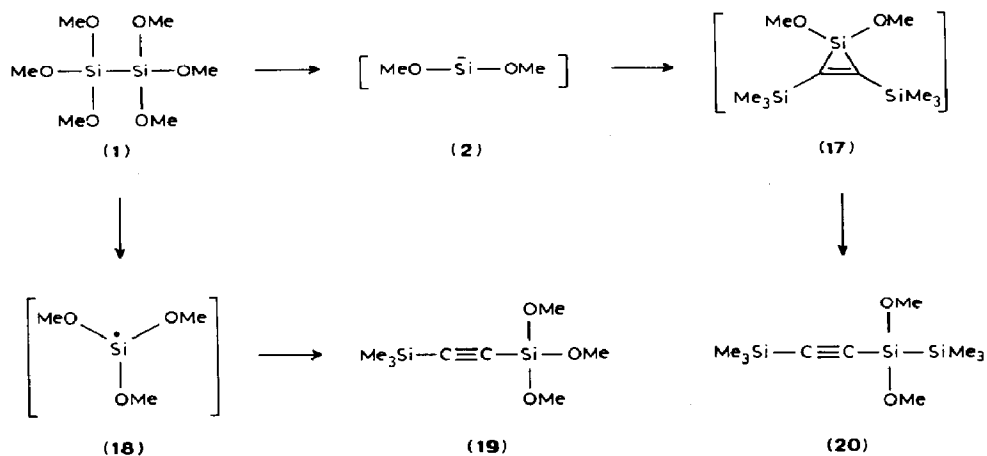


Fig. 1. Korrelationsdiagramm zwischen experimentellen Anregungsenergien ($\bar{\nu}_{\max}$) und HOMO/LUMO-Differenzen (A) bzw. S_0/S_1 -Differenzen (B) von unterschiedlich substituierten Silylenen.

daß die gefundenen unerwartet kurzwelligen UV-Absorptionen der Alkoxysilylene **2**, **6** und **9** diesen Substanzen eigen sind und die Strukturzuordnung richtig ist.

Weitere Beobachtungen mit Alkoxysilylenen

Versucht man eine Copolyolyse von Disilan **1** mit Bis(trimethylsilyl)acetylen, erhält man kein 1,4-Disilacyclohexadien, sondern zwei Produkte, nämlich die of-



fenkettigen Verbindungen **19** und **20**. Letzteres entsteht vermutlich durch Addition von Dimethoxysilylen (**2**) an das Acetylen unter Ausbildung von Siliren **17**. Dieses kann wegen der sterischen Hinderung nicht dimerisieren, sondern unterliegt einem Bindungsbruch unter Öffnung des Dreirings mit anschließender Wanderung einer Trimethylsilylgruppe [18]. Die Isolierung von **19** spricht dagegen dafür, daß **1** nicht nur eine Extrusion von Silylen **2** erleidet, partiell findet offensichtlich auch eine Spaltung in zwei Trimethoxysilylradikale **18** statt. Ein solches kann sich an das Acetylen addieren, und durch nachträgliche Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe entsteht **19**.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß bei der Copyrolyse von **1** mit Dimethylbutadien nicht nur **3**, sondern in 9-proz. Ausbeute auch die Spiroverbindung **22** isoliert wird. Diese erstmals von Gaspar [19] ausgehend von **21** dargestellte Verbindung entsteht nicht über **3** als Zwischenprodukt [15]. Unabhängig von den genannten Autoren [19] haben wir bei der Copyrolyse von **21** und 2,3-Dimethylbutadien gleichfalls die Bildung von **22** beobachtet. Ein weiterer Zugang besteht in der Photolyse von Vorläufer **23** in Gegenwart des Butadiens. In beiden Fällen erfährt das zunächst gebildete Silacyclopenten eine Abspaltung von Methyl-(trimethylsilyl)ether, einer bekannt guten Abgangsgruppe.

Experimenteller Teil

Darstellung und Abfangreaktionen von Alkoxysilylenen

Allgemeine Angaben: Alle Reaktionen wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt, nachdem die Apparaturen vor jeder Umsetzung i. Vak. ausgeheizt und mit Argon gespült worden waren. Die Filtration der feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen erfolgte durch spezielle Schutzgasfritten. Die Abtrennung und Reinigung von Produkten geschah im allgemeinen durch Umkondensieren (Kühlfallen bei -196°C).

Als Quelle für das Si_2Cl_6 diente die "hochsiedende Chlorsilanfraktion" der Fa. Wacker-Chemitronic GmbH, Burghausen. Es wurde eine Fraktion vom Sdp. $144\text{--}146^{\circ}\text{C}$ eingesetzt.

Copyrolysen: Diese wurden in Gasphasen-Durchflußapparaturen (elektrisch beheizte, mikroprozessorgesteuerte Pyrolyseöfen mit Pt/Pt-Rh-Kontrollthermoelement) durchgeführt. Als Treibgas wurde Reinstickstoff eingesetzt. *Variante A:* Leeres Quarzrohr, 25 mm Durchmesser, 60 cm Heizzone, leicht ansteigendes (30°) Rohr; *Variante B:* mit Raschigringen gefülltes Quarzrohr, 13 mm Durchmesser, 30 cm Heizzone, senkrechte Anordnung.

1,1,4,4-Tetramethoxy-1,4-disila-2,5-cyclohexadien [3]

35 g (0.14 mol) Hexamethoxydisilan (**1**) [20] wurden in einen Präzisionstropftrichter gegeben und langsam im Acetylenstrom (Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit mittels Blaszähler vor dem Einlaß in die Pyrolyseapparatur) in die 370°C heiße Zone der Pyrolyseapparatur (Variante A) getropft. Nach einer Kontaktzeit von 15–20 s wurden die Produkte in einer Kühlfalle bei -78°C aufgefangen. Nach Umkondensieren und Vakuumdestillation konnten 9.4 g (0.04 mol, 56%) Disilacyclohexadien (**4** ohne Ring-Methylgruppen) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $70^{\circ}\text{C}/0.3$ Torr erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , Kapillare) $\delta = 6.90$ (s, 4H), 3.48 (s, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Kap.) $\delta = 149.1, 50.4$. MS(70 eV): $m/e = 232$ (13%,

M^+), 217 (37), 202 (54), 161 (100), 151 (85), 121 (95), 91 (54). $C_8H_{16}O_4Si_2$ (232.4): Ber. 232.0587, Gef. 232.0590 (MS).

1,4-Disila-2,5-cyclohexadien [3]

In einem Dreihalskolben mit Hg-Aufsatz, Serumkappe und Innenthermometer wurden 1.1 g (29 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 120 ml Dimethylether bei $-78^\circ C$ vorgelegt. Anschließend spritzte man langsam 6.6 g (28.5 mmol) Tetramethoxy-1,4-disila-2,5-cyclohexadien zu. Nach Rühren und Aufwärmen über Nacht auf Raumtemp., wobei der Ether über das Hg-Ventil abgaste, lieferte die anschließende Umkondensation 1.6 g (14.25 mmol; 50%) 1,4-Disila-2,5-cyclohexadien als klare, farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit. 1H -NMR (Kap.): $\delta = 4.20$ (s,4H,H(1/4)), 7.05 (s,4H,olef.). ^{13}C -NMR (Kap.): $\delta = 144.53$. MS(70 eV): $m/e = 112$ (100%, M^+), 111 (27), 110 (11), 97 (18), 86 (27), 85 (20), 84 (56), 69 (17). $C_4H_8Si_2$ (112.3): Ber. 112.0164, Gef. 112.0142 (MS).

1,1-Dimethoxy-3,4-dimethyl-1-sila-3-cyclopenten (3)

Eine Mischung aus 4.8 g (0.02 mol) **1** und 9.9 g (0.12 mol) 2,3-Dimethylbutadien wurde in die $370^\circ C$ heiße Zone (Pyrolyseapparatur B) getropft. Nach einer Kontaktzeit von ca. 7 s (variabel einstellbar durch Änderung des Trägergasstromes) fing man die Produkte in einer Kühlfalle bei 77 K auf. Nach Aufarbeitung und GC-Trennung konnten Fünfring **3** in 70% (GC) und Bicyclus **22** in 9% (GC) Ausbeute erhalten werden. 1H -NMR ($CDCl_3$, Kap.): $\delta = 3.52$ (s,6H), 1.70 (m,6H), 1.26 (m,4H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, Kap.): $\delta = 128.9$, 50.5, 19.5, 19.2. MS(70 eV): $m/e = 172$ (28%, M^+), 140 (73), 139 (10), 121 (100), 120 (7), 110 (10), 105 (20), 91 (67), 90 (40), 59 (56). $C_8H_{16}O_2Si$ (172.3): Ber. 172.0919, Gef. 172.0934 (MS).

1,1,4,4-Tetramethoxy-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-disila-2,5-cyclohexadien

Ein Gemisch aus 23.2 g (0.1 mol) **1** und 54.1 g (1 mol) 2-Butin wurde in die $370^\circ C$ heiße Zone (Variante A) getropft. Nach üblicher Aufarbeitung konnten 10.4 g (0.036 mol, 72%) Disilacyclohexadien **4** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $110^\circ C/10^{-2}$ Torr erhalten werden. 1H -NMR (CCl_4 , Kap.): $\delta = 3.50$ (s,12H), 1.85 (s,12H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, Kap.): $\delta = 150.4$, 50.2, 15.5. MS(70 eV): $m/e = 288$ (65%, M^+), 273 (88), 257 (13), 219 (100), 197 (29), 189 (92), 159 (27), 135 (31), 91 (27), 59 (79). $C_{12}H_{24}O_4Si_2$ (288.5): Ber. 288.1213, Gef. 288.1210 (MS).

2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-disila-2,5-cyclohexadien

Zu 3.0 g (80 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 120 ml Diethylether bei $-78^\circ C$ tropfte man langsam eine Lösung von 11.5 g (40 mmol) Tetramethoxy-Derivat **4** in 10 ml Ether. Nach 1 h Rühren bei $-78^\circ C$ und 2 h bei Raumtemp., Abkondensieren des Lösungsmittels, nachfolgender Schutzgasfiltration des in n-Pentan aufgenommenen Rückstandes, Einengen der Lösung und Umkristallisation aus n-Pentan konnten 4.55 g (27 mmol; 68%) 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-disila-2,5-cyclohexadien als farblose Kristalle vom Schmp. $73^\circ C$ erhalten werden. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.95$ (br.s,4H,H-1/4), 1.87 (br.s,12H,CH₃). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 149.91$, 17.90. MS(70 eV): $m/e = 168$ (100%, M^+), 153 (75), 140 (37), 127 (27), 112 (48), 97 (30), 83 (65). $C_8H_{16}Si_2$ (168.4): Ber. 168.0791, Gef. 168.0793 (MS).

Hexaisopropoxydisilan (5)

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Synthese von **1** [20]: In einem Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Schutzgasaufsatz, wurde eine Mischung aus 17.0 g (0.28 mol) abs. 2-Propanol und 28.3 g (0.28 mol) trockenem $\text{N}(\text{Et})_3$ in 200 ml abs. n-Pentan vorgelegt. Bei -78°C ließ man 10.0 g (37.5 mmol) Si_2Cl_6 in 20 ml n-Pentan langsam zutropfen. Nach beendeter Zugabe und Auftauen erhitzte man 3 h unter Rückfluß und filtrierte nach Erkalten über eine Argonfritte (Nachwaschen mit n-Pentan). Nach Abziehen der leichtflüchtigen Produkte und Sublimation im Hochvakuum erhielt man 10.9 g (71%) **5** in Form farbloser Kristalle, Schmp. 86°C . (Als Nebenprodukt fiel Octaisopropoxytrisilan in 18% Ausbeute an). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (d,36H), 4.32 (m,6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ,Kap.): $\delta = 64.6, 25.7$. MS(70 eV): $m/e = 395$ (6%, $M^+ - \text{CH}_3$), 351 (26), 241 (35), 201 (10), 200 (18), 199 (92), 163 (16), 159 (25), 158 (37), 157 (100). $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($M^+ - \text{CH}_3$): Ber. 395.2285, Gef. 395.2270 (MS).

1,1-Diisopropoxy-3,4-dimethyl-1-sila-3-cyclopenten (7)

Die Darstellung erfolgte analog zu **3**, ausgehend von 4.1 g (0.01 mol) **5** und 4.9 g (0.06 mol) 2,3-Dimethylbutadien. Ausbeute 71% (GC). Farblose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,Kap.): $\delta = 0.9$ (d,12H), 1.0 (m,4H), 1.46 (m,6H), 4.03 (m,2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ,Kap.): $\delta = 129.4, 65.0, 25.3, 21.6, 18.8$. MS(70 eV): $m/e = 228$ (M^+ ; 73%), 213 (23), 185 (17), 169 (17), 155 (15), 127 (100), 111 (18), 103 (12), 89 (19), 63 (27), 45 (63). $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SiO}_2$ (228.6): Ber. 228.1546, Gef. 228.1551 (MS).

Bei der Pyrolyse entstand als zweites Spaltprodukt *Tetraisopropoxysilan*. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,Kap.): $\delta = 0.86$ (d,24H), 4.04 (m,4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ,Kap.): $\delta = 64.8, 24.7$. MS(70 eV): $m/e = 263$ ($M^+ - \text{H}$, 5%), 249 (65), 205 (17), 191 (26), 165 (72), 149 (18), 121 (56), 105 (76), 79 (100), 63 (80). $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{Si}$ ($M^+ - \text{H}$): Ber. 263.1678, Gef. 263.1681(MS).

1-Methoxy-1,3,4-trimethyl-1-sila-3-cyclopenten (10)

Copyrolyse von 2.1 g (0.01 mol) 1,1,2,2-Tetramethoxy-1,2-dimethyldisilan (**8**), dargestellt durch Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dimethyldisilan [21] mit Methanol [20a,22] in Gegenwart von Triethylamin, mit 4.9 g (0.06 mol) 2,3-Dimethylbutadien bei 480°C (Variante B) lieferte in 78% Ausbeute (GC) Silacyclopenten **10** als farblose Flüssigkeit. (Anhand der Literaturdaten konnte $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ als zweites Spaltprodukt charakterisiert werden). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,Kap.): $\delta = 3.01$ (s,3H), 1.36 (br.s,6H), 0.99 (m,4H), -0.11 (s,3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ,Kap.): $\delta = 129.5, 49.4, 22.7, 18.3, -3.8$. MS(70 eV): $m/e = 156, 141, 124, 109, 75, 59$. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{SiO}$ (156.3): Ber. 156.0970, Gef. 156.0997 (MS).

3,3-Dimethoxy-3H-3-benzosilepin (11)

Zu 1.06 g (4.7 mmol) 3,3-Dichlor-3H-3-benzosilepin [23a] in 15 ml Petrolether wurde unter Eiskühlung ein Gemisch aus 0.45 g (14 mmol) Methanol und 1.41 g (14 mmol) Triethylamin in 2 ml Pentan getropft, dann 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert, das Lösungsmittel abkondensiert und der verbleibende Rückstand bei $70-80^\circ\text{C}/0.5$ Torr umkondensiert. Man erhielt 1.0 g Rohprodukt, welches laut GC-Analyse aus vier Substanzen bestand. Durch präparative GC konnte Benzosilepin **11** abgetrennt werden (Ausb. 73,6%; GC). Die spektralen Daten stimmten mit den Literaturangaben [23] überein.

3-Methoxy-3-methyl-3H-3-benzosilepin (12)

2.0 g (9.2 mmol) Dimethoxyverbindung **11** wurden in 20 ml Diethylether gelöst und bei -78°C innerhalb von 15 min mit 9.2 mmol Methylolithium (Lösung in Diethylether) versetzt. Es wurde 10 min bei -78°C und 15 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand in Pentan aufgenommen und unter Schutzgas von den Salzen abfiltriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel isolierte man ein hellgelbes Öl, welches laut gaschromatographischer Analyse aus sieben Substanzen bestand, wobei eine mit 40% den Hauptanteil bildete. Diese ließ sich gaschromatographisch abtrennen und erwies sich als das Benzosilepin **12**. $^1\text{H-NMR}$ (Cyclohexan- d_{12}): $\delta = 0.1$ (s,3H,Si- CH_3), 3.12 (s,3H, OCH_3), 5.95 (AX-System,2H, J 15 Hz,H(2),H(4)), 6.92–7.37 (m,4H,aromat.), 7.40 (AX-System,2H, J 15 Hz,H(1),H(5), teilweise überdeckt von aromat.H). MS(70 eV): $m/e = 202$ (86%, M^+), 187 (42), 171 (30), 161 (27), 155 (15), 145 (23), 128 (99), 105 (93), 74 (100). $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{SiO}$ (202.1): Ber. 202.0814, Gef. 202.0810 (MS).

Ein sauberes $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Silepin **12** konnte nicht registriert werden, da es in Lösung relativ rasch in das entsprechende Siloxan (formale Abspaltung von Dimethylether) überging. In Deuterocyclohexan nach 12 h bei Raumtemperatur war **12** zu ca. 50% in das Siloxan umgewandelt.

Trimethoxy(trimethylsilylethynyl)silan (19) und Dimethoxy(trimethylsilyl)(trimethylsilylethynyl)silan (20)

Ein Gemisch aus 4.8 g (0.02 mol) Hexamethoxydisilan (**1**) und 17.0 g (0.1 mol) Bis(trimethylsilyl)acetylen wurde in die 370°C heiße Zone (Pyrolyseapparat B) getropft. Nach Aufarbeitung und GC-Trennung konnten **20** (26%;GC) und **19** (11%;GC) erhalten werden.

19: Farblose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{Kap.}$): $\delta = 3.42$ (s,9H), 0.07 (s,9H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{Kap.}$): $\delta = 114.4$, 103.9, 50.8, 0.0. MS (70 eV): $m/e = 203$ ($M^+ - \text{CH}_3$,100%), 187 (4), 173 (97), 157 (8), 143 (50), 127 (12), 113 (12), 86 (23), 73 (14), 59 (49). IR (Film): 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} .

20: Farblose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{Kap.}$): $\delta = 3.35$ (s,6H), 0.05 (s, 9H), 0.00 (s,9H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{Kap.}$): $\delta = 114.5$, 108.0, 50.5, -0.9 , -3.2 . MS (70 eV): $m/e = 260$ (7%, M^+), 245 (37), 215 (62), 187 (10), 155 (36), 117 (17), 89 (23), 73 (100), 59 (81). IR (Film): 2095 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Si}_3\text{O}_2$ ($M^+ - \text{CH}_3$): Ber. 245.0849, Gef. 245.0846 (MS).

5-Sila-spiro[4.4]-2,3,7,8-tetramethyl-2,7-nonadien (22)

Aus 1: Wie bei der Darstellung von **3** bereits erwähnt, konnte bei der Umsetzung von **1** mit 2,3-Dimethylbutadien in 9% Ausbeute Spiroverbindung **22** isoliert werden. Ihre spektroskopischen Daten stimmten mit den Lit.-Angaben [24] überein.

Aus 21: Sehr viel höher war die Ausbeute an **22**, wenn 2,2-Dimethoxy-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan (**21**) eingesetzt wurde: In einem N_2 -Kolben mit Rührstäbchen, Rückflußkühler und Schutzgasaufsatz wurde ein Gemisch aus 1.6 g (0.05 mol) abs.MeOH und 5.0 g (0.05 mol) trockenem NEt_3 in 40 ml abs. Petrolether ($80\text{--}100^{\circ}\text{C}$) vorgelegt. Bei -78°C spritzte man langsam 2.9 g (0.012 mol) Dichlorbis(trimethylsilyl)silan [25] zu. Nach dem Auftauen wurde noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden durch frakt. Destillation 2.5 g (89%) reines **21** vom Sdp. $65^{\circ}\text{C}/9$ Torr als farblose Flüssigkeit erhalten.

Die spektroskop. Daten stimmen mit den Lit-Werten [24,26] überein. Bei der Copyrolyse (Variante B) wurde ein Gemisch aus 2.4 g (0.01 mol) **21** und 4.9 g (0.06 mol) 2,3-Dimethylbutadien in die 480 °C heiße Zone der Apparatur getropft. Nach GC-Trennung konnte Bicyclus **22** in 52% Ausbeute (GC) erhalten werden.

Aus 23: Zur Darstellung von **23** wurde ein Gemisch aus 1.6 g (0.05 mol) abs. MeOH und 5.0 g (0.05 mol) trockenem NEt₃ in 60 ml abs. Petrolether (80–110 °C) vorgelegt. Bei –78 °C spritzte man langsam 5.6 g (0.02 mol) Chlortris(trimethylsilyl)silan [25b] zu. Nach Auftauen, 3 h Kochen unter Rückfluß und Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum (80 °C) wurden 5.3 g (95%) gaschr. reines Silan **23** erhalten, dessen spektroskop. Daten mit den Lit.-Werten [27] übereinstimmten. Bei der Photolyse wurden 1.1 g (0.004 mol) **23**, 3.2 g (0.04 mol) 2,3-Dimethylbutadien und 11 ml Methylcyclohexan in ein Quarzrohr gegeben. Nach mehrmaligem Entgasen wurde bei –75 °C belichtet (254 nm) und der Photolyseverlauf gaschromatographisch verfolgt. Nach 80-proz. Umsatz (8 h) wurde die Reaktion abgebrochen. Nach gaschromatographischer Analyse waren 9% Bicyclus **22** gebildet worden. Das Hauptprodukt (24%) war aber 1-Methoxy-3,4-dimethyl-1-trimethylsilyl-1-sila-3-cyclopenten. ¹H-NMR (CDCl₃/Kap.): δ = 3.40 (s,3H), 1.79 (br.s,6H), 1.54 (m,4H), 0.20 (s,9H). ¹³C-NMR (CDCl₃,Kap.): δ = 130.1, 51.1, 24.0, 19.1, –1.8. MS (70 eV): *m/e* = 214 (*M*⁺,73%), 199 (54), 157 (54), 140 (70), 117 (90), 110 (84), 73 (99), 59 (100). C₁₀H₂₂OSi₂ (214.5): Ber. 214.1209, Gef. 214.1216 (MS).

Matrixisolierung der Silylene **2**, **6** und **9**

Kryostat zur Matrixisolierung: Displex Closed Cycle System CSA 202, Fa. Air Products. Bestrahlungsquellen: Hg Höchstdruckbrenner Osram HBO 200 W mit Gehäuse und Monochromator der Fa. Bausch & Lomb, Hg-Niederdruck-Flächenstrahler der Fa. Gräntzel, Spektrometer: FT/IR-Gerät IFS 85 der Fa. Bruker, UV/VIS-Gerät ACTA MVII der Firma Beckman.

Pyrolyseofen: In einem wassergekühlten Vakuummantel, der direkt an den Kryostaten angeflanscht werden kann, befindet sich ein Pyrolyserohr aus Quarz (Länge 8 cm, innerer Durchmesser 0.8 cm, Länge der Heizzone 5cm), das mit einer Heizspirale (Miniatur-Mantel-Heizleiter, Fa. Philips) umgeben ist. Die Temperaturmessung erfolgte über ein NiCr/Ni-Thermoelement an der Innenwandung des Quarzrohres. Es können Temperaturen bis zu 1000 °C erzeugt werden.

Allgemeine Versuchsbedingungen der Kombination Blitzpyrolyse/Matrixisolation: Die Ausgangsverbindungen **1**, **5**, **8**, **11**, **12** wurden in einem mit dem Pyrolyserohr verbundenen Vorratskolben mittels eines Kältebades soweit abgekühlt (*T_v*, Tab. 2), daß sich ein Dampfdruck von ca. 10^{–4} Torr einstellte, und langsam durch das heiße Pyrolyserohr (*T_p*, Tab. 2) geschickt. Gleichzeitig wurde durch einen gesonderten Einlaß im Kryostaten über ein verstellbares Nadelventil ein großer Überschuß an Argon auf das 12 K kalte spektroskopische Fenster (CsI für IR-, BaF₂ für UV-Messungen) kondensiert.

Matrix-Photolysen:

Belichtung von Dimethoxysilylen (2): 1.5 h, Hg-Niederdruck-Lampe/Vycor (254 nm), vollständiger Umsatz zu neuer Verbindung mit UV-Bande bei 232 nm.
Belichtung von Diisopropoxysilylen (6): 1 h, Hg-Niederdruck-Lampe/Vycor,

Tabelle 2

Pyrolyse der Edukte 1, 5, 8, 11 und 12

Edukt	T_v (°C)	T_p (°C)	Produkte
1	-25	500-800	Dimethylsilylen (2), Tetramethoxysilan, Spur Formaldehyd
5	0	700	Diisopropoxysilylen (6), Tetraisopropoxysilan, Spuren Aceton und Propen
8	-55	700	Methoxymethylsilylen (9), Methyltrimethoxysilan, Spur Formaldehyd
11	25	850	Dimethoxysilylen (2), Anthracen, Spur Formaldehyd
12	25	800	Methoxymethylsilylen (9), Anthracen, Spur Formaldehyd

vollständiger Umsatz, keine neue UV-Bande. *Photoisomerisierung 9 → 16*: 1 h (HBO 200, Filter KG1, > 310 nm), vollständige Isomerisierung von 9 (aus 8 hergestellt) zu 16. Anschließend 20 min, Hg-Niederdruck-Lampe/Vycor, vollständige Rückisomerisierung 16 → 9.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Firma Wacker-Chemitronic GmbH danken wir für eine großzügige Spende von Hexachlordisilan.

Literatur

- G. Maier, H.P. Reisenauer, J. Henkelmann und Ch. Kliche, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 295.
- Zusammenfassungen: (a) W.H. Atwell und D.R. Weyenberg, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 469; *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3438; (b) P.P. Gaspar in M. Jones, Jr. und R.A. Moss (Hrsg.), *Reactive Intermediates*, Vol. 1 (1978) 229, Vol. 2 (1981) 335, Vol. 3 (1985) 333; Wiley, New York; (c) Yi-Noo Tang in R.A. Abramowitch (Hrsg.), *Reactive Intermediates*, Vol. 2 (1982) 297; Plenum Press, New York; (d) L. Fabry, *Chem.-Zt.*, 109 (1985) 281.
- G. Maier, K. Schöttler und H.P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 4079.
- W. Lilienblum und R.W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3405; dort zit. Lit.
- R.A. Moss, M. Wlostowski, S. Shen, K. Krogh-Jespersen und A. Matro, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4443.
- K. Schöttler, geplante Dissertation, Univ. Gießen.
- H. Bock, B. Solouki und G. Maier, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 205; D. Littmann, Dissertation, Univ. Gießen, 1985.
- U. Wessolek-Kraus, Dissertation, Univ. Gießen, 1988.
- G. Maier, G. Mihm, H.P. Reisenauer und D. Littmann, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2369.
- G. Maier, G. Mihm und H.P. Reisenauer, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2351.
- G. Maier, G. Mihm, R.O.W. Baumgärtner und H.P. Reisenauer, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2337.
- I. Dubois, G. Herzberg und R.D. Verna, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 4262; I. Dubois, *Can J. Phys.*, 46 (1968) 2485.
- M.J. Michalczyk, M.J. Fink, D.J. De Young, C.W. Carlson, K.M. Welch, R. West und J. Michl, *Silicon, Germanium, Tin, and Lead Compounds*, 9 (1986) 75.
- Y. Apeloig und M. Karni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1048.
- H. Kraus, Dissertation, Univ. Gießen, 1988.
- D.E. Milligan und M.E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 1938.

- 17 V.M. Khamma, G. Besenbruch und J.C. Margrave, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 2310.
- 18 D.G. White und E.G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3897; C.H. Haas und M.A. Ring, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2253; R.T. Conlin, P.P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 868, K.M. Welsh, Dissertation, Madison (USA), 1987.
- 19 P.P. Gaspar, Y.S. Chen, A.P. Helfer, S. Konieczny, E.C.-L. Ma und S.-H. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7344; Ref [2b], Vol. 3 (1985) 335.
- 20 (a) F. Höfler und E. Hengge, *Monatsh. Chem.*, 103 (1972) 1513; (b) F. Höfler, *ibid.*, 106 (1975) 593.
- 21 (a) H. Sakurai, T. Watanabe und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) P15; (b) E. Hengge, H.-D. Pletka und F. Höfler, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 325.
- 22 E. Hengge und M. Holtschmidt, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 340.
- 23 (a) L. Birkofer, H. Haddad und Zamarlik, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) C57; (b) L. Birkofer und H. Haddad, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3314.
- 24 T.J. Barton, S.A. Burns, P.P. Gaspar und Y.S. Chen, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13 (1983) 881.
- 25 (a) H. Burger und W. Kilian, *J. Organomet. Chem.*, 18 (1969) 299; (b) H. Burger, W. Kilian und K. Burczyk, *ibid.*, 21 (1970) 291; (c) H. Gilman und R.L. Harrell, *ibid.*, 5 (1966) 199.
- 26 C.G. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6613.
- 27 Y. Nakadaira, T. Kobayashi, T. Otsuka und H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 486.