

SYNTHESE UND CHEMIE VON 4R-SILACYCLOHEXA-2,5-DIENEN UND 4R-SILACYCLOHEXA-2,4-DIENEN

G. MÄRKL *, H. BAIER, P. HOFMEISTER, F. KEES und C. SOPER

Chemisches Institut der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D84 Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Februar 1979)

Summary

The 1(*Z*),4(*Z*)-1,5-dilithium-3*R*-3-methoxypenta-1,4-dienes, available by cleavage of 1,1-di-*n*-butyl-4*R*-4-methoxy-1-stannacyclohexane-2,5-dienes with *n*-BuLi in ether, react with dichlorosilanes ($R'R''SiCl_2$; R' , R'' = H, alkyl, aryl, alkoxy) to give 1*R'*,1*R''*,4*R*-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienes.

Cleavage of the ether group with BBr_3 , BCl_3 or PCl_3 gives 6-chloro(bromo)-1-silacyclohexa-2,4-dienes or 1,5-dichloro-1-silacyclohexa-2,4-dienes, respectively.

Ether cleavage of 4*R*-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienes with sodium results in the formation of 4*R*-1-silacyclohexadienyl anions, which can be hydrolyzed to give 1-silacyclohexa-2,4-dienes which react further with trichloromethylsilane to give 6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dienes.

Phase transfer-catalyzed conversion of 1-chlorosilacyclohexadienes into the fluoro derivatives as well as further substitution reactions of 1-chlorosilacyclohexadienes are described.

The 1H NMR, ^{13}C NMR, IR and mass spectra of the silacyclohexadienes are discussed.

Zusammenfassung

Die durch Spaltung von 1,1-Di-*n*-butyl-4*R*-4-methoxy-1-stannacyclohexa-2,5-dienen mit *n*-BuLi in Ether erhaltenen 1(*Z*)4(*Z*)-1,5-Dilithium-3*R*-3-methoxypenta-1,4-diene reagieren mit Dichlorsilanen ($R'R''SiCl_2$, R' , R'' = H, Alkyl, Aryl, Alkoxy) zu den 1*R'*,1*R''*,4*R*-4-Methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienen.

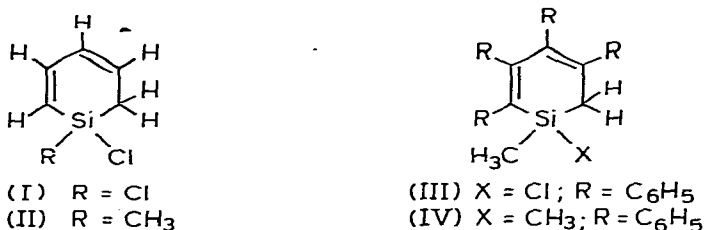
Durch Spaltung der Ethergruppe mit BBr_3 , BCl_3 oder PCl_3 werden die 6-Chlor-(brom)-1-silacyclohexa-2,4-diene bzw. die 1,6-Dichlor-1-silacyclohexa-2,4-diene erhalten. Die Etherspaltung der 4*R*-4-Methoxy-1-silacyclohexa-2,5-diene mit Natriumpulver führt zur Bildung der 4*R*-1-Silacyclohexadienylanionen, die zu den 1-Silacyclohexa-2,4-dienen hydrolysiert werden und mit Trimethylchlorsilan zu den 6-Trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dienen abreagieren.

Die phasentransferkatalysierte Umwandlung der 1-Chlor-1-silacyclohexa-

diene in die 1-Fluorderivate und weitere Substitutionsreaktionen der 1-Chlor-1-silacyclohexadiene werden beschrieben.

Die $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR- und Massenspektren der Silacyclohexadiene werden diskutiert.

Für die Synthese von Silacyclohexadienen sind nur wenige und nur zum Teil verallgemeinerungsfähige Methoden bekannt. Benkeser und Mitarb. [1] gelingt, ausgehend von 1,1-Dichlor-1-silacyclohex-2-en über dessen *N*-Bromsuccinimid-Bromierung und thermische Dehydrobromierung der Zugang zum 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,4-dien (I). Sowohl I als auch das 1,1-Dichlor-1-silacyclohex-2-en dienen als Schlüsselsubstanz für die Darstellung einer Reihe am Silizium alkyl- und arylsubstituierter Silacyclohexadiene [2,3]:

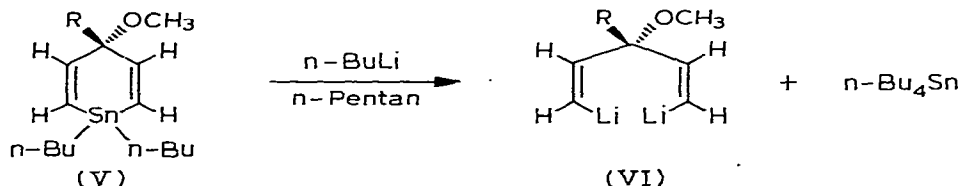


Eine elegante Methode zur Darstellung von I und 1-Alkyl-1-chlor-1-silacyclohexa-2,4-dienen, z.B. II, stellt die Umsetzung von Cyclopentadien mit Hexachlordisilan bzw. 1,2-Dimethyl-tetrachlordisilan bei 500–600°C dar [4,5], hier unterliegen die Cycloaddukte der Silylene an Cyclopentadien der Ringerweiterung zu I bzw. II.

1,4-Dilithium-tetraphenylbuta-1,3-dien [6], neben dem 1,4-Dilithium-1,4-diphenylbuta-1,3-dien die einzige bekannte offenkettige 1,4-bifunktionell-metallorganische Verbindung von 1,3-Dienen, kann auch zur Synthese entsprechender hocharylierter Silacyclohexa-2,4-diene herangezogen werden. Nach Rühlmann unterliegt 1-Methyl-1-chlormethyl-tetraphenyl-1-silacyclopentadien der AlCl_3 -katalysierten Ringerweiterung zu III [7]. Wir konnten zeigen, dass Dimethylchlormethylchlorsilan mit 1,4-Dilithium-tetraphenylbuta-1,3-dien direkt zu IV abreagiert [8].

4-Cyclohexyl-4-methoxy-1,1-dialkyl(-diaryl)-1-silacyclohexa-2,5-diene

Wir berichteten über die Spaltung von 1,1-Di-*n*-butyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1-stannacyclohexa-2,5-dien (Va) mit *n*-Butyllithium in *n*-Pentan bei -10°C zu 1(*Z*),4(*Z*)-1,5-Dilithium-3-cyclohexyl-3-methoxy-penta-1,4-dien (VIa) und Tetra-*n*-butyl-stannan [9]:

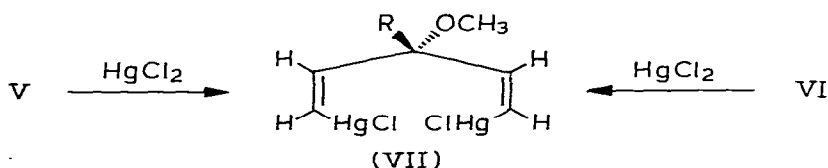


- (a, R = cyclo-C₆H₁₁;
b, R = C₆H₅;
c, R = C(CH₃)₃)

Diese Reaktion entspricht der von Seyferth [10] beschriebenen Darstellung von Vinylolithium durch Einwirkung von Phenyllithium auf Tetravinylstannan. Die Dilithium-Verbindung VI stellt das erste offenkettige 1,5-bifunktionell metallorganische Pentadienylsystem dar. Vor kurzem beschrieb Jutzi [11] den Zugang zum 1(*Z*),4(*Z*)-1,5-Dilithium-penta-2,4-dien durch Metallierung des entsprechenden Dijodids mit *n*-BuLi in *n*-Pentan bei -50°C .

Die Dilithiumverbindung VIa ($\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) scheidet sich aus der *n*-Pentanolösung unter den angegebenen Reaktionsbedingungen als gelbes bis ockerfarbenes Pulver ab, das unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Substanz isoliert werden kann und sogar bei Raumtemperatur einige Zeit haltbar ist. Über die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopischen Untersuchungen von VI wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Die Umsetzung von VIa mit HgCl_2 in etherischer Lösung bei Raumtemperatur liefert das farblose, schwerlösliche Diquecksilbersalz VIIa. Sowohl VIIa als auch VIIb werden auch durch direkte Umsetzung der Zinnverbindungen V mit HgCl_2 in acetonischer Lösung bei Raumtemperatur erhalten:

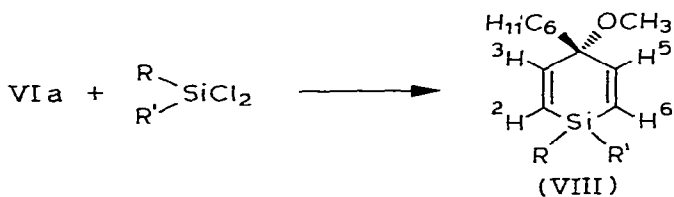


(a, $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; b, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Literatur [12] werden die Vinylreste auf das HgCl_2 übertragen. Für die Sn/Hg-Metall-Austauschreaktion ist die Wahl des Solvens entscheidend. In Diethylether sind die Ausbeuten bereits geringer, in Tetrahydrofuran, in denen VII z.T. löslich ist, werden nur stark verunreinigte Produkte in mässigen Ausbeuten erhalten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von VII (AA'BB'-Spektrum für die Vinyl-H) und die IR-Spektren (Out-of-plane-Deformations-Schwingung *cis*-1,2-disubstituierter Olefine bei $680\text{--}720\text{ cm}^{-1}$) beweisen die 1(*Z*),4(*Z*)-Struktur auch für VII.

Die Dilithium-Verbindung VIa reagiert in etherischer Lösung bei Raumtemperatur, entsprechend ihrer 1(*Z*),4(*Z*)-Struktur, glatt mit Dichlorsilanen zu den 4-Cyclohexyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienen (VIII):



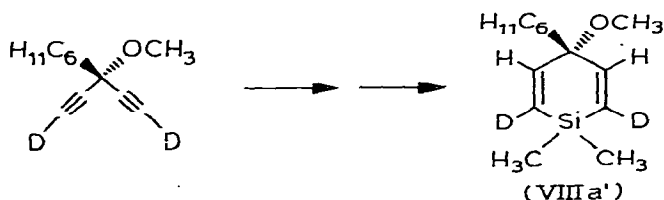
(a, $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; b, $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)

1,1-Dimethyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-diene (VIIIa, $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$) und das 1,1-Diphenyl-silacyclohexa-2,5-dien (VIIIb, $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) werden in 72–81-proz. bzw. 69-proz. Ausb. erhalten. Die gebildeten Silacyclohexa-2,5-diene enthalten, auch wenn die Lithium-Verbindung VIa vor der Umsetzung isoliert wurde, noch Tetra-*n*-butyl-stannan, das nur im Falle von

VIIIb destillativ abgetrennt werden kann. Wir fanden, dass sich durch Säulen-chromatographie an Kieselgel 60 die Silacyclohexadiene VIII bequem rein dar-stellen lassen. Mit Petrolether (50/70) wird zunächst das Tetra-*n*-butyl-stannan quantitativ eluiert, mit Petrolether (50/70)/Ether (1/1) erhält man hierauf reines VIII, auf eine gaschromatographische Reinigung [9] kann somit verzichtet werden.

Die Struktur von VIII wird durch die spektroskopischen Daten zweifelsfrei gesichert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von VIIIa und VIIIb (Bruker 90 MHz) zeigen die Silacyclohexadien-Ringprotonen ($\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^5, \text{H}^6$) als AA'BB'-Systeme, deren Kopplungskonstanten J und chemische Verschiebungen durch Computersimula-tion (LAOCOON-LAME) ermittelt wurden. Fig. 1 zeigt das experimentelle und das gerechnete Spektrum des AA'BB'-Teils von VIIIa, die berechneten J - und δ -Werte sind in Tab. 1 enthalten.

Um über die Zuordnung von H^2/H^6 bzw. H^3/H^5 zum AA'BB'-Spektrum zu entscheiden, wurde das 1,1-Dimethyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-2,6-dideutero-silacyclohexa-2,5-dien (VIIIa') auf dem nachstehend formulierten Weg darge-stellt:



Aus dem aus 3-Cyclohexyl-3-methoxy-penta-1,4-diin durch H/D-Austausch mit $\text{CH}_3\text{OD/DBN}$ * dargestellten 1,5-Dideuteropenta-1,4-diin über das 2,6-Di-deutero-1,4-dihydrostannan (Va') und 1,5-Dilithium-1,5-dideuteropenta-1,4-dien (VIa') wird VIIIa' erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) von VIIIa' liegen die Ringprotonen H^3, H^5 bei 6.38 ppm (s), damit sind dem bei tief liegendem Feld beobachteten Teil des AA'BB'-Spektrums die H^3, H^5 -Protonen zuzuordnen.

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrn (^1H -Breitbandenkopplung und off resonance) (Tab. 2) wird die Zuordnung zu den Silacyclohexadien-C-Atomen durch die $^{13}\text{C}-^2\text{D}$ -Kopplung von C^2 und C^6 in VIIIa' und deren geringe Signal-Intensität als Folge der Reduktion des Kern-Overhauser-Effektes bestätigt.

Die π -Elektronendichte an $\text{C}^{3,5}$ erweist sich als geringer als an $\text{C}^{2,6}$. Dies ist ein Ergebnis des elektronenanziehenden Charakters des Siliziums durch $p\pi-d\pi$ -Wechselwirkung, wie sie insbesondere auch durch PE-spektroskopische Mes-sungen erhärtet wurde [13].

Die Stereochemie der Silacyclohexa-2,5-diene ist nicht bekannt. Modellbe-trachtungen lassen aber für die in 1- und 4-Stellung jeweils disubstituierten Vertreter VIII annehmen, dass durch den Raumbedarf der Substituenten eine praktisch planare Anordnung des Cyclohexa-2,5-dien-rings erzwungen wird, die Diskussion konformationsisomerer Wannenformen erübrigt sich damit.

Für die am Silizium symmetrisch substituierten Silacyclohexa-2,5-diene (VIIIa und VIIIb) sind natürlich auch keine Konfigurationsisomeren möglich, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigen dies. Im 90 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3)

* DBN = Diazabicyclononen.

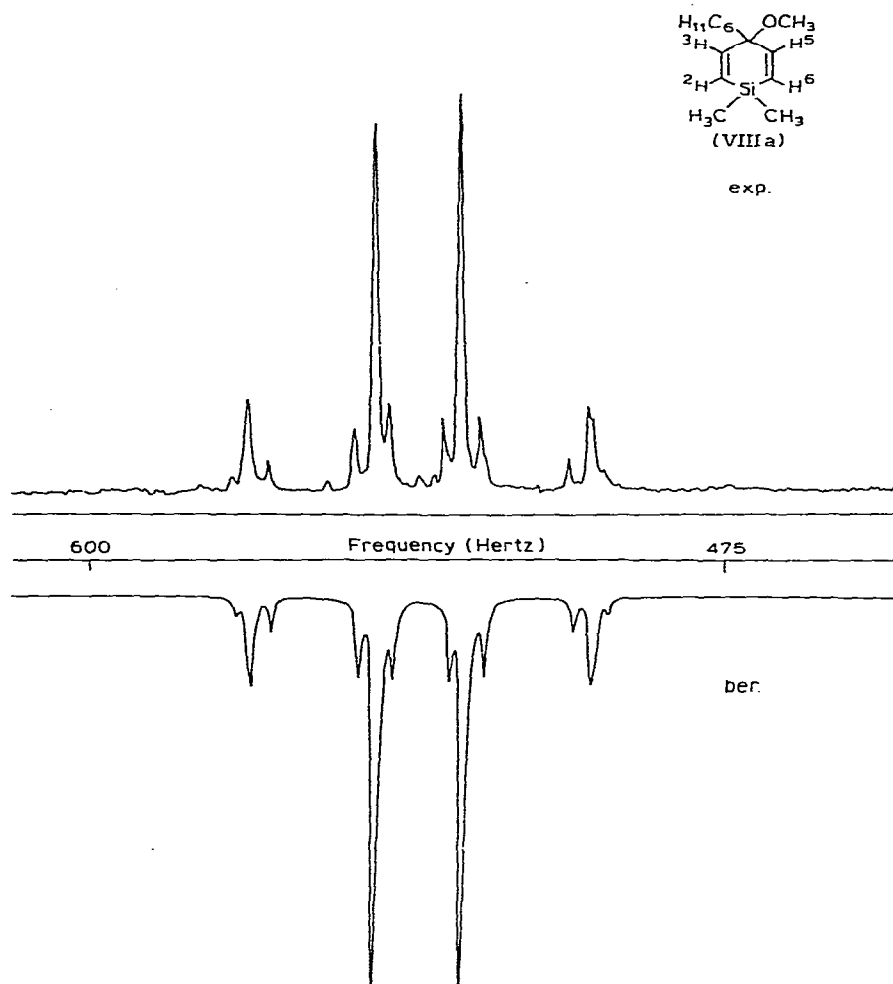


Fig. 1. AA'BB'-Teil des Spektrums von VIIIa. Experimentell und berechnet spiegelbildlich geplottet.

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN VON VIIIa UND VIIIb (Bruker 90 MHz, CDCl₃)

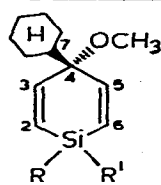
VIIIa:	Si-CH ₃ : 0.083 (s), 0.103 (s); OCH ₃ : 3.13 (s); C ₆ H ₁₁ : 0.81–1.92 (m)
	$\delta(\text{H}^2, \text{H}^6)$: 550.25 ± 0.07 Hz (6.11 ppm)
	$\delta(\text{H}^3, \text{H}^5)$: 570.78 ± 0.07 Hz (6.34 ppm)
VIIIb:	OCH ₃ : 3.21 (s); C ₆ H ₁₁ : 0.82–1.93 (m) C ₆ H ₅ : 7.21–7.61 (m)
	$\delta(\text{H}^2, \text{H}^6)$: 581.52 ± 0.13 Hz (6.46 ppm)
	$\delta(\text{H}^3, \text{H}^5)$: 595.89 ± 0.13 Hz (6.62 ppm)

J (Hz)	H ² /H ³ = H ⁵ /H ⁶	H ² /H ⁵ = H ³ /H ⁶	H ² /H ⁶ = H ³ /H ⁵
VIIIa	14.787 (±0.086) ^a	-0.054 (±0.08)	2.462 (±0.118)
VIIIb	14.637 (±0.134)	0.027 (±0.122)	2.349 (±0.225)

^a Standardabweichung.

TABELLE 2

¹³C-NMR-Spektren von VIIIa und VIIIb (Breitbandentkopplung, CDCl₃, TMS int. Standard)

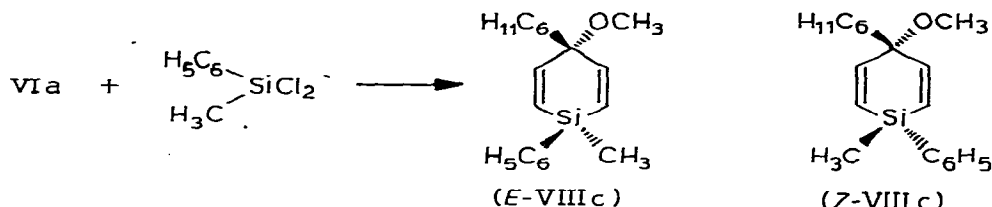
	VIIIa, R = R' = CH ₃			OCH ₃	C ⁷	Si(CH ₃) ₂
	C ^{2,6}	C ^{3,5}	C ⁴			
	130.7	150.1	80.6	51.4	47.4	-1.54; -1.99
	VIIIb, R = R' = C ₆ H ₅			51.8	47.8	Si(C ₆ H ₅) ₂
	129.5	152.4	80.5			

von VIIIa werden für die Si-CH₃-Gruppen zwei scharfe, getrennte Signale bei 0.08 und 0.103 ppm beobachtet, die OCH₃-Gruppe zeigt ein scharfes Signal bei 3.13 ppm.

Bei der Umsetzung von VIa mit unsymmetrischen Dichlorsilanen (R ≠ R') ist hingegen die Bildung konfigurationsisomerer Silacyclohexa-2,5-diene zu erwarten.

Phenyl-methyl-dichlorsilan [14] reagiert mit VIa in 64-proz. Ausbeute zu 1-Methyl-1-phenyl-4-methoxy-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (VIIIc).

Im 90 MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von VIIIc werden zwei Methylsignale sowie zwei OCH₃-Signale beobachtet (Tab. 3). Die Linienintensität zeigt, dass die Isomeren mit der *E*- bzw. *Z*-Konfiguration überraschend nahezu im Verhältnis 1/1 (46/54) gebildet werden:



Eine Zuordnung der ¹H-NMR-Daten zu den Isomeren ist mit Vorsicht durch einen Vergleich der δ-Werte der OCH₃-Gruppen in VIIIc mit den entsprechenden Werten von VIIIa und VIIIb möglich. Der bei höherem Feld zu beobachtende δ-Wert OCH₃ = 3.17 ppm entspricht dem von VIIIa (3.14 ppm) und ist dem *E*-Isomeren zuzuordnen, der δ-Wert OCH₃ = 3.23 ppm entspräche dem von VIIIb, δ 3.20 ppm und damit dem *Z*-Isomeren.

Die Silacyclohexadien-Ringprotonen der *E/Z*-Isomeren zeigen entsprechend zwei AA'BB'-Systeme (Fig. 2). Die zu jedem Isomeren gehörenden AA'BB'-Systeme wurden simuliert (LAOCOON-LAME) und geplottet. Ihre additive Darstellung ist in Fig. 2 dem experimentell beobachteten System gegenübergestellt.

Tabelle 3 enthält die für die *E/Z*-Isomeren VIIIc berechneten δ- und *J*-Werte des 90 MHz-¹H-NMR-Spektrums.

Bei einer thermodynamischen Steuerung der Ringschlussreaktion von VIa mit Phenyl-methyl-dichlorsilan wäre mit einer bevorzugten Bildung von *Z*-VIIIc zu rechnen, da die Befunde der Konformationsanalyse an Cyclohexanderivaten

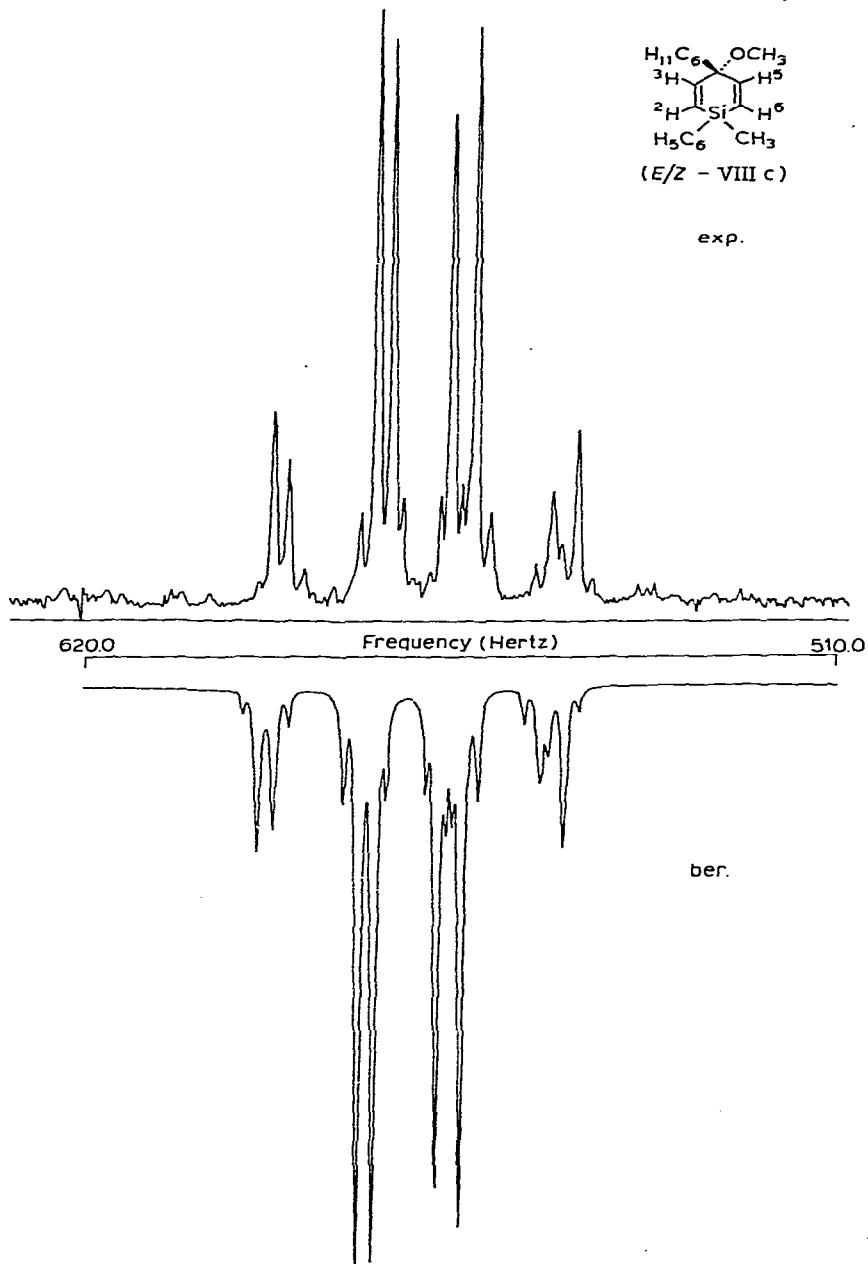


Fig. 2. AA'BB'-Teil des Spektrums von VIIIc. Experimentell und berechnet spiegelbildlich geplottet.

erwarten lassen, dass die in einer äquatorialen Konformation vorliegenden "grossen" Substituenten in 1- und 4-Stellung den kleineren Substituenten in 4- und 1-Stellung gegenüberstehen. Das 1/1-Isomerenverhältnis bei der Bildung von VIIIc spricht für eine statistische Produktverteilung.

TABELLE 3

¹H-NMR-SPEKTREN VON VIIIc (Bruker 90 MHz, CDCl₃)

<i>E</i> -VIIIc:	SiCH ₃ : 0.408 (s); OCH ₃ : 3.17 (s); C ₆ H ₁₁ : 0.79—1.95 (m); C ₆ H ₅ : 7.24—7.61 (m) ppm		
	δ(H ² , H ⁶): 563.35 ± 0.16 Hz (6.26 ppm);		
	δ(H ³ , H ⁵): 582.42 ± 0.16 Hz (6.47 ppm);		
<i>Z</i> -VIIIc:	SiCH ₃ : 0.437 (s); OCH ₃ : 3.23 (s); C ₆ H ₁₁ : 0.79—1.95 (m); C ₆ H ₅ : 7.24—7.61 (m) ppm		
	δ(H ² , H ⁶): 559.25 ± 0.05 Hz (6.21 ppm);		
	δ(H ³ , H ⁵): 585.31 ± 0.05 Hz (6.50 ppm);		
<i>J</i> (Hz)	H ² /H ³ = H ⁵ /H ⁶	H ² /H ⁵ = H ³ /H ⁶	H ² /H ⁶ = H ³ /H ⁵
<i>E</i> -VIIIc	14.78 (±0.2) ^a	-0.136 (±0.185)	2.385 (±0.28)
<i>Z</i> -VIIIc	14.80 (±0.06)	-0.055 (±0.06)	2.614 (±0.08)

^a Standardabweichung

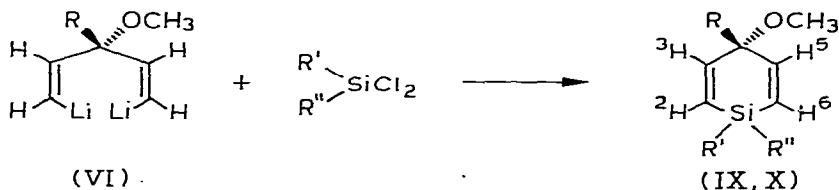
Spaltung der 4*R*-4-methoxy-1,4-dihydrostannane (V) mit *n*-Butyllithium in Ether

4*R*-4-Methoxy-1,1-dialkyl(-diaryl)-1-silacyclohexa-2,5-diene

Die Spaltung des 4-Cyclohexyl-4-methoxy-stannacyclohexadiens (Va) mit *n*-BuLi zu VIa erweist sich als nicht generell auf die in 4-Stellung alkyl- bzw. aryl-substituierten Zinn-heterocyclen, z.B. Va, Vc übertragbar. Weder bei der Umsetzung mit *n*-BuLi, *n*-BuLi/TMEDA noch mit Phenyllithium in *n*-Pentan ist wie bei VIa die Abscheidung der Dilithium-Verbindungen VIb, VIc zu beobachten; die direkte Umsetzung der so erhaltenen Reaktionslösungen mit Dihalogensilanen führt nur in geringen Ausbeuten bzw. überhaupt nicht zu den erwarteten Silacyclohexa-2,5-dienen.

Systematische Untersuchungen führen zu dem überraschenden Ergebnis, dass die Umsetzung der Stannacyclohexadiene V mit *n*-BuLi in Diethylether bei 0°C zur glatten Spaltung der Sn—C-Bindung unter Bildung der 1(*Z*),4(*Z*)-1,5-Dilithium-3*R*-3-methoxy-penta-1,4-diene (VIb, R = C₆H₅ und VIc, R = (H₃C)₃C als auch Va, R = C₆H₁₁) führt, die Lithium-Verbindungen bleiben hierbei im Ether gelöst.

Bei der Zugabe von Dialkyl-, Diaryl- bzw. Alkylaryl-dihalogensilanen zu den frisch bereiteten etherischen Lösungen von VI bilden sich in guten Ausbeuten die Silacyclohexa-2,5-diene (IX) (R = C₆H₅, bzw. R = (H₃C)₃C); die Addition von dem gleichzeitig entstandenen Tetra-*n*-butylzinn gelingt wie oben beschrieben durch Säulenchromatographie an Kieselgel.



(VIb, R = C₆H₅; VIc, R = C(CH₃)₃; IXa, R = C₆H₅; R' = R'' = CH₃; IXb, R = R' = R'' = C₆H₅; Xa, R = C(CH₃)₃; R' = R'' = CH₃; Xb, R = C(CH₃)₃; R' = R'' = C₆H₅)

Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von IX und X sind in Tab. 4 zusammengestellt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IXa sind wie in VIIIa 2 Si-CH₃-Signale zu beobachten, dass in Xa nur ein CH₃-Signal auftritt, ist sicher ein zufälliges Ergebnis. Die Phenylsubstitution in 4-Stellung in X bewirkt eine Tieffeldverschiebung der OCH₃-Signale um ~ 0.2 ppm. Die Silacyclohexadien-Ring-Protonen (H², H³, H⁵, H⁶) geben sämtlich AA'BB'-Spektren, in Tab. 4 sind die nach LAOCOON-LAME für IX und X berechneten δ - und J -Werte angegeben.

Die Massenspektren (CH₅, 70 eV) der Silacyclohexa-2,5-diene VIII–X (Schema 1) zeigen in Abhängigkeit von den Substitutionsmustern am Silizium

SCHEMA 1

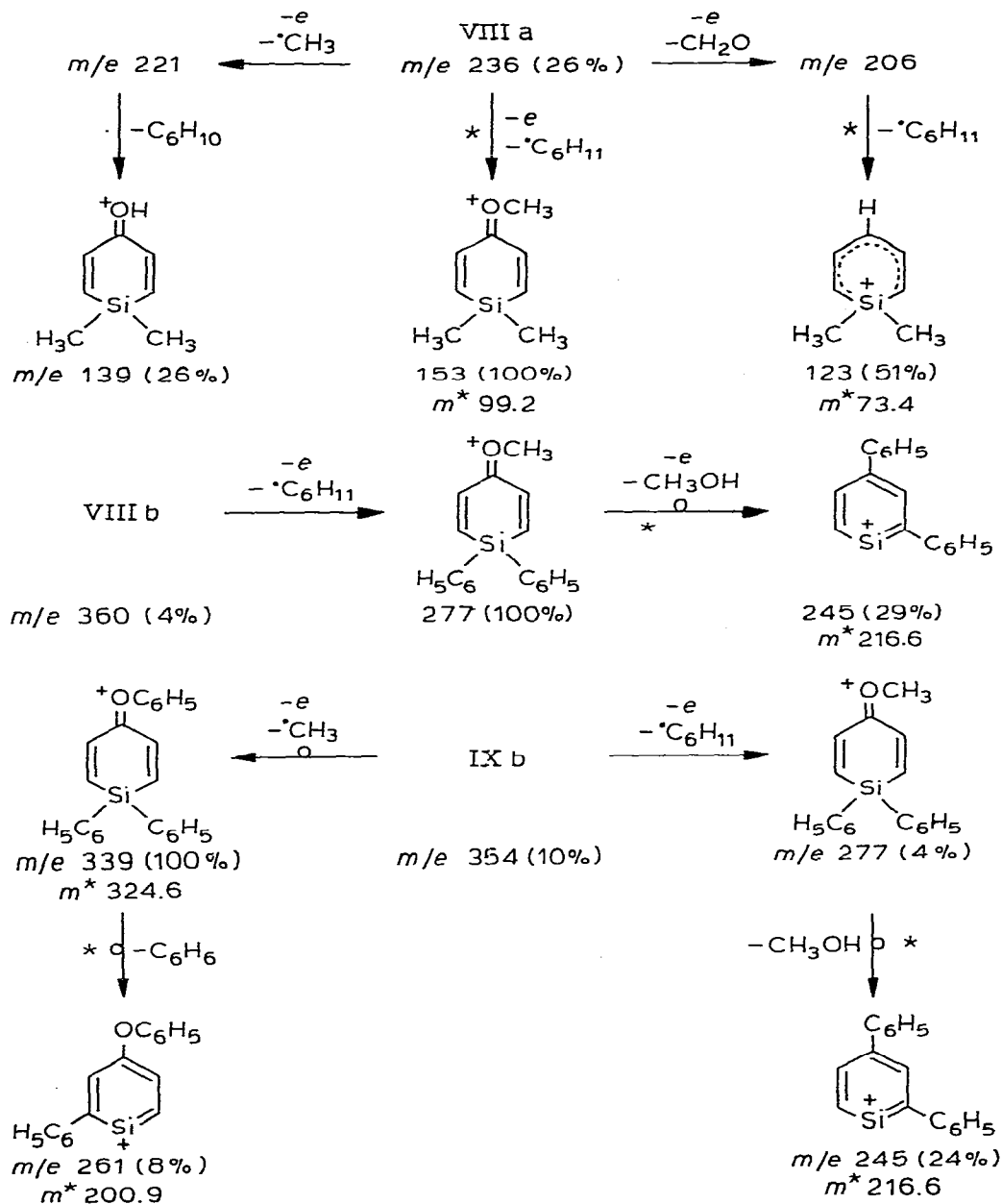
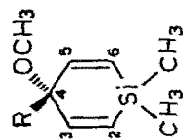


TABELLE 4
 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN}$ (Bruker 90 MHz; CDCl_3) UND $^{13}\text{C-NMR-SPEKTREN}$ (Bruker 22.63 MHz, CDCl_3) VON IX UND X

$^1\text{H-NMR}$	Kopplungskonstanten J (Hz)												
	SiR_2	R	OCH_3	H^2, H^6	H^3, H^5	$\text{H}^2/\text{H}^3 = \text{H}^5/\text{H}^6$	$\text{H}^2/\text{H}^5 = \text{H}^3/\text{H}^6$	$\text{H}^2/\text{H}^6 = \text{H}^3/\text{H}^5$	$\text{C}^2,6$	$\text{C}^{3,5}$	C^4	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Si-OCH_3
IXa	0.182 (s) 0.199 (s)	7.17–7.53 (m)	3.34 (s)	552.81 Hz 6.14 ppm	578.88 Hz 6.43 ppm	14.65 ± 0.06	-0.032 ± 0.06	2.589 ± 0.08					
Xa	0.095 (s)	0.94 (s)	3.12 (s)	550.59 Hz 6.20 ppm	588.96 Hz 6.54 ppm	14.78 ± 0.2	-0.135 ± 0.18	2.39 ± 0.28					
IXb		3.43 (s)	3.43 (s)	582.59 Hz 6.47 ppm	603.11 Hz 6.70 ppm	14.43 ± 0.08	-0.055 ± 0.07	2.468 ± 0.124					
Xb		3.25 (s)	3.25 (s)	583.09 Hz 6.48 ppm	614.82 Hz 6.83 ppm	15.02 ± 0.05	-0.022 ± 0.04	2.512 ± 0.07					

 $^{13}\text{C-NMR}$ 

und in 4-Stellung verschiedene Fragmentierungsschemata. Bei allen in 4-Stellung Cyclohexyl- und *t*-Butyl-substituierten Systemen sind die $[M - \text{C}_6\text{H}_{11}]^+$ bzw. $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$ -Ionen die basepeaks.

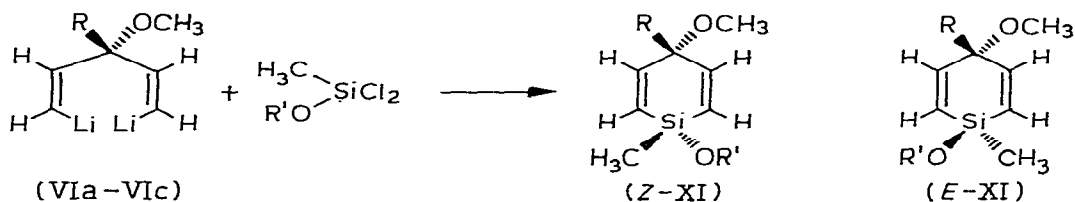
Sowohl bei den am Silizium alkyl- wie arylsubstituierten Silacyclohexadienen kommt es zu Umlagerungen unter Alkyl- bzw. Arylwanderung und Bildung von Silabenzolkationen.

1-Methyl-1-alkoxy-4*R*-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-diene

Die 1(*Z*),4(*Z*)-1,5-Dilithium-3*R*-3-methoxypenta-1,4-diene (VIa–VIc) reagieren mit Alkyl- und Arylalkoxydichlorosilanen ebenfalls glatt zu den 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-1-alkoxy-4*R*-4-methoxysilacyclohexa-2,5-dienen (XI).

1-Alkoxy-1-silacyclohexadiene sind bislang in der Literatur nicht beschrieben, 1-Alkoxy-1-silacyclopentadiene wurden erstmals durch Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1-silacyclopentadien-Eisentricarbonyl mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in Dioxan/wssrg. Perchlorsäure zum Silanol und anschließende Verätherung der Si–OH-Gruppe mit Diazomethan/ BF_3 oder $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ gasf. als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe erhalten [15].

Nachfolgend werden die Umsetzungen von VI mit Methylmethoxy-dichlorosilan [16], methylisopropoxy- [17] und Methyl-*t*-butoxy-dichlorsilan [18] zu XI beschrieben:



(a, R = cyclo- C_6H_{11} ; R' = CH_3 ; b, R = cyclo- C_6H_{11} ; R' = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
c, R = cyclo- C_6H_{11} ; R' = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; d, R = C_6H_5 ; R' = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

Obwohl Si–OR-Alkoxygruppen auch in den Silacyclohexa-2,5-dienen (siehe unten) durch metallorganische C-Nucleophile substituiert werden, kommt es hier nicht zu störenden Nebenreaktionen der Si–OR'-Reste in XI mit den Dilithium-Verbindungen VI.

Im Gegensatz zu den am Silizium symmetrisch substituierten Silacyclohexadienen VIII–X ist für XI (wie für VIIIc) die Bildung von diastereotopen Konfigurationsisomeren (*E/Z*) zu erwarten. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen dies, die *E/Z*-Isomerenverhältnisse sind deutlich von den Substituenten R und R' abhängig. Das Vorliegen der *E/Z*-Isomere zeigt sich daran, dass (mit Ausnahme von XIa) jeweils 2 Si– CH_3 - und C– OCH_3 -Signale, entsprechend dem Isomerenverhältnis, unterschiedlicher Intensität beobachtet werden, für die Si–OR'-Alkylreste wird hingegen nur eine Sorte registriert.

In XIa, (R = cyclo- C_6H_{11} , R' = CH_3), liegt der δ -Wert für C– OCH_3 bei 3.23 ppm (s) und damit deutlich ausserhalb des Wertes von 3.13 ppm für C– OCH_3 in VIIIa; da sowohl in XIb (R = cyclo- C_6H_{11} ; R' = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) wie in XIc (R = cyclo- C_6H_{11} ; R' = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) δ -Werte für OCH_3 jeweils bei 3.08 und bei 3.20 ppm auftreten, lässt sich hieraus schliessen, dass in XIa ausschliesslich das *Z*-Isomere vorliegt, beim Übergang zum Isopropoxyrest (XIb) bzw. Butoxyrest

(XIc) werden neben den *Z*-Isomeren zunehmend auch die *E*-Isomeren (25 bzw. 40%) gebildet.

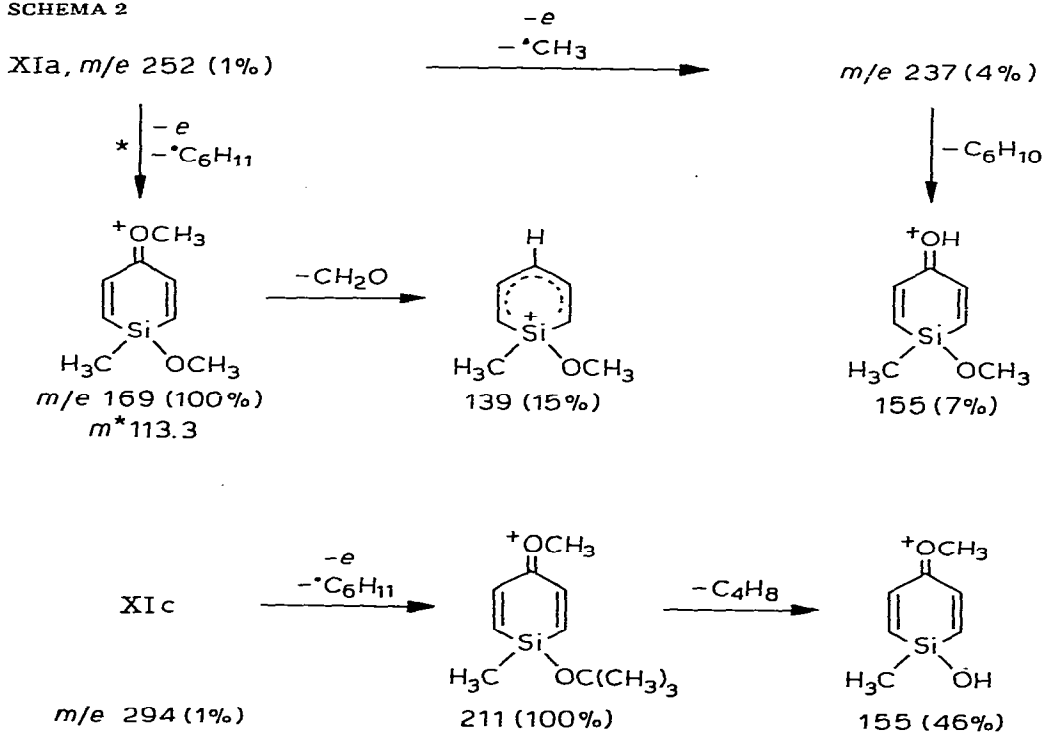
Im Gegensatz zur statistischen Produktverteilung bei VIIIc muss bei der Bildung der *Z*-Isomeren XI der Alkoxyrest der Dihalogensilane im Übergangszustand *cis*-ständig zum Methoxyrest in VI angeordnet sein. Die Ursache hierfür könnte in der in dieser Anordnung sterisch am wenigsten gehinderten Solvata-tion der Lithiumkationen in VI durch die Alkoxygruppe des Dihalogensilans liegen. Mit zunehmend räumlichen Anforderungen des Alkoxyrestes käme dann auch die Bildung der *E*-Isomeren zum Zuge.

Für XI d ($R = C_6H_5$) mit Phenylrest in 4-Stellung sind die Verhältnisse analog, hier überwiegt das *Z*-Isomere ebenfalls.

Die Silacyclohexadien-Ringprotonen in den 1H -NMR-Spektren von XI erscheinen sämtlich als AA'BB'-Systeme, in Tab. 5 sind für XI b und XI d auch die berechneten (LAOCOON-LAME) δ - und J -Werte für die *Z*- und *E*-Isomeren angegeben. In Tab. 6 sind die ^{13}C -NMR-Spektren von XI b und XI d ($CDCl_3$, Breitbandentkopplung, TMS int. Standard) aufgeführt.

Die Massenspektren von XI a—XI c (Schema 2) zeichnen sich durch Fragmenten-

SCHEMA 2



tierung zu den 4-Methoxy-silacyclohexadienylkationen und nachfolgende Umlagerungen zu den Silabenzolkationen aus.

Das den in den Fragmentierungsschemata von VIII—XI diskutierten Silabenzolkationen analoge $C_5H_5Si^+$ -Ion wurde bereits im 70 eV-Massenspektrum von $SiH_2[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2$ mit relativ hoher Intensität beobachtet [19]. Diesem entsprechende Ionen $C_5H_5M^+$ ($M = Ge, Sn$) treten in den Massenspektren von $GeCl_3Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2$ [20] und $SnCl_2[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2$ [21] ebenfalls mit

TABELLE 5
¹H-NMR-SPEKTREN VON XIb UND XIId (Bruker 90 MHz; CDCl₃)

Si-CH ₃	R	OCH ₃	OCH(CH ₃) ₂	OCH(CH ₃) ₂	Kopplungskonstanten J (Hz.)					
					H ² , H ⁶	H ³ , H ⁵	H ² /H ³ = H ⁵ /H ⁶	H ² /H ⁵ = H ³ /H ⁶	H ² /H ⁶ = H ³ /H ⁵	
Z-XIb (75%) 0.184 (s)	0.51-1.78 (m)	3.21 (s)	3.98 (sept.) J(H/H) 6 Hz	1.14 (d)	550.85 Hz 6.12 ppm	582.63 Hz 6.47 ppm	15.05 ± 0.08	-0.094 ± 0.07	2.82 ± 0.1	
E-XIb (25%) 0.193 (s)	0.51-1.78 (m)	3.08 (s)	4.00 (sept.) J(H/H) 6 Hz	1.14 (d)	550.91 Hz 6.12 ppm	582.58 Hz 6.47 ppm	14.97 ± 0.07	-0.085 ± 0.06	2.60 ± 0.08	
Z-XIId (60%) 0.276 (s)	7.20-7.60 (m)	3.31 (s)	4.06 (sept.) J(H/H) 6 Hz	1.17 (d)	554.43 Hz 6.16 ppm	588.01 Hz 6.53 ppm	14.75 ± 0.06	-0.012 ± 0.06	2.54 ± 0.08	
E-XIId (40%) 0.298 (s)	7.20-7.60 (m)	3.42 (s)	4.08 (sept.) J(H/H) 6 Hz	1.18 (d)	552.66 Hz 6.14 ppm	590.89 Hz 6.56 ppm	14.67 ± 0.06	0.019 ± 0.06	2.41 ± 0.07	

TABELLE 6

 ^{13}C -NMR-SPEKTREN (δ , ppm) VON XIb UND XIId (Bruker 22.63 MHz, CDCl_3)

	$\text{C}^{2,6}$	$\text{C}^{3,5}$	C^4	OCH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Si}-\text{CH}_3$
Z-XIb	129.6	152.6	80.3	51.7	65.5	25.7	-1.72
E-XIb	130.6	152.6	79.9	51.2	65.3	25.7	-1.72
Z-XIId	127.5	153.2	79.3	51.8	65.6	25.7	-1.45
E-XIId	128.4	153.2	79.3	51.3	65.6	25.7	-1.90

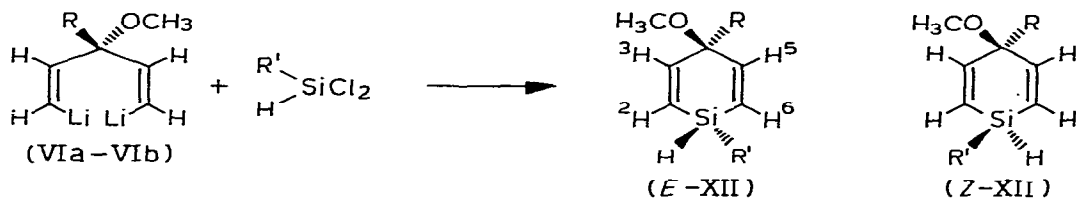
höchster rel. Intensität auf. Aylett and Colquhoun [19] diskutieren für diese $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)-Fragmente neben dem Sila-(Germa-, Stanna-)benzolisation insbesondere die nachstehende *pentahapto*-Struktur:



Auch für die Fragmentierungsschemata der hier untersuchten Silacyclohexa-2,5-diene müssen für die beobachteten $[\text{RC}_5\text{H}_4\text{Si}]^+$ -Kationen neben der Sila-benzolstruktur auch die wahrscheinlich energieärmeren clusterartigen, pentagonal-pyramidalen Strukturen diskutiert werden.

1-Methyl-1H-4R-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-diene

Die Umsetzung der 1(Z),4(Z)-1,5-Di-3R-3-methoxy-penta-1,4-diene (VIa–VIc) mit Monoalkyl- und Monoaryl-dichlorosilanen ermöglicht die Synthese von 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-1H-silacyclohexa-2,5-dienen (XII):



(XIIa, $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$; XII b, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$;

XII c, $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$; XII d, $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$)

Methyldichlorsilan ($\text{R}' = \text{CH}_3$) reagiert mit VIa–VIc zu den erwarteten diastereotopen *E/Z*-Isomerengemischen XIIa–XIIc. Die Zusammensetzung der konfigurationsisomeren Silacyclohexa-2,5-diene lässt sich aus den ^1H -NMR-Spektren ablesen. Für XIIa–XIIc zeigen die Signale von $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{H}$ und die AA'BB'-Systeme (H^2 , H^3 , H^5 , H^6) der beiden Isomeren verschiedene chemische Verschiebungen. Die Signale der OCH_3 -Gruppe treten als Singulets auf, die Methoxygruppe nimmt die unterschiedliche chemische Umgebung am enantiotopen Silizium-

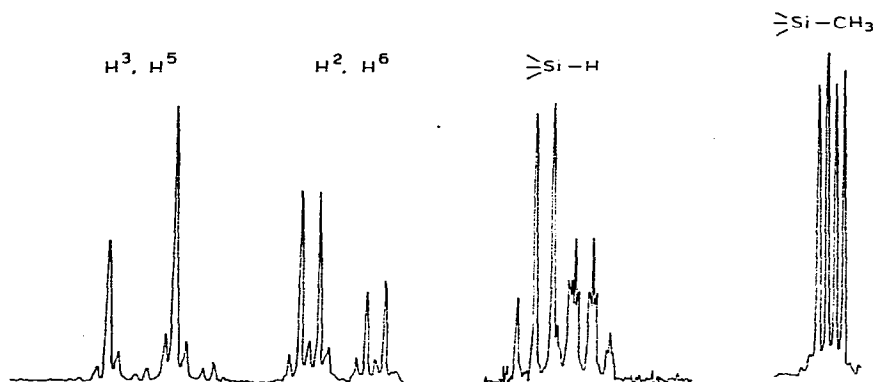


Fig. 3. Teile des 90 MHz-Spektrums von XIIa.

atom nicht wahr. Aus der Signalintensität ergibt sich für XIIa–XIIc ein Isomerenverhältnis von 60/40 bis etwa 50/50, eine Zuordnung zu den *E*- bzw. *Z*-Isomeren ist noch nicht möglich.

In Fig. 3 sind die Vinylprotonen (AA'BB'-System) und der Si–H-Teil des 90 MHz-Spektrums von XIIc (5 Hz/cm) abgebildet. Die Feinaufspaltung des Si–H-Quartetts des einen Isomeren wird durch Spinentkopplung (Einstrahlung in das AA'BB'-System) als H²(H⁶)/Si–H-Kopplung identifiziert. Tabelle 7 enthält die δ - und *J*-Werte von XIIc.

Das durch Umsetzung von Phenylidibromsilan mit VIa dargestellte 1-Phenyl-1H-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XIIId) entsteht in einem *E/Z*-Konfigurationsisomerenverhältnis von 30/70. Offenbar unter dem Einfluss des Anisotropieeffekts des Phenylkerns von Si-Phenyl zeigt hier auch die OCH₃-Gruppe für die *E/Z*-Isomeren verschiedene chemische Verschiebung (3.13 bzw. 3.20 ppm), dem *Z*-Isomeren, bei dem der Phenylkern der Methoxygruppe gegenübersteht, kommt die chemische Verschiebung δ 3.20 ppm zu.

Das Phenylderivat XIIId wird auch direkt durch Umsetzung von Phenylsilan mit der Dilithium-Verbindung VIa (R = cyclo-C₆H₁₁) erhalten, diese Methode stellt ein weiteres allgemeines Verfahren zur Darstellung der 1H-Silacyclo-

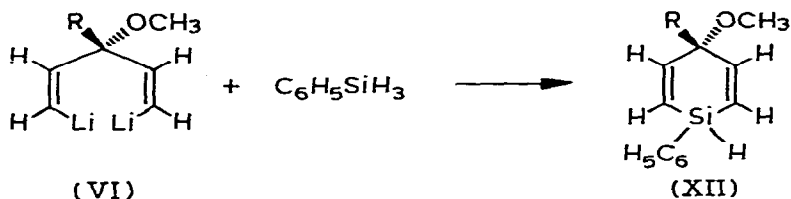
TABELLE 7

¹H-NMR-SPEKTRUM (δ , ppm) VON XIIc (90 MHz, CDCl₃)

	SiCH ₃	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	SiH	AA'BB' (4 Hauptbanden)
1. Isomeres 52%	0.176 (d) <i>J</i> (CH ₃ /SiH) 3.90 Hz	0.94 (s)	3.13 (s)	4.18 (q)	6.08, 6.25; 6.57, 6.74
2. Isomeres 48%	0.196 (d) <i>J</i> (CH ₃ /SiH) 3.90 Hz	0.93 (s)	3.13 (s)	4.07 (q) ^a	6.03, 6.20; 6.57, 6.74;

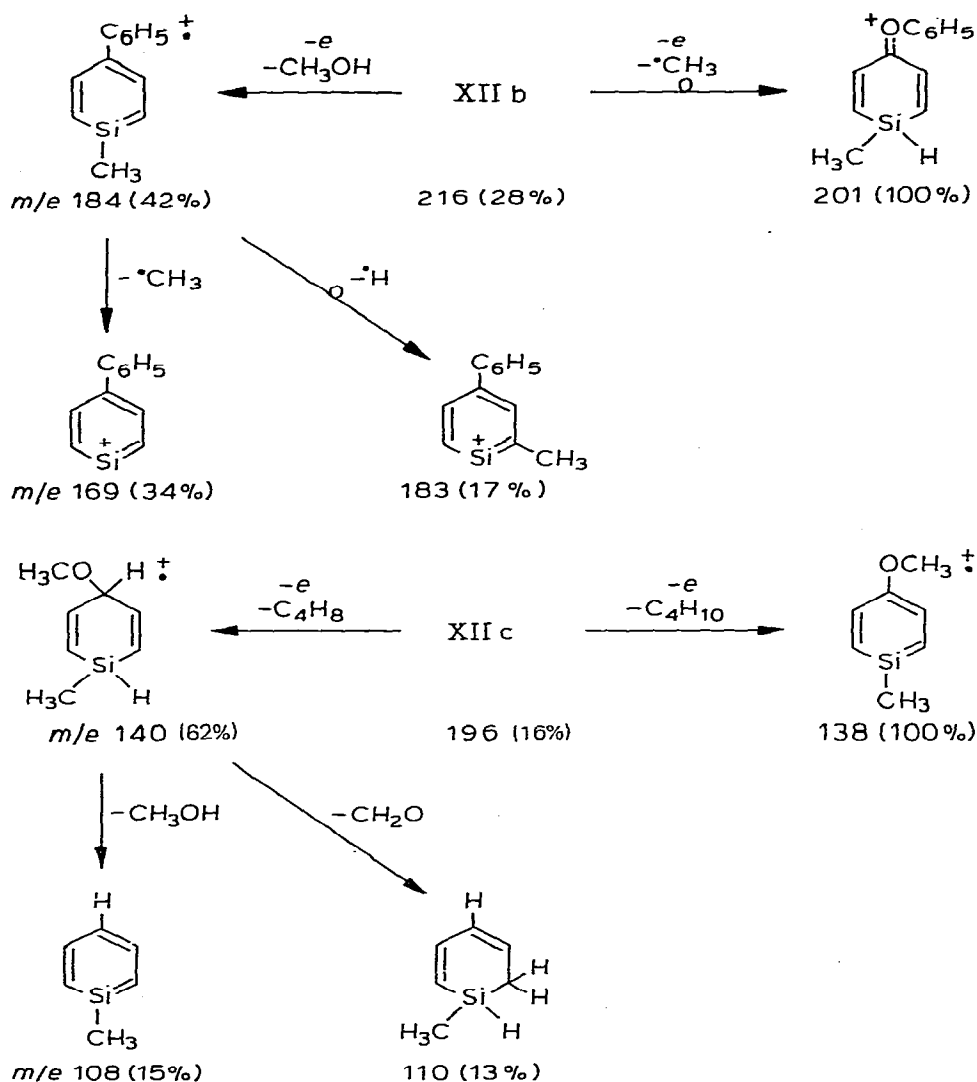
^a Jedes Signal des Si–H-Quartetts wird zum Triplett aufgespalten, *J* \simeq 0.65 Hz.

hexa-2,5-diene (XII) dar:



In den Massenspektren von XII sind, wie am Beispiel von XIIb gezeigt wird (Schema 3), Silabenzokationen durch 1,4-Eliminierungen und durch 1,2-Eliminierungen nach vorangehender Umlagerung die Schlüsselfragmente.

SCHEMA 3

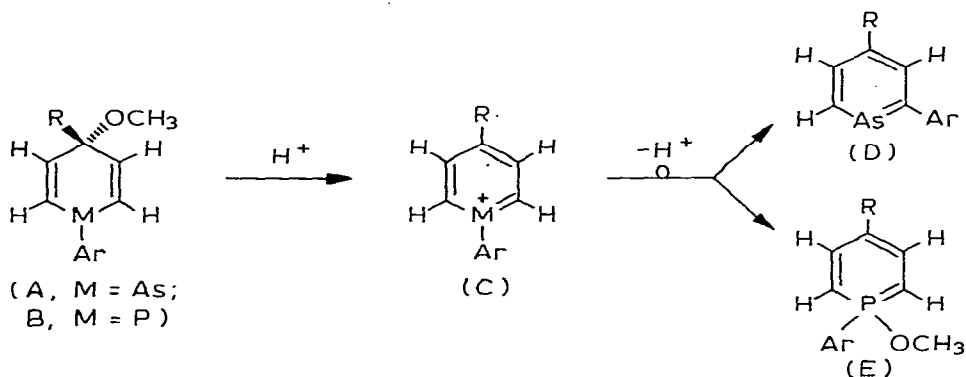


Chemie der 4R-4-Methoxysilacyclohexa-2,5-diene

1-Methyl-1X-2-halogen-4R-Silacyclohexa-2,4-diene

Die beschriebenen Silacyclohexa-2,5-diene (VIII–XII) tragen sämtlich eine Methoxygruppe in 4-Stellung; als Bis-Allylether ist von diesen Verbindungen eine hohe chemische Reaktivität zu erwarten, die die Einführung anderer funktioneller Gruppen erlauben sollte.

Die mit VIII–XII vergleichbaren 4R-4-Methoxy-arsacyclohexa-2,5-diene A und -phosphacyclohexa-2,5-diene B unterliegen in Gegenwart katalytischer Mengen starker Mineralsäure (z.B. *p*-Toluolsulfonsäure) oder $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bereits bei Raumtemperatur der Etherspaltung zu den Arseninium- bzw. Phosphoriniumionen C, die dann in charakteristischer Weise zu den 2-Aryl- λ^3 -arseninen D [22] bzw. 1-Aryl-1-methoxy- λ^5 -phosphorinen E [23] umlagern:



Eine durch Säuren oder BF_3 -Etherat katalysierte Allyletherspaltung von VIII–XII unter Bildung definierter Reaktionsprodukte gelang bisher nicht.

Die untersuchten Silacyclohexadiene, 1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-4-methoxysilacyclohexa-2,5-dien (Xa) und 1,1-Diphenyl-4-cyclohexyl-4-methoxysilacyclohexa-2,5-dien (VIIIb) reagieren zwar bereits bei Raumtemperatur exotherm mit BF_3 -Etherat in Benzol- oder Chloroform-Lösung, mit Trifluoressigsäure in Chloroform bzw. mit Trifluormethylsulfonsäure in CCl_4 , aus den meist dunkel gefärbten Lösungen konnten bislang aber keine einheitlichen Reaktionsprodukte isoliert werden.

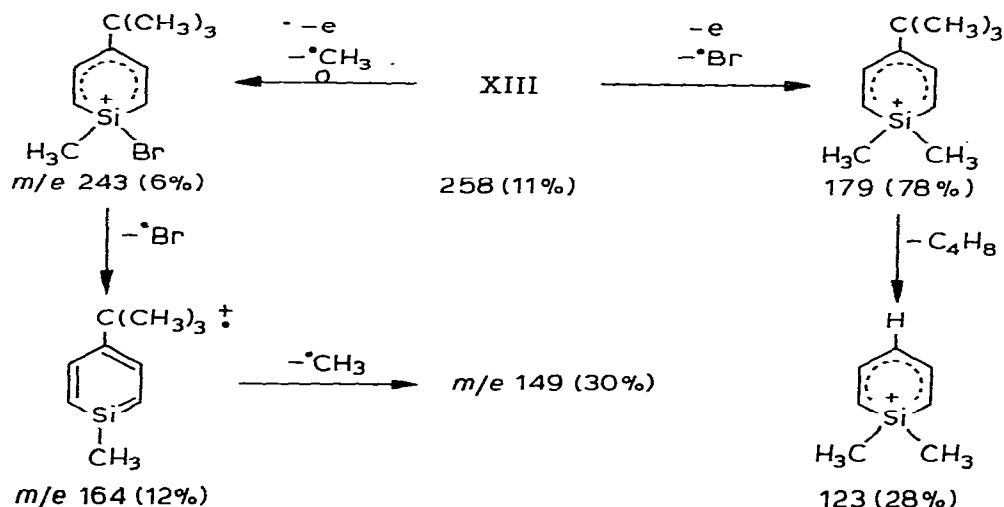
Die sehr allgemeine, milde Methode der Etherspaltung mit Bortribromid [24] erlaubt hingegen auch die definierte Umsetzung der 4-Methoxysilacyclohexa-2,5-diene. 1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-4-methoxysilacyclohexadien-2,5 (Xa) reagiert mit äquimolaren Mengen BBr_3 in Pentan bereits bei -78°C . Nach 90 min erhält man bei sorgfältiger Aufarbeitung, die vermeidet, dass bei Raumtemperatur noch BBr_3 bzw. HBr zugegen sind, in 31-proz. Ausbeute ein schwach gelbes Öl, bei dem nach den analytischen und spektroskopischen Daten das 6-Bromsilacyclohexa-2,4-dien XIII vorliegt:



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) treten H^2 und H^3 als AB-Spektrum auf (6.10 (d), 6.89 ppm (d), $J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ 14.5 Hz), H^3 wird durch longrange-Kopplung mit H^5 nochmals aufgespalten ($^4J(\text{H}^3, \text{H}^5)$ 2 Hz); H^5 : 6.07 ppm (dd), $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ 6.5 Hz; H^6 : 3.87 (d). Die mit der Etherspaltung von Xa gleichzeitig verbundene Umlagerung zum Silacyclohexa-2,4-dien wird durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der diastereotopen Si- CH_3 -Gruppen (0.30 bzw. 0.10 ppm) besonders deutlich.

Im Massenspektrum (70 eV) von XIII (Schema 4) sind Silabenzolradikal-

SCHEMA 4



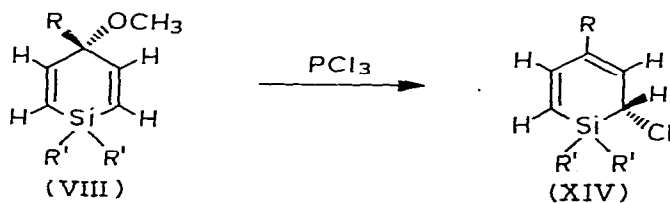
kationen und Silabenzolkationen vom oben diskutierten $[\text{RC}_5\text{H}_4\text{Si}]^+$ -Typ die Fragmente höchster rel. Intensität.

Die Etherspaltung von Xa und XIII gelingt auch mit trockenem Bromwasserstoff in Methylenechlorid bei -78°C , doch ist das Bromid XIII hier nicht rein zu erhalten.

Etwas überraschend bildet sich aus dem 1,1-Diphenyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (VIIIb) mit BBr_3 unter analogen Bedingungen das erwartete Bromid nicht, man erhält ein festes, in organischen Solventien praktisch nicht lösliches, undefiniertes Produkt.

Als präparativ ergiebigste Methode zur Spaltung der Allyletherfunktion in VIII–XII erwies sich schliesslich die Umsetzung mit Phosphortrichlorid in CCl_4 bzw. mit gasförmigem Bortrichlorid in *n*-Pentan bei Raumtemperatur.

1,1-Dimethyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (VIIIa) reagiert mit Phosphortrichlorid bei Raumtemperatur in abs. CCl_4 innerhalb von 48–72 Stunden. Unter Umlagerung entsteht das thermodynamisch stabile 4-Cyclohexyl-6-chlor-silacyclohexa-2,4-dien (XIVa) in 61-proz. Ausbeute:



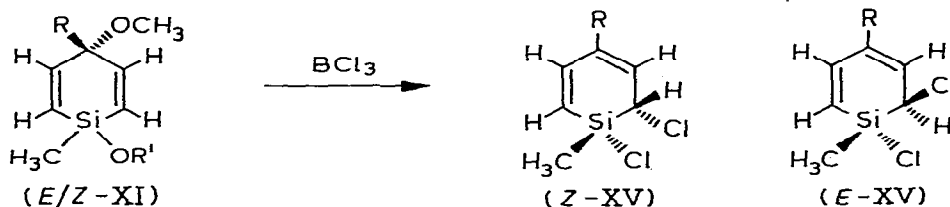
(a, $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$)

In XIV ist C⁶ chiral, das Silizium prochiral, für die diastereotopen Substituenten R' werden daher für R' = CH₃ deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen beobachtet.

1-Methyl-1,6-dichlor-4R-silacyclohexa-2,4-diene

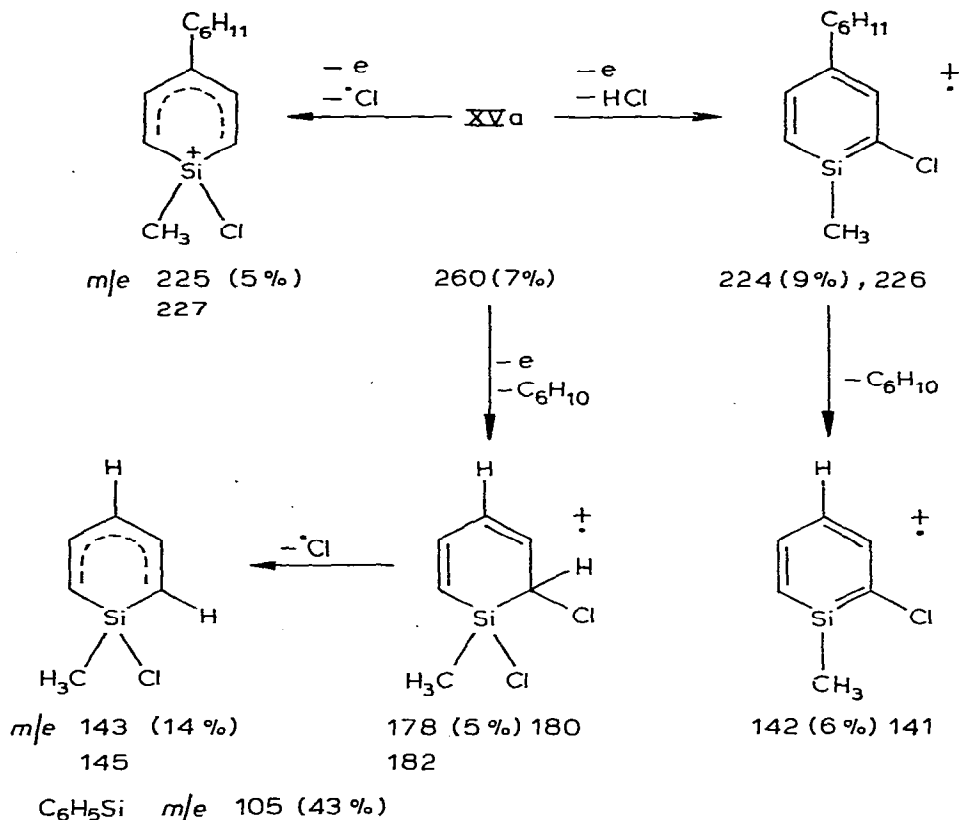
Alkoxysilane lassen sich, wie vielfach in der Literatur beschrieben [25] durch Umsetzung mit AlCl₃, SiCl₄, BBr₃ oder BF₃ in die Halogensilane umwandeln.

In Übereinstimmung hiermit reagieren die 1,4-Dialkoxy-1-silacyclohexa-2,5-diene (XI) mit gasförmigem BCl₃ in n-Pentan unter den oben beschriebenen Bedingungen der Allyletherspaltung in guten Ausbeuten direkt zu den 1,6-Dichlor-4R-1-silacyclohexa-2,4-dienen (XV):



Obwohl das 1-Methyl-1-isopropoxy-4-cyclohexyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (XIb) ein Isomerenmisch (75% Z-XIb, 25% E-XIb) darstellt, entsteht, nach dem ¹H-NMR-Spektrum, ein einheitliches Reaktionsprodukt XVa.

SCHEMA 5 (Das Fragmentierungsschema wurde durch eine DADI-Analyse am Massenspektrometer 311A, Varian MAT bestätigt.)



Mögliche Erklärungen hierfür sind, dass nur das stereochemisch einheitliche Reaktionsprodukt von *Z*-XIb isoliert wird oder dass das als Zwischenstufe anzunehmende Pentadienylkation regio- und stereospezifisch abreagiert.

Eine Entscheidung darüber, welches der diastereomeren Enantiomerenpaare *E*-XVa bzw. *Z*-XVa, gebildet wird, ist allerdings nicht möglich.

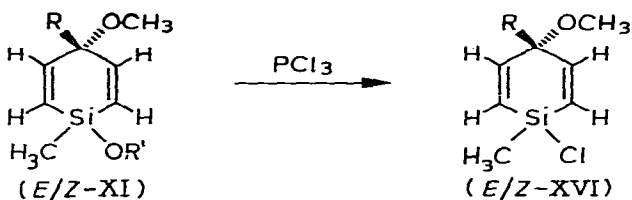
Im ¹H-NMR-Spektrum von XVa erfahren die δ -Werte von Si-CH₃ und H⁶ durch die Chlorsubstitution eine deutliche Tieffeldverschiebung (0.73 (s) bzw. 4.00 (d) ppm, J (H⁵, H⁶) 7.5 Hz); der Spektrentyp der Ringprotonen H², H³, H⁵ ist mit dem von XIII und XIV identisch.

Im Massenspektrum von XVa (Schema 5) tritt das durch HCl-Eliminierung gebildete Silabenzolradikalkation ebenfalls mit hoher rel. Intensität auf.

Die Umsetzung der 1,4-Dialkoxy-silacyclohexa-2,5-diene (XI) mit BBr₃ in *n*-Pentan bei -78°C verläuft analog der BCl₃-Einwirkung, die Reindarstellung der 1,6-Dibrom-silacyclohexa-2,4-diene ist bis jetzt allerdings nicht gelungen.

1-Methyl-1-halogen-4*R*-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-diene

Mit PCl₃ reagieren die 1,4-Dialkoxy-silacyclohexa-2,5-diene (XI) ausschließlich an der Si-Alkoxygruppe, während die Allyletherfunktion intakt bleibt. Dieser Si-OR' → SiCl-Austausch erlaubt einen glatten Zugang zu den 1-Chlor-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dienen (XVI), die aus den 1,5-Dilithiumpentadienen (VI) und Trihalogensilanen nicht ohne weiteres zugänglich sind.



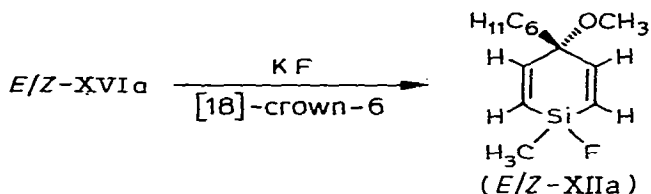
1-Methyl-1-isopropoxy-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XIb) reagiert mit PCl₃ in siedendem abs. Ether innerhalb von 48 Stunden vollständig; nach der destillativen Aufarbeitung erhält man 1-Methyl-1-chlor-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XVIa) in 67-proz. Ausbeute. Ausgehend von einem *Z/E*-Isomerengemisch von etwa 80/20 erhält man ein Produktgemisch, das sich nach den ¹H-NMR-Daten zu etwa 65–70% aus dem *Z*-Isomeren (OCH₃: δ 3.18 (s) ppm; Si-CH₃: δ 0.55 (s) ppm) und zu 30–35% aus dem *E*-Isomeren (OCH₃: δ 3.12 (s) ppm; SiCH₃: 0.53 (s) ppm) zusammensetzt.

Dieses Ergebnis lässt die Annahme zu, dass der Si-OCH₃ → Si-Cl-Austausch an XI weitgehend unter Retention erfolgt und unter den Reaktionsbedingungen eine *Z/E*-Isomerisierung durch Chloraustausch unter Inversion am Silizium nicht stattfindet. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Corriu [26].

Zuverlässige stereochemische Aussagen über Retention oder Inversion der Konfiguration bei Substitutionsreaktionen am Silizium in Abhängigkeit von der Natur des Nucleophils, der Abgangsgruppe und der übrigen Reaktionsbedingungen [27] für die hier beschriebenen Reaktionen sind allerdings erst möglich, wenn die *E*- und *Z*-Isomeren in reiner Form zugänglich sind.

Die Konversion des Chlorids XVIa in das 1-Fluor-1-methyl-4-cyclohexyl-4-

methoxy-silacyclohexa-2,5-dien XVIIa gelingt sehr glatt durch Umsetzung mit Kaliumfluorid in abs. Acetonitril in Gegenwart von [18]-crown-6 als PT-Katalysator in 70-proz. Ausbeute:



Diese Methode ist experimentell wesentlich einfacher als die in der Literatur beschriebenen Methoden für den Si-Cl → Si-F-Austausch mit ZnF₂, CoF₂, SbF₅ oder HF [28].

Das E/Z-Gemisch XVIa (30/70) liefert nach dem ¹H-NMR-Spektrum ein

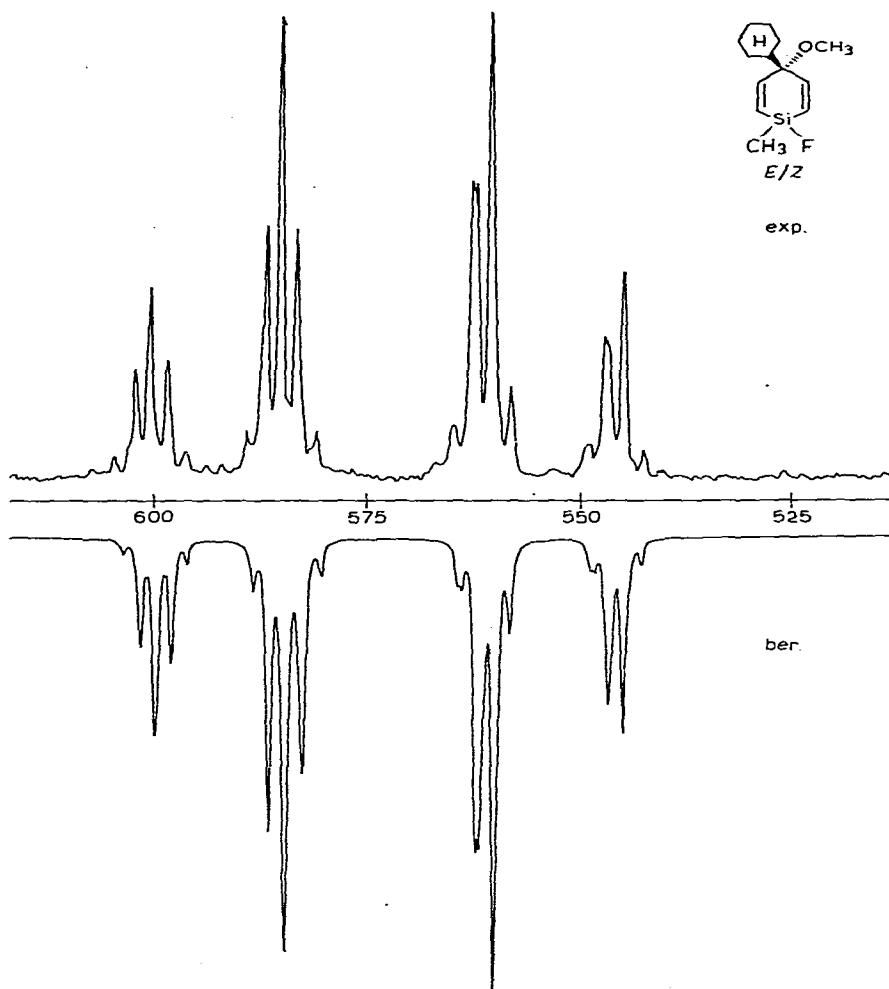


Fig. 4. AA'BB'X-Teil des Spektrums von XVIIa. Experimentell und berechnet spiegelbildlich geplottet.

TABELLE 8

¹H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches XVIIa (Bruker 90 MHz, CDCl₃)Si-CH₃: 0.32 (d), 0.34 (d) ppm, J(CH₃/F) 7.18 Hz; C₆H₁₁: 0.75–1.70 (m); OCH₃: 3.12 (s); 3.19 (s) ppm
AA'BB'X-Teilspektren

	1. Isomeres 553.95 Hz (6.16 ppm); 591.80 Hz (6.57 ppm);		2. Isomeres 555.96 Hz (6.18 ppm) 589.73 Hz (6.55 ppm)			
	F/H ² = F/H ⁶	F/H ³ = F/H ⁵	H ² /H ³ = H ⁵ /H ⁶	H ² /H ⁵ = H ³ /H ⁶	H ² /H ⁶	H ² /H ⁵
1. Isomeres	-0.070	1.838	15.018	0.157	2.100	-2.147
2. Isomeres	0.410	1.937	15.211	0.235	2.527	-2.064

E/Z-Gemisch des Fluorids XVIIa von 50/50. Über die Stereochemie des Halogen/Halogen-Austausches am Silizium ist unseres Wissens nichts bekannt, die Leichtigkeit der Racemisierung optisch aktiver Chlor- und Bromsilane [29] erschwert die Problematik.

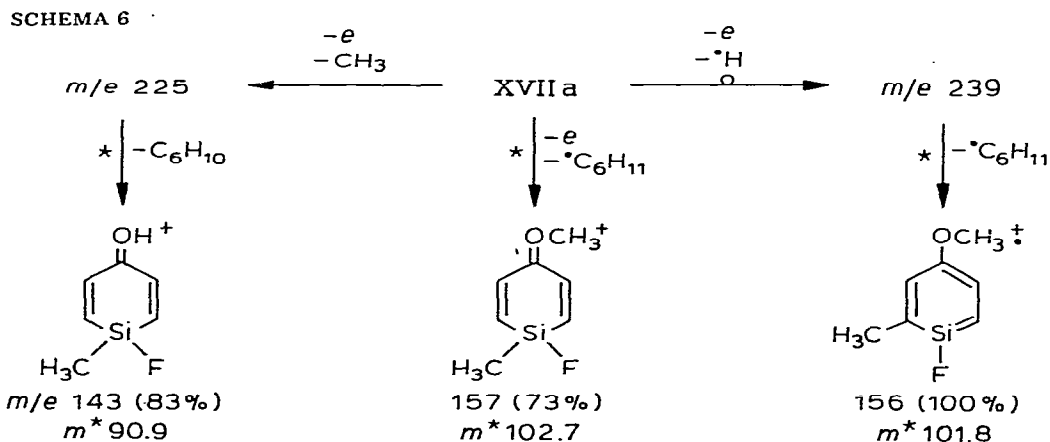
Nach Corriu u. Mitarb. [30] verläuft die Umsetzung von Fluorsilanen mit C-Nucleophilen, z.B. Li-Organen, umso stereoselektiver unter Retention, je härter das Nucleophil, d.h. je "nackter" das Carbanion ist. Brom- und Chlor-silane werden nach Arbeiten des gleichen Autors [26] leichter nucleophil substituiert als Fluor- und Thioalkylsilane, gleichzeitig ändert sich die Stereochemie von bevorzugter Retention zur Inversion bei den Brom- und Chlor-silanen.

Das Verhältnis der diastereotopen *E/Z*-Isomeren XVIIa von 50/50 bei der Umwandlung XVIa → XVIIa könnte hiernach so gedeutet werden, dass dem schnellen Cl → F-Austausch von *E*-XVIa und *Z*-XVIa unter Inversion ein F → F-Austausch in XVIIa unter partieller Retention (50%) und Inversion (50%) folgt.

Im ¹H-NMR-Spektrum des *E/Z*-Gemisches von XVIIa koppelt das Fluoratom sowohl mit den Si-CH₃- als auch mit den H², H⁶- und H³, H⁵-Protonen.

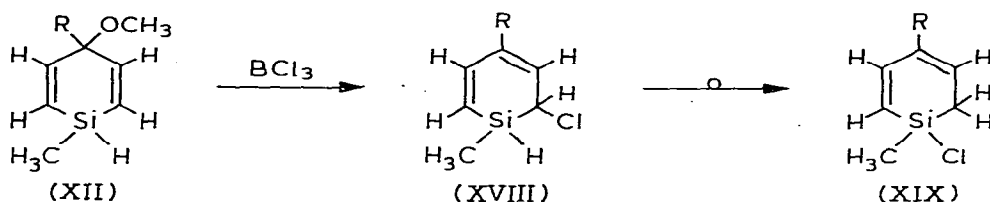
In Fig. 4 ist der AA'BB'X-Teil des exp. ¹H-NMR-Spektrums dem berechneten Spektrum gegenübergestellt; letzteres wurde durch eine additive Darstellung der für die Isomeren gerechneten Einzelspektren erhalten. Tab. 8 enthält die δ - und *J*-Werte von XVIIa.

Im Massenspektrum von XVIIa (Schema 6) sind die Silacyclohexadienyl-



kationen und die durch umlagernde Fragmentierung gebildeten Silabenzolkationen die Bruckstücke höchster rel. Intensität.

Bei der Umsetzung der 1-Methyl-1H-4R-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-diene (XII) mit BCl_3 in n-Pentan erhält man die 6-Chlorsilacyclohexa-2,4-diene (XVIII) nur bei sehr vorsichtiger Arbeitsweise. In Abhängigkeit von der Natur der Substitution R in 4-Stellung lagern sie, z.B. für $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ spontan, in die 1-Chlor-silacyclohexa-2,4-diene (XIX) um. Über diese Umlagerung wird gesondert berichtet.

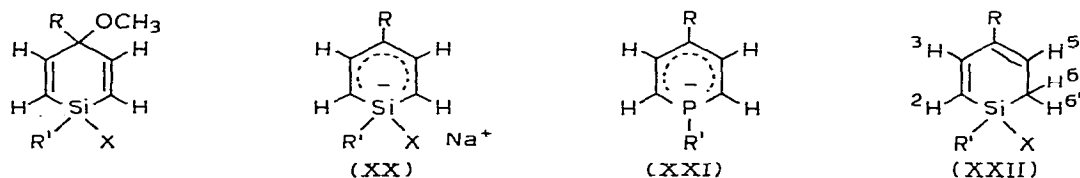


Alkalimetallspaltung der 4R-4-Methoxysilacyclohexa-2,5-diene

1R'-1X-4R-Silacyclohexa-2,4-diene

Die Silacyclohexa-2,5-diene (VIII–X) sind Methyl-[3-penta-1,4-dienyl]-ether und lassen als solche neben der hohen Reaktivität unter Bildung von Penta-dienylkationen auch eine solche unter Bildung von Pentadienylanionen erwarten. In Übereinstimmung hiermit gelingt die wohlbekannte Etherspaltung mit Alkalimetallen zu mesomeriestabilisierten Carbanionen [31] auch hier glatt.

Bei der Umsetzung der 4-Methoxy-silacyclohexadiene (VIII–XII) mit Natriumpulver in siedendem n-Pentan (Rkt. zeit 24 Stunden) scheiden sich die Na-Salze der Silacyclohexadienyl-Anionen XX als gelbe bis ockerfarbene Niederschläge ab, diese Salze sind in Analogie zu den 1R-Phosphoriniumionen (XXI) [32] als die Addukte von $\text{R}'\text{Na}$ an 1X-4R-Silabenzol aufzufassen:



(XXIIa : $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}' = \text{X} = \text{CH}_3$; XXIIb : $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{OCH}_3$;
 XXIIc : $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$; XXII d : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$;
 XXIIe : $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}' = \text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$)

Die Hydrolyse der Anionen XX führt ausschliesslich zu den thermodynamischen stabilen Silacyclohexa-2,4-dienen (XXII), eine Protonierung zu den zu XXII tautomeren Silacyclohexa-2,5-dienen ist nicht zu beobachten.

Die Etherspaltung gelingt auch mit den 1-Methyl-1-alkoxy-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dienen (XI) glatt; die nach der Hydrolyse erhältlichen 1-Alkoxy-silacyclohexa-2,4-diene (XXII, $\text{X} = \text{OR}''$) sind wertvolle Edukte für die Darstellung weiterer, am Silizium funktionell substituierter Silacyclohexa-2,4-diene.

Während XXIIa, XXII d und XXIIe stereochemisch einheitlich sind, sind die am

Silizium unsymmetrisch substituierten Silacyclohexa-2,4-diene (XXIIb und XXIIc) am Heteroatom chiral und damit Racemate.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von XXIIa, XXII d und XXII e mit der enantiotopen CH_2 -Gruppe (H^6) sind die Ringprotonen ($\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^5, \text{H}^6$) ABCX_2 -Systeme, in XXIIb und XXIIc mit dem chiralen Siliziumatom und der diastereotopen CH_2 -Gruppe (H^6, H^6') ABCXY -Systeme.

Näherungsweise können die ABCX_2 -Systeme in ein AB-System (z.B. XXIIa, H^2 : 5.80 (d), H^3 : 6.55 (d) ppm, $J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ 14 Hz, H^3 wird durch W-Fernkopplung mit H^5 ($^4J(\text{H}^3, \text{H}^5)$ 1.5 Hz) nochmals aufgespalten) in H^5 (t, $^3J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ 5 Hz, Linienverbreiterung durch Kopplung mit H^3) und $\text{CH}_2(\text{H}^6)$ aufgegliedert werden.

Für XXIIa und XXII d wurden die 5-Spin-Systeme der Ringprotonen mit dem LAOCOON-LAME-Programm gerechnet. Fig. 5 zeigt für XXIIa das experimentelle und das gerechnete Spektrum, in Tab. 9 sind die für XXIIa und XXII d berechneten δ - und J -Werte enthalten.

Die Massenspektren der Silacyclohexa-2,4-diene (XXII) unterscheiden sich deutlich von denen der Silacyclohexa-2,5-diene. Die Bildung von Silabenzolradikalkationen unter Eliminierung von $\text{R}'\text{OH}$ ist bei den 1-Alkoxy-silacyclohexadienen (Schema 7) XXIIb—XXII d zwar zu beobachten, im Gegensatz zu den 1H-4-Methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienen (XII) aber nur mit geringer rel. Intensität. Die wichtigsten Fragmente sind Silacyclohexadienylkationen und Silylbruchstücke.

1R-1X-4-Cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-diene

Die Silylierung von Silacyclohexadienen und den benzanellierten Systemen durch Umsetzung der Silacyclohexadienylanionen mit Trimethylchlorsilan wurde mehrfach beschrieben [33].

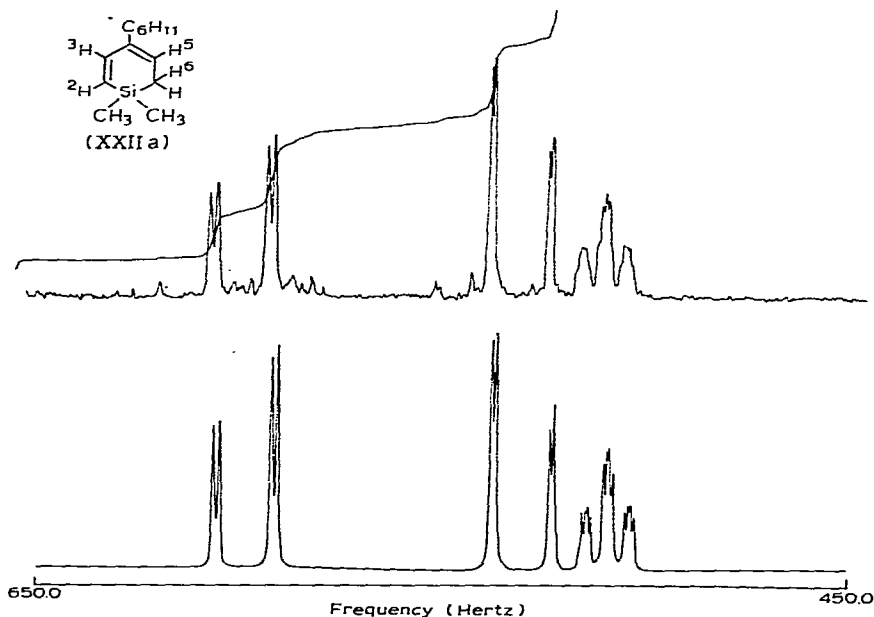


Fig. 5. Berechnetes und experimentelles Spektrum von XXIIa.

TABELLE 9

 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN XXII (Bruker 90 MHz, CDCl}_3\text{)}$

XXIIa Si-CH₃: 0.07 (s); >CH₂: 1.41 (dd), $J(\text{H}^2/\text{H}^3)$ 5.33 Hz, 0.82 Hz C₆H₁₁: 0.25–1.74 (m) ppm
 $\delta(\text{H}^2)$: 530.73 ± 0.027 Hz^a (5.90 ppm)
 $\delta(\text{H}^3)$: 597.38 ± 0.027 Hz (6.64 ppm)
 $\delta(\text{H}^5)$: 509.03 ± 0.044 Hz (5.66 ppm)

XXII d >CH₂: 2.19 (d), $J(\text{H}^6, \text{H}^5)$ 5.58 Hz; H³, C₆H₅: 7.18–7.64 (m) ppm
 $\delta(\text{H}^2)$: 577.63 ± 0.019 Hz^a (6.42 ppm)
 $\delta(\text{H}^3)$: 656.59 ± 0.019 Hz (7.29 ppm)
 $\delta(\text{H}^5)$: 564.42 ± 0.016 Hz (6.27 ppm)

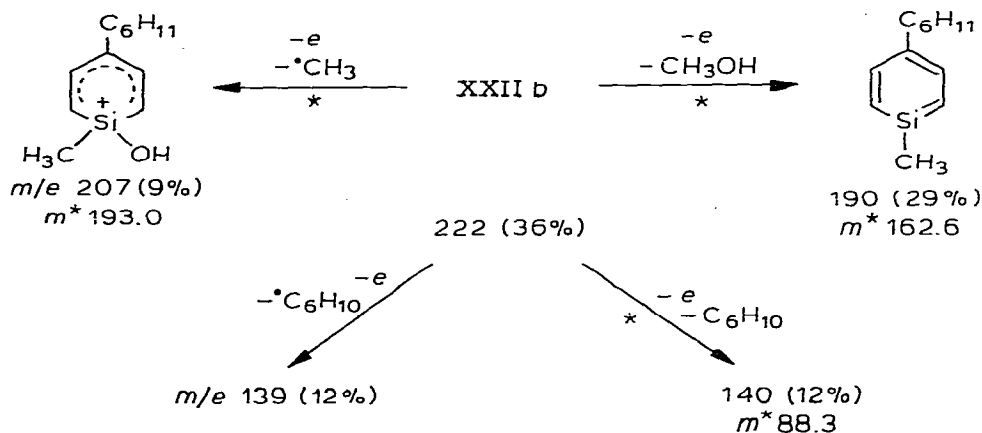
 J (Hz)

	H ² /H ³	H ² /H ⁵	H ³ /H ⁵	H ⁵ /H ⁶
XXIIa	14.326 (± 0.037) ^a	0.845 (± 0.048)	-1.375 (± 0.049)	5.272 (± 0.043)
XXII d	14.164 (± 0.027) ^a	0.813 (± 0.024)	-1.644 (± 0.024)	5.584 (± 0.024)

^a Standardabweichung.

Die durch Etherspaltung erhaltenen Silacyclohexadienylanionen (XX) bzw.

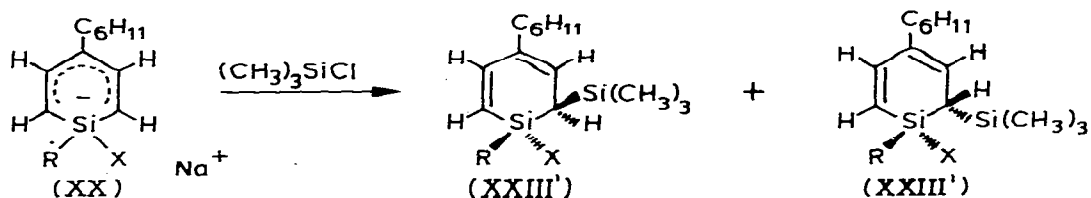
SCHEMA 7



deren Natriumsalze reagieren ebenfalls glatt mit Trimethylchlorsilan zu den 4R-6-Trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dienen (XXIII). Bei symmetrischer Substitution am Silizium, z.B. XXIIIa, R' = X = CH₃, entstehen Enantiomere mit C⁶ als Chiralitätszentrum, bei unsymmetrischer Substitution, z.B. XXIIIc und XXIII d besitzt das Molekül zwei Chiralitätszentren (Si, C⁶). Obwohl in diesen Fällen zwei zueinander diastereomere Enantiomerenpaare zu erwarten sind, wird nur ein Produkt beobachtet.

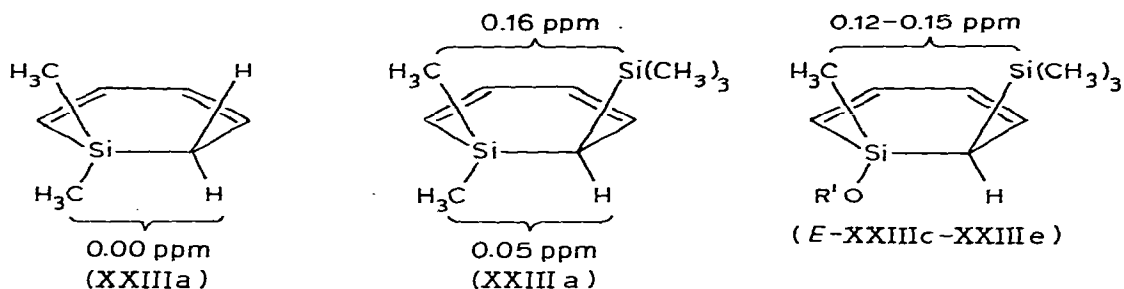
Möglicherweise ist die sterische Hinderung durch den Si-OR'-Rest im Carbanion XX (X = OR') dafür verantwortlich, dass die Reaktion mit Trimethylchlorsilan diastereoselektiv nur von der zu OR' entgegengesetzten Seite erfolgt. Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ sprechen für die hieraus resultierende Stereochemie XXIII'.

Nachdem das SiCH_3 -Signal in XXIIa bei δ 0.0 ppm liegt, ist die chem. Ver-



(XXIIIa : $\text{R} = \text{X} = \text{CH}_3$; XXIII b : $\text{R} = \text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$; XXIII c : $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{OCH}_3$;
 XXIII d : $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$; XXIII e : $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{OC}(\text{CH}_3)_3$)

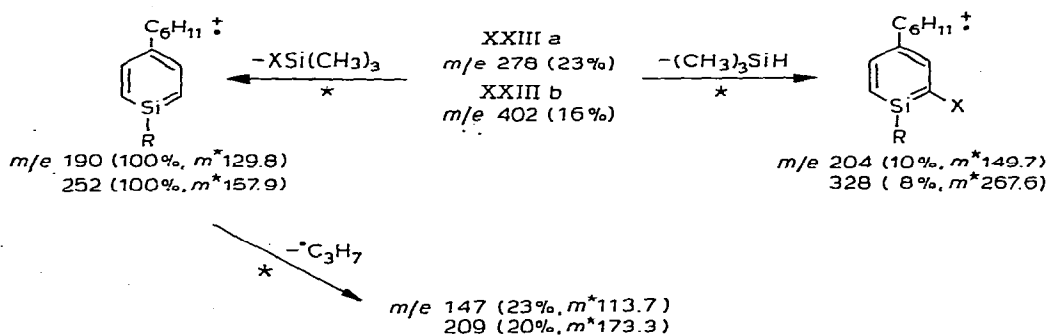
schiebung δ 0.05 ppm in XXIIIa der $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Gruppe in Nachbarschaft zum Proton am C^6 , der Wert δ 0.16 ppm der $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Gruppe in Nachbarschaft zum Trimethylsilylrest zuzuordnen:



Da für alle Alkoxysilacyclohexadiene XXIIIc–XXIIIe die $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Signale bei 0.12–0.15 ppm beobachtet werden, resultiert in Übereinstimmung mit obigen Überlegung für diese Verbindungen die *E*-Konfiguration.

In den Massenspektren von XXIII (Schema 8) sind die Molekülionen relativ

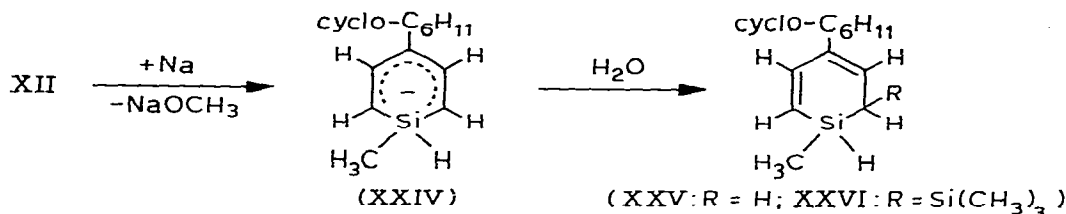
SCHEMA 8



schwach, die wichtigste Fragmentierung ist die Eliminierung von $\text{R}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ zu den Silabenzolradikalkationen als basepeaks.

Die 1-Methyl-1H-4-methoxy-4R-silacyclohexa-2,5-diene (XII) unterliegen bei der Einwirkung von metallischem Natrium in siedendem *n*-Pentan ebenfalls der Etherspaltung. Die Reaktion springt meist sofort, unter Auftreten einer deutlichen Wärmetönung, an und nach kurzer Zeit beginnen sich die gelbgrünen Natriumsalze der 1-Methylsilacyclohexadienyl-Anionen (XXIV) abzuscheiden.

Aus nicht erkennbaren Gründen zeigt die Umsetzung allerdings manchmal eine Induktionsperiode von 5–10 min.



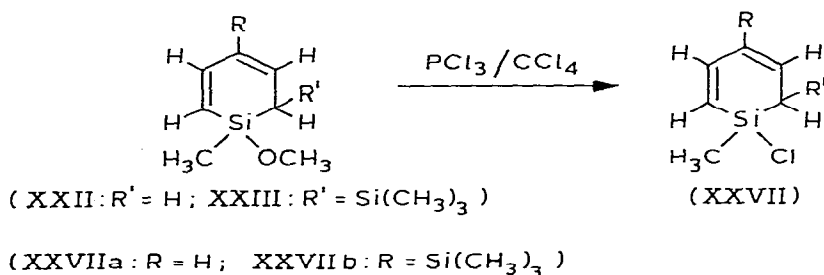
XXIIa (R = cyclo-C₆H₁₁) liefert nach der Hydrolyse des Natriumsalzes (XXIV) 1-Methyl-1H-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXV) als farblose Flüssigkeit in 58-proz. Ausbeute. Neben XXV wird als Nebenprodukt noch das 1-Methyl-1-methoxysilacyclohexa-2,4-dien (XIa) erhalten, seine Bildung ist auf die Reaktion des bei der Etherspaltung gebildeten Na-methanolats mit XII, XXIV oder XXV zurückzuführen. Die Abtrennung von XIa von XXV gelingt durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (50–70°C).

Bei der Umsetzung des Na-Salzes XXIV mit Trimethylchlorsilan erhält man in 60–70 proz. Ausbeute das 1-Methyl-1H-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXVI) als farbloses Öl.

1-Chlor-1-methyl-4R-silacyclohexa-2,4-diene

Für die Darstellung der 1-Chlor-1-methyl-4R-silacyclohexa-2,4-diene bietet sich der Si—OCH₃ → Si—Cl-Austausch an. Von den in der Literatur für diese Umwandlung beschriebenen Reagentien [25] führen Thionylchlorid, Acetylchlorid bzw. Acetylchlorid in Ether oder Methylenchlorid (0–25°C) oder Chlorwasserstoff in CCl₄ nicht zum Ziel.

Die Umwandlung XXII, XXIII → XXVII gelingt schliesslich in Analogie zu der oben beschriebenen Reaktion XI → XV entweder mit gasförmigen BCl₃ in n-Pentan oder, mit besseren Ausbeuten, mit PCl₃ in CCl₄ bei Raumtemperatur (Rkt. zeit 15–24 Stunden). Aus den 6-Trimethylsilylderivaten lassen sich auf die gleiche Weise die Chloride darstellen.

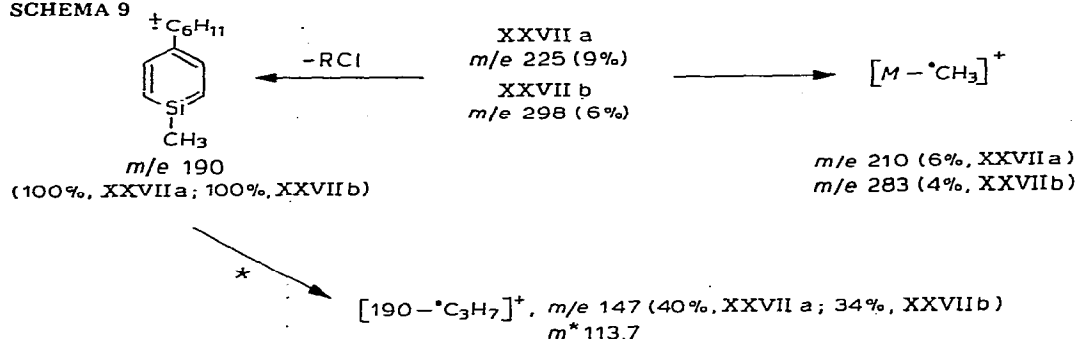


Die stereochemische Situation in XXVII ist den Verhältnissen in XXII und XXIII analog. In XXVIIa ist das Siliziumatom chiral, die CH₂-Gruppe ist diastereotop. Für XXVIIb sind formal zwei diastereomere Enantiomerenpaare zu erwarten, die auch erhalten werden. Die Isomeren *Z*-XXVIIb (¹H-NMR, Si(CH₃)₃: 0.01 (s); SiCH₃: 0.50 (s) ppm) und *E*-XXVIIb (Si(CH₃)₃: 0.08 (s); SiCH₃: 0.35 (s) ppm) entstehen im Verhältnis 4/3, die Zuordnung erfolgt mit Hilfe des δ-Wertes für SiCH₃ in XXVIIa (0.55 (s) ppm).

Da das *E/Z*-Isomerengemisch XXVIIb aus dem stereochemisch einheitlichen Edukt XXIII d entsteht, muss der $\text{OCH}_3 \rightarrow \text{Cl}$ -Austausch unter partieller Inversion und Retention verlaufen.

In den Massenspektren von XXVII (Schema 9) ist die wesentliche Fragmenten-

SCHEMA 9



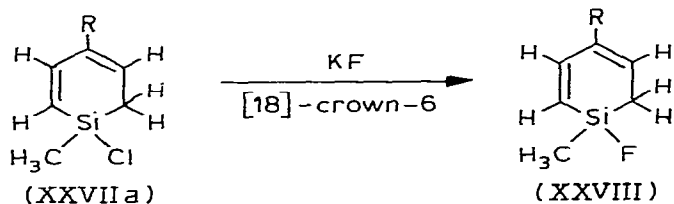
tierung die Eliminierung von HCl bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ aus dem Molekülion, Silabenzolradikalkationen sind die Bruchstücke höchster rel. Intensität.

Die Überführung XXII, XXIII \rightarrow XXVII stellt z. Zt. den einzigen präparativ befriedigenden Zugang zu den 1-Chlor-4R-silacyclohexa-2,4-dienen dar, da sich die Halogenierung der 1-H-Silacyclohexa-2,4-diene (XXV) weder mit Br_2 , mit Pyridiniumperbromid, mit *N*-Bromsuccinimid, *N*-Chlorsuccinimid noch mit Chlorwasserstoff in CCl_4 und nur in unbefriedigender Weise mit *t*-Butylhypochlorit/AIBN in CCl_4 bewerkstelligen lässt.

Substitutionsreaktionen der 1-Chlor-1-methyl-4R-silacyclohexa-2,4-diene (XXVII)

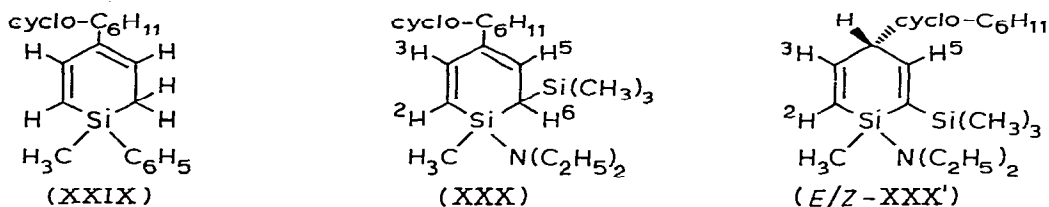
Die $\text{Si}-\text{Cl}$ -Gruppe in den 1-Chlor-silacyclohexa-2,4-dienen (XXVII) steht für Substitutionsreaktionen mit Halogeniden, mit Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Nucleophilen zur Verfügung; damit eröffnet sich ein genereller Zugang zu den am Silizium funktionell substituierten Silacyclohexa-2,4-dienen.

Für die Konversion von XXVIIa in das 1-Fluor-1-methyl-4R-silacyclohexa-2,4-dien (XXVIIIa) verläuft die für XVII beschriebene Umsetzung mit KF in abs. Acetonitril in Gegenwart von [18]-crown-6 gegenüber den bisher angewandten Methoden zur Umwandlung von Chlor- in Fluorsilane experimentell einfacher und mit besseren Ausbeuten:



Im ^1H -NMR-Spektrum von XXVIII werden die Vinylprotonen H^3 , H^5 durch Fernkopplung mit dem Fluoratom ($^4J \sim 1.5\text{--}2.0$ Hz) zusätzlich aufgespalten. Die $^3J(\text{H},\text{F})$ -Kopplungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Diederwinkel ($J(\text{F},\text{CH}_3)$ 7 Hz; $J(\text{F},\text{H}^6)$ 6 Hz; $J(\text{F},\text{H}^2)$ 0 Hz).

Das Chlorsilan XXVIIa reagiert mit Phenyl-lithium in Ether/Benzol. Bei -78°C ist allerdings eine Umsetzung noch nicht zu beobachten, erst beim langsamen Aufwärmen der Reaktionsmischung beginnt ab $+10^{\circ}\text{C}$ die Abscheidung von Lithiumchlorid. Die destillative Aufarbeitung liefert in nur 28-proz. Ausbeute das 1-Methyl-1-phenyl-4-cyclohexylsilacyclohexa-2,4-dien (XXIX).

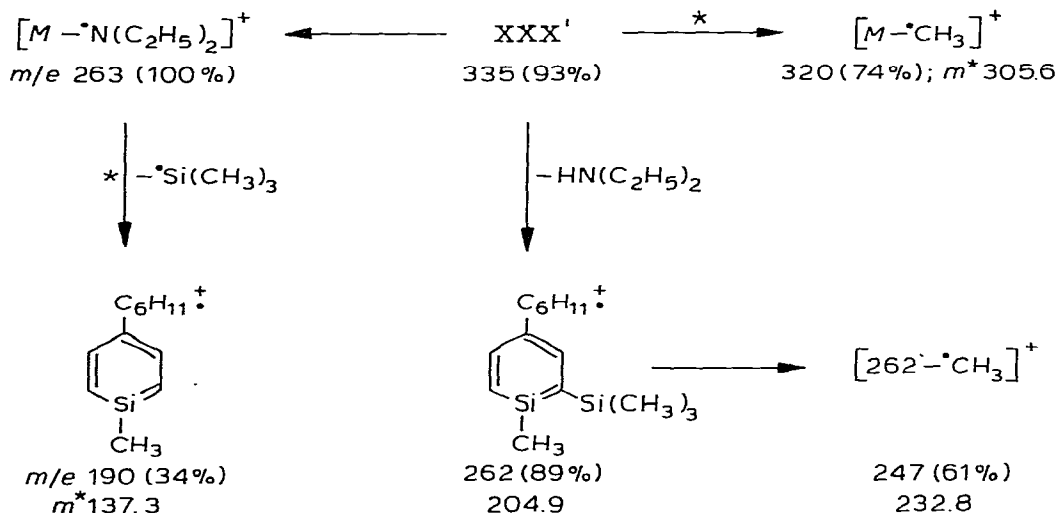


Auch die Umsetzung des Diastereomerengemisches von XXVIIc ($\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$) mit äquimolaren Mengen einer Lithium-diethylamid-Suspension in n-Hexan ist erst in der Siedehitze vollständig, nach der destillativen Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt als schwach gelbes Öl in 63-proz. Ausbeute erhalten.

Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt ein Isomerengemisch im Verhältnis von 57/43 vor. Das Proton H^5 zeigt gegenüber dem für XXX zu erwartenden Wert eine starke Tieffeldverschiebung von 70–80 Hz (δ 6.92 bzw. 6.98 ppm). Das Aufspaltungsmuster von H^5 spricht dafür, dass nicht XXX, sondern das hierzu tautomere Silacyclohexa-2,5-dien (XXXI) vorliegt. Das Isomerengemisch besteht somit aus den diastereomeren Enantiomerenpaaren *E*- und *Z*-XXX'.

Im Massenspektrum von XXX' (Schema 10) sind die durch Eliminierung von

SCHEMA 10

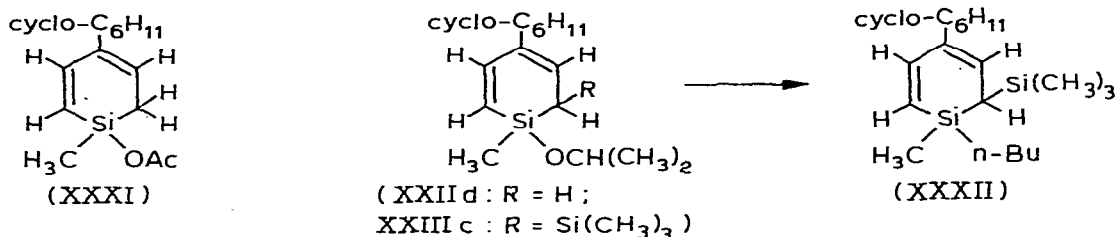


$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gebildeten Silabenzolradikalkationen und Silabenzolkationen vom $\text{C}_3\text{H}_5\text{Si}^+$ -Typ die Fragmente höchster Intensität.

Die 1-Alkoxy-silacyclohexa-2,4-diene (XXII und XXIII) sind ebenfalls der nucleophilen Substitution mit O- und C-Nucleophilen zugänglich.

Bei der Umsetzung von 1-Methyl-1-isopropoxy-4-cyclohexylsilacyclohexa-2,4-dien (XXIId) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart kat. Mengen FeCl_3 bei

0°C [34] erhält man in 61-proz. Ausbeute das Acetat XXXI als schwach gelbes Öl:



Im Massenspektrum von XXXI sind die Silabenzolradikalkationen $[\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_4\text{SiOH}]^+$ und $[\text{H}_{11}\text{C}_6\text{C}_5\text{H}_4\text{SiCH}_3]^+$ die Fragmente höchster rel. Intensität.

Im Trimethylsilylderivat (XXIIIc) kann die Si—Cl-Gruppe ebenfalls nucleophil substituiert werden. Die Umsetzung mit n-Butyllithium in n-Pentan erfolgt entsprechend der geringen Reaktivität der Si—OR-Bindung erst in der Siedehitze, das n-Butylderivat XXXII wird nach der destillativen Aufarbeitung in 64-proz. Ausb. als farbloses Öl erhalten. Im Massenspektrum von XXXII ist das durch Abspaltung von n-Butyl-trimethylsilan gebildete 1-Methyl-4-cyclohexylsilabenzolradikalkation basepeak.

Die Si—H-Bindung der 1H-1-Methyl-4R-silacyclohexa-2,4-diene ist ebenfalls nucleophil substituierbar.

1H-1-Methyl-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XVa) reagiert mit Natriummethanolat in Methanol/Tetrahydrofuran bereits bei Raumtemperatur unter Wasserstoffentwicklung zum 1-Methoxy-silacyclohexa-2,4-dien (XXIIb).

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Gerät PE-IR 33 und dem Beckman AccuLab 1, die ¹H-NMR-Spektren mit dem Varian T60, dem XL 100 und dem Bruker-Spektroskop (90 MHz) erhalten, die ¹³C-NMR-Spektren mit dem Bruker-Spektroskop (22.63 MHz) aufgenommen. Die ¹H-NMR-Spektren (90 MHz) wurden mit dem Programm "LAOCOON with magnetic equivalence" (LAME) von Haigh [35] am TR 440 (Telefunken) der Universität Regensburg gerechnet und geplottet.

Die Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH 5 erhalten. Die Schmelzpunkte sind mit den Schmelzpunktgeräten Büchi SMP-20 und dem Kofler-Heiztisch Fa. Reichert bestimmt worden und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg von Herrn G. Wandinger durchgeführt.

Alle Versuche werden unter Reinststickstoff durchgeführt. Man arbeitet in 2-Halskolben mit seitlichem Stickstoff-Kapillarrhahn, die Reaktionsapparaturen werden mit einem Quecksilberventil verschlossen.

Ausgangsmaterialien:

Die 1,1-Di-n-butyl-4R-4-methoxy-1,4-dihydrostannane (Va, R = cyclo-C₆H₁₁; Vb, R = C₆H₅ und Vc, R = (CH₃)₃C) wurden nach Märkl und Kneidl [36] dargestellt.

Umsetzung von 1,1-Di-n-butyl-4R-4-methoxy-1,4-dihydrostannan (V) mit HgCl₂ zu VII (Allgemeine Vorschrift)

Zur Lösung von 2.72 g (10.0 mmol) HgCl₂ in 3.0 ml trockenem Aceton werden innerhalb von 5 Minuten 5.0 mmol V in 3.0 ml Aceton zugetropft. Gegen Ende der Zugabe beginnt sich bereits ein feiner, farbloser Niederschlag abzuschneiden. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird VII abgesaugt, mit wenig Aceton und danach mit Ether gewaschen.

VIIa, R = cyclo-C₆H₁₁; Ausb. 2.24 g (69%), Reaktionszeit 15 Stunden; farbloses Kristallpulver, Zers. punkt 189–190°C. Gef.: C, 22.32; H, 3.00.

C₁₂H₁₈Cl₂Hg₂O (650.4) ber.: C, 22.16; H, 2.79%. IR (KBr): $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2850s; $\nu(\text{C-O-C})$ 1070vs; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 725s cm⁻¹.

VIIb, R = C₆H₅; Ausb. 2.71 g (84%), Reaktionszeit 2½ Stunden; farbloses Kristallpulver, Zers. punkt 163–164°C. Gef.: C, 22.36; H, 1.93.

C₁₂H₁₂Cl₂Hg₂O (644.3) ber.: C, 22.37; H, 1.88%. IR (KBr): $\nu(\text{C-O-C})$ 1070vs; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 725s cm⁻¹.

Umsetzung von Va mit n-BuLi in n-Pentan zu 1(Z), 4(Z)-1,5-Dilithium-3-cyclohexyl-3-methoxy-penta-1,4-dien (VIa)

In einem 50 ml 2-Halskolben mit N₂-Kapillarahahn werden unter Reinststickstoff 4.10 g (10.0 mmol) Va in 25 ml abs. n-Pentan gelöst. Unter kräftigem Rühren (Magnetrührer) gibt man zu der auf 0–5°C gekühlten Lösung (Eisbad) im N₂-Gegenstrom 20.0 mmol n-BuLi (1.6 m Lösung in n-Hexan) mit der Spritze zu. Sofort nach der Zugabe des n-BuLi beginnt sich VIa als ockergelbes Pulver abzuschneiden. Man rührt noch 15 min im Eisbad weiter, saugt VIa unter Stickstoff in einer Umkehrfritte ab, wäscht mehrmals mit wenig trockenem kalten n-Pentan nach und trocknet im Vakuum.

Umsetzung von VIa mit Dimethyldichlorsilan zu 1,1-Dimethyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (VIIIa)

Methode A. Die aus 10 mmol Va dargestellte Dilithiumverbindung VIa wird unter Schutzgas aus der Umkehrfritte mit etwa 40–50 ml abs. Ether herausgelöst und in einen 100 ml 2-Halskolben mit seitlichem Stickstoffhahn filtriert. Zu der mit einem 10 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Quecksilberventil verschlossenen Reaktionsapparatur mit der dunkelbraunen Lösung der Lithiumverbindung VIa tropft man unter Eiskühlung und magnetischem Rühren 1.30 g (10 mmol) frisch destilliertes Dimethyldichlorsilan in 5 ml abs. Ether im N₂-Gegenstrom zu. Die dunkle Lösung hellt sich augenblicklich auf und LiCl beginnt sich abzuschneiden. Man rührt noch 2 h bei Raumtemperatur, wäscht die etherische Lösung anschliessend mehrmals gründlich mit Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Das nach dem Abziehen des Solvens verbleibende orangebraune Öl (3.80 g) wird an einer Säule mit Kieselgel (Kieselgel 60, Fa. Merck, ca. 10 g pro g Rohprodukt) chromatographiert. Mit 150 ml Petrolether (50–70°C) wird zunächst das mitgeschleppte n-Bu₁Sn, mit 150 ml Petrolether (50–70°C)/Ether (v/v 1/1) VIIIa eluiert. Zur weiteren Reinigung wird im rotierenden Kugelrohr destilliert. Bei 75°C Luftbadtemp./10⁻² Torr wird VIIIa als farbloses Öl erhalten, Ausb. 1.70–1.80 g (72–76%). Gef.: C, 71.10; H, 10.15. C₁₄H₂₄OSi (236.5) ber.: C, 71.10; H, 10.25%. IR (Film); $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2810m; $\nu(\text{C=C})$ 1600w; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si-CH}_3)$ 1235s; $\nu(\text{C-O-C})$ 1060vs; $\gamma(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ 850, 790vs;

γ (*cis*-CH=CH— (710m; ν (Si—CH₃) 705s, cm⁻¹. Massenspektrum (70 eV): siehe Schema 1; ¹H-NMR, siehe Fig. 1.

Methode B. Auf die Isolierung der Lithiumverbindung VIa kann verzichtet werden. 15 Minuten nach Zugabe der n-BuLi-Lösung tropft man zur Suspension von VIa unter Rühren und Eiskühlung direkt die Lösung von 1.30 g (10 mmol) Dimethyldichlorsilan in 5 ml abs. Ether zu. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben, Rohprodukt 5.80–5.90 g. Zur vollständigen Abtrennung des n-Bu₄Sn wird zunächst mit 200–250 ml Petrolether (50–70°C) chromatographiert, VIIIa wird anschliessend wie oben beschrieben mit Petrolether/Ether erhalten. Ausb. 1.70–1.91 g (72–81%).

Umsetzung von VIa mit Diphenyldichlorsilan zu 1,1-Diphenyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (VIIIb)

Man setzt wie bei der Darstellung von VIIIa (Methode A) beschrieben, die etherische Lösung von VIa mit 2.54 g (10 mmol) Diphenyldichlorsilan um. Das gelbliche, viskose Rohprodukt (2.10 g) wird im rotierenden Kugelrohr destilliert. Nach der Abtrennung des Tetrabutylzinns erhält man bei 160°C Luftbadtemp./10⁻² Torr VIIIb als schwach bläulich schimmerndes, hochviskoses Öl, das nach kurzer Zeit (u.U. Stehenlassen im Eisschrank) kristallin erstarrt. Nach dem Lösen in wenig Petrolether (50–70°C) und Abkühlen auf –50 bis –70°C erhält man VIIIb als farblose Kristalle, Schmp. 85°C; Ausb. 1.20 g (68%). Gef.: C, 80.12; H, 7.81. C₂₄H₂₈OSi (360.6) ber.: C, 79.93; H, 7.84%. IR (KBr): ν (=CH) 3060, 3010w, 3000m; ν (C—H) (OCH₃) 2805m; ν (C=C) 1600m; γ (*cis*-CH=CH) 715m, cm⁻¹. Massenspektrum (70 eV): M^+ , m/e 360 (4%); [$M - \cdot C_6H_{11}$]⁺, 277 (100%); [$277 - CH_3OH$]⁺ \equiv [$2,4$ -Diphenyl-C₅H₃Si]⁺, 245 (29%); siehe auch Schema 1.

1,5-Di-deutero-3-cyclohexyl-3-methoxy-penta-1,3-diin

5.00 g (28.0 mmol) 3-Cyclohexyl-3-methoxy-penta-1,4-diin werden in 2.0 ml CH₃OD gelöst, nach der Zugabe von 2 Tropfen Diazabicyclononen (DBN) lässt man 12 h bei Raumtemperatur stehen und zieht das Solvens im Vakuum ab. Nach einer viermaligen Wiederholung der Operation wird das deuterierte Produkt im Vakuum destilliert, Sdp. 60–62°C/0.01 Torr.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, dass das Produkt noch 12–15% acetylenischen Wasserstoff enthält. IR-Spektrum (Film); ν (\equiv CD) 2600 cm⁻¹ (ν (\equiv CH) 3300 cm⁻¹); ν (C \equiv C) 1965 cm⁻¹ (ν (C \equiv C) in der nichtdeuterierten Verbindung 2100 cm⁻¹).

Umsetzung von VIa mit Phenyl-methyl-dichlorsilan zu 1-Phenyl-1-methyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (VIIIc)

5.00 g (12.1 mmol) Va werden wie bei der Darstellung von VIIIa (Methode B) beschrieben mit 15.0 ml n-BuLi (1.66 M Lösung in n-Hexan) und hierauf mit 2.31 g (12.1 mmol) Phenylmethyl-dichlorsilan umgesetzt. Nach 3-stdg. Reaktionszeit bei 0°C wird aufgearbeitet und an Kieselgel 60 (Fa. Merck) chromatographiert. Tetrabutylzinn wird mit 600 ml Petrolether (50–70°C) eluiert, mit Petrolether/Ether (v/v 1/1) erhält man VIIIc, das anschliessend im rotierenden Kugelrohr bei 120°C (Badtemperatur)/0.05 Torr destilliert wird. Farbloses Öl, Ausb. 2.24 g (62%). Gef.: C, 76.20; H, 9.37. C₁₉H₂₆OSi (298.5) ber.: C, 76.45;

H, 8.78%. IR (Film); $\nu(=CH)$ 3020, 3050, 3070w; $\nu(C-H)$ (OCH_3) 2820m; $\nu(C=C)$ 1605m; $\delta_{sym.}$ ($Si-CH_3$) 1250m; $\gamma(Si-CH_3)$ 760s; $\gamma(cis-CH=CH)$ 690m; $\nu(C-O-C)$ 1070s, cm^{-1} . Massenspektrum (70 eV): M^+ , m/e 298 (0.2%); $[M - \cdot CH_3]^+$, 283 (0.5%); $[M - \cdot C_6H_{11}]^+$, 215 (8%); $[215 - CH_3OH]^+ \equiv [2-Methyl-4-phenyl-C_5H_5Si]^+$, 183 (3%); m^* 155.76; $[M - C_6H_5\dot{S}i(CH_3)OCH_3]^+$, 147 (100%).

Umsetzung von Vb mit n-BuLi in Ether zu 1(Z),4(Z)-1,5-Dilithium-3-phenyl-3-methoxy-penta-1,4-dien (VIb)

In einem 100 ml 2-Halskolben mit N_2 -Kapillarahhn werden unter Reinststickstoff 4.04 g (10.0 mmol) Vb in 40 ml abs. Ether gelöst. Unter kräftigem Rühren gibt man zu der im Eisbad auf $0^\circ C$ gekühlten Lösung 20.0 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) mit der Spritze zu. Nach 10–15 min Reaktionszeit bei $0^\circ C$ ist die Spaltung von Vb vollständig, die dunkelrotbraune Lösung von VIb wird direkt weiter umgesetzt.

Umsetzung von VIb mit Dimethyldichlorsilan zu 1,1-Dimethyl-4-phenyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (IXa)

20.3 g (50 mmol) Vb in 150 ml abs. Ether werden wie bei der Darstellung von VIb beschrieben mit 61.0 ml (100 mmol) 1.65 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan umgesetzt. Nach 10 min tropft man 6.50 g (50 mmol) Dimethyldichlorsilan in 20 ml abs. Ether bei $0^\circ C$ unter kräftigem Rühren zu. Man lässt noch 3–4 h bei Raumtemperatur reagieren, arbeitet wie bei VIIIa beschrieben hydrolysierend auf und chromatographiert wie bei VIIIa (Methode B) an Kieselgel 60. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei $78^\circ C/10^{-2}$ Torr 7.83 g (68.0%) IXa als farbloses Öl. Gef.: C, 72.97; H, 7.90. $C_{14}H_{18}OSi$ (230.4) ber.: C, 72.98; H, 7.87%. IR (Film); $\nu(=CH)$ 3060, 3090w; $\nu(C-H)(OCH_3)$ 2830w; $\nu(C=C)$ 1600, 1610w; $\delta_{sym.}$ ($SiCH_3$) 1250s; $\nu(C-O-C)$ 1075, 1085vs; $\gamma(Si(CH_3)_2)$ 850, 790vs; $\gamma(cis-CH=CH)$ 715s; $\nu(SiCH_3)$ 705s cm^{-1} . Massenspektrum (70 eV): M^+ , m/e 230 (3%); $[M - \cdot CH_3]^+$, 215 (32%); $[215 - \cdot CH_3]^+$, 200 (3%); $[M - \cdot OCH_3]^+$, 199 (5%); $[215 - CH_3OH]^+$, 183 (18%); $[M - (CH_3)_2\dot{S}iOCH_3]^+$, 141 (18%); $[(CH_3)_3SiOCH_3]^+$, 89 (100%); $[(H_3C)_2SiH]^+$, 59 (71%).

Umsetzung von VIb mit Diphenyldichlorsilan zu 1,1,4-Triphenyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (IXb)

20.2 g (50.0 mmol) Vb werden, wie bei VIb beschrieben, in 150 ml abs. Ether bei $0^\circ C$ mit 100 mmol n-BuLi (1.65 M Lösung in n-Hexan) umgesetzt. Nach 10 min Reaktionszeit tropft man bei $0^\circ C$ 12.7 g (50 mmol) Diphenyldichlorsilan in 20 ml abs. Ether zu und rührt hierauf noch 3 h bei Raumtemperatur weiter.

Durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit 250 ml Petrolether ($50-70^\circ C$) wird das Tetra-n-butylzinn abgetrennt, IXb wird hierauf mit 300 ml Petrolether/Ether (v/v 2/1) eluiert. Durch zweimalige Umkristallisation aus wenig Ethanol erhält man ein analysenreines Produkt, Ausb. 68–69%, farblose Kristalle, Schmp. $63-64^\circ C$. Gef.: C, 81.32; H, 6.30. $C_{24}H_{22}OSi$ (354.5) ber.: C, 81.30; H, 6.26%. IR (KBr): $\nu(=CH)$ 3020, 3060, 3080w; $\nu(C-H)(OCH_3)$ 2830w; $\nu(C=C)$ 1605m, 1595w; $\nu(Si-C_6H_5)$ 1430s, 1120s, 1110vs; $\nu(C-O-C)$ 1085, 1075s; $\gamma(cis-CH=CH)$ 720s; $\nu(SiCH_3)$ 700s cm^{-1} . Massenspektrum (70 eV), siehe Schema 1.

Umsetzung von Vc mit n-BuLi in Ether zu 1(Z),4(Z)-1,5-Dilithium-3-t-butyl-3-methoxy-penta-1,4-dien (VIc)

Wie bei der Darstellung von VIb beschrieben, lässt man 3.85 g (10.0 mmol)

Vc in 40 ml abs. Ether mit 20.0 mmol n-BuLi (1.6 M in n-Hexan) unter Rühren bei 0°C 90 min miteinander reagieren. Die dunkelbraune, nicht klare Lösung von VIc wird direkt weiter umgesetzt.

Umsetzung von VIc mit Dimethyldichlorsilan zu 1,1-Dimethyl-4-t-butyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (Xa)

770 mg (2.00 mmol) Vc werden wie bei der Darstellung von VIc beschrieben mit 2.5 ml (4.00 mmol) 1.6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan umgesetzt. Hierauf werden 260 mg (2.00 mmol) Dimethyldichlorsilan in 5 ml abs. Ether bei 0°C unter Rühren mit der Spritze zugetropft. Nach 1-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird wie bei IXa aufgearbeitet. Man erhält 900 mg Rohprodukt im Gemisch mit Tetra-n-butylzinn, nach der Chromatographie und Destillation im Kugelrohr bei 70–75°C (Badtemp.)/10⁻² Torr 380 mg (90%) Xa als farbloses Öl. Gef.: C, 68.94; H, 10.62. C₁₂H₂₂OSi (211.2) ber.: C, 68.60; H, 10.49%. IR (Film); $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2820m; $\nu(\text{C=C})$ 1605s; $\nu(\text{C-H})(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 1360s, 1390m; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si-CH}_3)$ 1240s; $\nu(\text{C-O-C})$ 1070vs; $\gamma(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ 855, 770vs; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 690m; $\nu(\text{SiCH}_3)$ 700s cm⁻¹. Massenspektrum (9 eV); M⁺, m/e 210 (4%); [M - ·OCH₃]⁺, 179 (5%); [M - ·C₄H₉]⁺, 153 (100%).

Umsetzung von 6c mit Diphenyldichlorsilan zu 1,1-Diphenyl-4-t-butyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (Xb)

Wie bei der Darstellung von IXb beschrieben, werden 19.3 g (50.0 mmol) Vc in 150 ml abs. Ether mit 100 mmol n-BuLi zu VIc umgesetzt. Nach 90 Minuten Reaktionszeit bei 0°C versetzt man mit 12.7 g (50 mmol) Diphenyldichlorsilan und arbeitet wie bei IXb auf. Durch Umkristallisation aus Ethanol erhält man Xb in farblosen Kristallen, Schmp. 59–60°C, Ausb. 73–74%. Gef.: C, 78.97; H, 7.91. C₂₂H₂₆OSi (334.5) ber.: C, 79.00; H, 7.84%. IR (KBr): $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2830w; $\nu(\text{C=C})$ 1610w; $\nu(\text{C-H})(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 1360s, 1390m; $\nu(\text{Si-C}_6\text{H}_5)$ 1430s, 1120s, 1110s; $\nu(\text{C-O-C})$ 1080vs; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 710s cm⁻¹. Massenspektrum (70 eV): M⁺, m/e 334 (3%); [M - ·CH₃]⁺, 319 (3%); [M - ·OCH₃], 303 (3%); [M - C₆H₅]⁺, 278 (31%); [M - ·C₆H₅]⁺, 277 (100%); [277 - CH₃O]⁺, 247 (8%); [277 - CH₃OH]⁺, 245 (21%); [277 - C₆H₆]⁺, 199 (10%); [(C₆H₅)₂SiH]⁺, 183 (8%).

Umsetzung von VIa mit Methoxymethyldichlorsilan zu 1-Methyl-1,4-dimethoxy-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,5-dien (XIa)

10.3 g (25 mmol) Va in 50 ml abs. n-Pentan werden wie beschrieben mit 30.3 ml (50 mmol) 1.65 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan zu VIa umgesetzt. Zur ocker-gelben Suspension von VIa tropft man bei 0°C 3.63 g (25 mmol) Methyl-methoxy-dichlorsilan in 15 ml n-Pentan und rührt hierauf weitere 30 min bei Raumtemperatur. Nach der Aufarbeitung analog VIIa wird durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit 200 ml Petrolether (50–70°C) n-Bu₃Sn abgetrennt, mit 200 ml Petrolether/Ether (v/v 2/1) erhält man 5.4 g Rohprodukt. Destillation im rot. Kugelrohr liefert 3.30 g (52%) reines XIa als farbloses Öl. Gef.: C, 66.10; H, 9.57. C₁₄H₂₂O₂Si (252.4) ber. C, 66.61; H, 9.55%. IR (Film: $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2840m; $\nu(\text{C=C})$ 1610w; $\delta_{\text{sym.}}(\text{SiCH}_3)$ 1260m; $\nu_{\text{asym.}}(\text{Si-O-C})$ 1075s; $\nu(\text{C-O-C})$ 1090vs; $\nu_{\text{sym.}}(\text{Si-O-C})$ 830vs; $\gamma(\text{Si-CH}_3)$ 780s; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 710w cm⁻¹. Massenspektrum (70 eV); M⁺, m/e 252 (1%); [M - ·CH₃]⁺, 237 (4%); [M - ·OCH₃]⁺, 221 (1%); [M - ·C₆H₁₁], 169 (100%); [169 - CH₃O]⁺, 139 (15%), siehe auch Schema 2.

Umsetzung von VIa mit i-Propoxy-methyldichlorsilan zu 1-Methyl-1-i-propoxy-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XIb)

Wie bei der Darstellung von VIIIa (Methode B) beschrieben, werden 20.5 g (50.0 mmol) Va mit 100 mmol n-BuLi zu VIa, und VIa hierauf mit 8.70 g (50 mmol) i-Propoxy-methyldichlorsilan in n-Pentan umgesetzt. Nach der Säulenchromatographie an Kieselgel 60 und Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 110–120°C (Badtemperatur)/10⁻² Torr erhält man 8.70–10.0 g (62–64%) XIb als farbloses Öl. Gef.: C, 68.85; H, 10.17. C₁₀H₂₈O₂Si (280.5) ber.: C, 68.51; H, 10.06%. IR (Film); $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2830w; $\nu(\text{C=C})$ 1610m; $\nu(>\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ 1370, 1380m, Dublett; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si-CH}_3)$ 1260m; $\nu_{\text{asym.}}(\text{Si-O-C})$ 1030vs; $\nu(\text{C-O-C})$ 1075s; $\nu_{\text{sym.}}(\text{Si-O-C})$ 820s, 810s; $\gamma(\text{SiCH}_3)$ 770s; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 720vw cm⁻¹.

Umsetzung von VIa mit t-Butoxy-methyldichlorsilan zu 1-Methyl-1-t-butoxy-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XIc)

4.10 g (10.0 mmol) Va in 20 ml n-Pentan werden wie bei VIIIa (Methode B) mit 13.0 (20.0 mmol) 1.6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan zu VIa umgesetzt. Nach dem Zutropfen von 1.97 g (10.5 mmol) t-Butoxy-methyldichlorsilan in 5 ml n-Pentan bei 0°C rührt man noch 10 h bei Raumtemperatur und arbeitet wie beschrieben auf. Aus dem Rohprodukt (5.58 g gelbes Öl) erhält man nach der Säulenchromatographie und Destillation im Kugelrohr bei 120°C (Badtemperatur)/10⁻² Torr 1.59 g (54%) XIc als farbloses Öl. Gef.: C, 68.96; H, 10.50. C₁₇H₃₀O₂Si (294.5) ber.: C, 69.32; H, 10.27%. IR (Film); $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2805w; $\nu(\text{C=C})$ 1595w; $\nu(\text{C-H})(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 1355s, 1380m; $\delta_{\text{sym.}}(\text{SiCH}_3)$ 1240s; $\nu(\text{C-O-C})$ 1065vs; $\nu_{\text{asym.}}(\text{Si-O-C})$ 1040vs; $\nu_{\text{sym.}}(\text{Si-O-C})$ 820vs, 780s; $\gamma(\text{SiCH}_3)$ 760s; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 690m cm⁻¹. Massenspektrum (70 eV), siehe Schema 2.

Umsetzung von VIc mit i-Propoxy-methyldichlorsilan zu 1-Methyl-1-i-propoxy-4-phenyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XIId)

20.3 g (50 mmol) Vb werden wie bei VIb beschrieben bei 0°C in abs. Ether mit 61 ml (100 mmol) 1.65 M Lösung von n-BuLi in n-Hexan umgesetzt. Man rührt noch 10 min bei 0°C, überführt dann die dunkelbraune Lösung mit einer Spritze in einen Tropftrichter und tropft unter kräftigem Rühren zur Lösung von 7.3 g (50 mmol) Methyl-isopropoxy-dichlorsilan in 50 ml abs. Ether zu. Nach weiterem 1-stdg. Rühren wird aufgearbeitet, man erhält 39.5 g orange-farbenes Öl. Durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit 500 ml Petrolether wird n-Bu₃Sn abgetrennt, mit 500 ml Petrolether/Ether (v/v 2/1) erhält man 13.0 g Rohprodukt, nach der Destillation im Kugelrohr bei 115–130°C (Badtemp.)/10⁻² Torr 8.30 g (61%) reines XIId als farbloses Öl. Gef.: C, 70.02; H, 8.12, C₁₆H₂₂O₂Si (274.4) ber.: C, 70.03; H, 8.08%. IR (Film): $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2830m; $\nu(\text{C=C})$ 1610, 1600m; $\nu(>\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ 1370s, 1380m; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si-CH}_3)$ 1255s; $\nu_{\text{asym.}}(\text{Si-O-C})$ 1030vs; $\nu(\text{C-O-C})$ 1070s; $\nu_{\text{sym.}}(\text{Si-O-C})$ 820s, 805s; $\gamma(\text{Si-CH}_3)$ 760 vs; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 695m cm⁻¹.

Umsetzung von VIa mit Methyldichlorsilan zu 1-Methyl-1H-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XIIa)

4.23 g (10.3 mmol) Stannacyclohexa-2,5-dien Va werden wie bei VIIIa beschrieben (Methode B) mit 12.9 ml (20.6 mmol) 1.6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan bei 0°C zu VIa umgesetzt. Nach 15 min tropft man bei 0°C 1.19 g

Methyldichlorsilan (0.90 ml; 10.3 mmol) in 5 ml n-Pentan zu. Man erhält 5.48 g Rohprodukt, nach der Chromatographie 2.30 g XIIa, die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 70–85°C (Badtemperatur)/10⁻² Torr 1.68 g (71%) reines XIIa als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 70.03; H, 10.12. C₁₃H₂₂O_{Si} (224.4) Ber.: C, 70.20; H, 9.97%. IR (Film): $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2820m; $\nu(\text{Si-H})$ 2120s; $\nu(\text{C=C})$ 1610s; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si-CH}_3)$ 1250s; $\nu(\text{C-O-C})$ 1070vs; $\delta(\text{Si-H})$ 885vs; $\gamma(\text{Si-H})$ 850vs; $\gamma(\text{SiCH}_3)$ 760s; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 705m cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃); E/Z-Verhältnis ~60/40 bzw. 40/60; Si-CH₃: 0.11 (d), 0.15 (d), J(CH₃/H) 3.9 Hz; C₆H₁₁: 0.70–1.94 (m); OCH₃: 3.09 (s); Si-H: 4.04 (9, Signalverbreiterung durch SiH/H³-Kopplung); 4.13 (q); H², H⁶: 6.06 (d), 6.10 (d); H³, H⁵: 6.42 (d) ppm, J(H², H³) = J(H⁵, H⁶) = 15.3 Hz.

Umsetzung von VIb mit Methyldichlorsilan zu 1-Methyl-1H-4-phenyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XIIb)

3.25 g (8.00 mmol) Vb werden wie beschrieben in 10 ml Ether bei 0°C mit 10.0 ml (16.0 mmol) 1.6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan zu VIb umgesetzt. Nach 15 min wird die dunkelbraune Reaktionslösung unter Reinststickstoff in einen Tropftrichter überführt und bei 0°C zur Lösung von 0.92 g (8.00 mmol) Methyldichlorsilan in 10 ml Ether zugetropft. Hierauf rührt man noch 2 h bei Raumtemperatur. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung liefert die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 80–90°C (Badtemp.)/10⁻² Torr 810 mg (47%) XIIb als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 72.26; H, 7.63. C₁₃H₁₆O_{Si} (216.4) ber.: C, 72.17; H, 7.45%. IR (Film); $\nu(=\text{CH})$ 3020, 3060, 3080w; $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2820m; $\nu(\text{Si-H})$ 2120s; $\nu(\text{C=C})$ 1600, 1610m; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si-CH}_3)$ 1250m; $\nu(\text{C-O-C})$ 1065vs; $\delta(\text{Si-H})$ 885vs; $\gamma(\text{Si-H})$ 850vs; $\gamma(\text{Si-CH}_3)$ 750vs; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 720m cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃); E/Z-Verhältnis ~50/50; Si-CH₃: 0.25 (d); 0.28 (d); J(CH₃, H) 4 Hz; OCH₃: 3.25 (s); Si-H: 4.24 (q); 4.26 (9); H², H⁶: 6.05 (d), 6.02 (d); H³, H⁵: 6.42 (d), J(H², H³) = J(H⁵, H⁶) 14 Hz; Phenyl-H: 7.10–7.50 (m) ppm. Massenspektrum (70 eV), siehe Schema 3.

Umsetzung von VIc mit Methyldichlorsilan zu 1-Methyl-1H-4-t-butyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XIIc)

7.80 g (20 mmol) Vc werden wie beschrieben in 50 ml Ether mit 25.3 ml (40.5 mmol) 1.6 M BuLi-Lösung in n-Hexan zu VIc umgesetzt. Nach 90 min Reaktionszeit tropft man bei 0°C die Lösung von Methyldichlorsilan in 5 ml Ether zu. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und trennt säulenchromatographisch. Die Destillation bei 80°C/10⁻² Torr liefert 2.20 g (55%) XIIc als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 66.41; H, 10.11. C₁₁H₂₀O_{Si} (196.4) ber.: C, 67.28; H, 10.27%. IR (Film); $\nu(\text{C-H})(\text{OCH}_3)$ 2830m; $\nu(\text{Si-H})$ 2140vs; $\nu(\text{C=C})$ 1605s; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si-CH}_3)$ 1250s; $\nu(\text{C-O-C})$ 1080vs; $\delta(\text{Si-H})$ 900vs; $\gamma(\text{Si-H})$ 865vs; $\gamma(\text{Si-CH}_3)$ 760s; $\gamma(\text{cis-CH=CH})$ 725m cm⁻¹. Massenspektrum (70 eV); M⁺, m/e 196 (0%); [M - 2H]⁺, 194 (2%); [194 - C₃H₆]⁺, 152 (9%); [M - C₄H₁₀]⁺ ≡ [p-H₃COC₅H₄SiCH₃]⁺, 138 (100%)*; [M - C₄H₈]⁺, 140 (15%); [140 - CH₂O]⁺, 110 (16%); [140 - CH₃OH]⁺, 108 (13%)*; ★ ≡ durch Umlagerung gebildete Silabenzolfragmente (siehe auch Schema 3).

Umsetzung von VIa mit Phenyldibromsilan zu 1-Phenyl-1H-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XIIId)

Zur Suspension von VIa aus 4.10 g (10 mmol) Va tropft man bei 0°C

2.65 g (10 mmol) Phenyldibromsilan in 5 ml n-Pentan zu. Man rührt noch 6 h bei Raumtemperatur, die Aufarbeitung liefert 6.20 g Rohprodukt. Nach der säulenchromatographischen Trennung liefert die anschliessende Destillation in Kugelrohr bei 120°C (Badtemp.)/10⁻² Torr 2.00 g (70%) XIId als farbloses Öl. Gef.: C, 75.66; H, 8.72. C₁₈H₂₁OSi (284.5) Ber.: C, 76.00; H, 8.50%. IR (Film): $\nu(=CH)$ 3020, 3060, 3080w; $\nu(C-H)(OCH_3)$ 2820m; $\nu(Si-H)$ 2110s; $\nu(C=C)$ 1600m; $\nu(Si-C)$ 1255m; $\nu(C-O-C)$ 1060vs; $\gamma(ArSiH)$ 810vs; $\gamma(cis-CH=CH)$ 710m cm⁻¹. ¹H-NMR; *Z/E*-Verhältnis 70/30; *Z*-Isomeres, OCH₃: 3.20s; Si-H: 4.67s; H², H⁶: 6.22d, H³, H⁵: 6.58d, *J*_{AB} 14 Hz; *E*-Isomeres, OCH₃: 3.13s; Si-H: 4.67s; H², H⁶: 6.29d; H³, H⁵: 6.58d, *J*(H², H³) 14 Hz).

Darstellung von XIId aus VIa und Phenylsilan

Zu der aus 2.05 g (10.0 mmol) Va in 12 ml n-Pentan mit 6.4 ml (10.3 mmol) 1.6 *M* n-BuLi-Lösung in Hexan dargestellten Suspension von VIa werden wie bei VIIIa (Methode B) beschrieben bei 0°C 560 mg (5.10 mmol) Phenylsilan in 5 ml Pentan zugetropft. Man rührt weitere 15 h, wobei man langsam von 0°C auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Nach der Aufarbeitung wird säulenchromatographisch getrennt, die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 120°C/10⁻² Torr 950 mg (67%) XIId.

Umsetzung von 1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (Xa) mit BBr₃ zu 1,1-Dimethyl-6-brom-4-*t*-butyl-silacyclohexa-2,4-dien (XIII)

Zu 250 mg (1.2 mmol) Xa in 5 ml n-Pentan werden bei -78°C ca. 300 mg (1.2 mmol) BBr₃ zugetropft und 90 min gerührt. Die orangegefärbte Reaktionsmischung wird zur Beseitigung des BBr₃-Überschusses bei -78°C mit einer gesättigten wässrigen NaHCO₃-Lösung versetzt.

Nach dem Trocknen über CaCl₂ liefert die Aufarbeitung 250 mg braun gefärbtes Reaktionsprodukt. Nach der Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (50/70°C)/Ether (v/v 1/1) liefert die Destillation im Kugelrohr bei 120–130°C (Badtemp.)/10⁻² Torr 100 mg XIII (31%) als schwach gelbes Öl. Gef.: C, 51.84; H, 7.70; Br, 30.65. C₁₁H₁₉BrSi (257.2) ber. C, 51.36; H, 7.44; Br, 31.07%. Massenspektrum (70 eV), siehe Schema 4. IR (Film); $\nu(=CH)$ 3020, 3060w; $\delta_{sym.}(Si-CH_3)$ 1255s; $\gamma(Si(CH_3)_2)$ 780s, 845vs; $\gamma(cis-CH=CH-)$ 715w cm⁻¹.

Umsetzung von VIIIa mit PCl₃ zu 1,1-Dimethyl-4-cyclohexyl-6-chlor-silacyclohexa-2,4-dien (XIVa)

2.36 g (10.0 mmol) VIIIa und 2.75 g (20 mmol) PCl₃ in 25 ml abs. CCl₄ werden bei Raumtemperatur unter Reinststickstoff miteinander umgesetzt. Nach der ¹H-NMR-Kontrolle (Verschwinden des OCH₃-Signals) ist vollständige Umsetzung nach 64-stdg. Reaktionszeit erreicht.

Nach dem Abziehen von Lösungsmittel, überschüssigem PCl₃ und gebildetem H₃COPOCl₂ liefert die Destillation bei 110–130°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr 1.47 g (61%) XIVa als schwach gelbes Öl. Gef.: C, 64.68; H, 8.66. C₁₃H₂₁ClSi (240.8) ber.: C, 64.83; H, 8.79%. Massenspektrum (70 eV); *M*⁺, *m/e* 240 (22%); [*M* - ·CH₃]⁺, 225 (6%), *m*⁺ 210.9; [225 - ·Cl]⁺, 190 (6%); [*M* - ·Cl]⁺, 205 (13%), *m*⁺ 175.1; [205 - C₆H₁₀]⁺, 123 (29%); [*M* - HCl]⁺, 204 (15%); [204 - ·CH₃]⁺, 189 (21%); *m*⁺ 175.1; [*M* - (CH₃)₂SiCl]⁺, 147 (49%), *m*⁺ 90.0; (CH₃)₂SiCl⁺, 93 (100%).

Umsetzung von (XIb) mit BCl₃ zu 1.6-Dichlor-1-methyl-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XVa)

2.80 g (10 mmol) XIb werden unter Reinststickstoff in 30 ml abs. n-Pentan gelöst. Unter kräftigem magn. Rühren leitet man bei 0°C 1.17 g (10 mmol) Bortrichloridgas ein und rührt anschliessend noch 30 min bei Raumtemperatur weiter. Das Lösungsmittel, überschüssiges Bortrichlorid und die gebildeten Borsäureester werden vorsichtig bei Raumtemperatur/10⁻² Torr abgezogen. Das zurückbleibende, dunkelgrüne Öl wird unter Schutzgas im rotierenden Kugelrohr destilliert, bei 120–125°C Luftbadtemperatur/10⁻² Torr erhält man 1.65 g (63%) XVa als farbloses Öl. Gef.: C, 54.86; H, 7.00; Cl, 26.74. C₁₂H₁₈Cl₂Si (261.2) ber. C, 55.16; H, 6.94; Cl, 27.14%. IR (Film); ν(C=C) 1600m; δ_{sym.} (Si-CH₃) 1255s; γ(Si-CH₃) 770s cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃); Si-CH₃: 0.73 (s); C₆H₁₁: 0.80–2.10 (m); H⁶: 4.00 (d), J(H⁵, H⁶) 7.5 Hz; H², H³: AB-Spektrum; H²: 6.15 (d); H³: 6.83 (dd), J(H², H³) 14 Hz; J(H³, H⁵) 1.5 Hz. Massenspektrum (70 eV), siehe Schema 5.

1-Chlor-1-methyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (XVIa) durch Umsetzung von XIb mit PCl₃

2.80 g (10.0 mmol) XIb und 1.40 g (10.0 mmol) Phosphortrichlorid werden in 15 ml abs. Ether gelöst und 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Hierauf werden das Solvens und das gebildete Phosphit (Cl₂POCH(CH₃)₂) bei Raumtemperatur im Hochvakuum abgezogen, den öligen Rückstand destilliert man im rotierenden Kugelrohr. Bei 95°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr erhält man 1.85 g (67%) XVIa als farbloses Öl. Gef.: C, 60.49; H, 8.06; Cl, 13.66. C₁₃H₂₁ClOSi (256.8) ber.: C, 60.80; H, 8.24; Cl, 13.80%. IR (Film); ν(C-H)(OCH₃) 2820m; ν(C=C) 1605s; δ_{sym.} (Si-CH₃) 1255s; ν(C-O-C) 1065vs; γ(Si-CH₃) 760s; γ(cis-CH=CH) 730m cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃); E-Isomeres (35%); Si-CH₃: 0.53 (s); OCH₃: 3.12 (s); H², H³: AB-Spektrum, H², H⁶: 6.21 (d), H³, H⁵: 6.53 (d), J(H², H³) = J(H⁵, H⁶) ≈ 14.5 Hz. Massenspektrum (70 eV); M⁺, m/e 256 (4%); [M - ·CH₃]⁺, 241 (5%); [M - CH₂O]⁺, 226 (4%); [M - ·C₆H₁₁]⁺, 173 (100%).

Umwandlung von XVIa in 1-Fluor-1-methyl-4-methoxy-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,5-dien (XVIIa) mit KF/[18]-crown-6

900 mg (3.50 mmol) XVIa und 410 mg (7.00 mmol) KF werden unter Reinststickstoff in 20 ml abs. Acetonitril gelöst und nach Zugabe einer Spatelspitze [18]-crown-6 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in 20 ml n-Pentan aufgenommen. Man filtriert von den unlöslichen Salzen ab, engt ein und destilliert das verbleibende Öl im rotierenden Kugelrohr. Bei 120°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr erhält man 600 mg (71%) XVIIa als farbloses Öl. Gef.: C, 64.74; H, 8.67. C₁₃H₂₁FOSi (240.3) ber.: C, 64.93; H, 8.81%. IR (Film); ν(C-H)(OCH₃) 2820m; ν(C=C) 1610s; δ_{sym.} (Si-CH₃) 1255s; ν(C-O-C) 1070vs; ν(Si-F) 830s, 860vs; γ(Si-CH₃) 760m; γ(cis-CH=CH) 730m cm⁻¹. Massenspektrum (70 eV), siehe Schema 6; [M - ·OCH₃], 209 (5%); [209 - C₃H₅]⁺, 168 (6%); [224 - C₃H₅]⁺, 183 (6%).

Etherspaltung von 1,1-Dimethyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-silacyclohexa-2,5-dien (VIIIa) mit Natrium, Darstellung von 1,1-Dimethyl-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXIIa)

2.36 g (10 mmol) VIIIa werden unter Reinststickstoff in 60 ml trockenem n-Pentan gelöst und mit 500 mg (22.0 mmol) Natriumpulver 2–3 h unter Rühren und Rückfluss zum Sieden erhitzt. Wenn der reine Ether VIIIa frisch destilliert wurde, springt die Reaktion sofort an und ist nach der angegebenen Reaktionszeit beendet. Das Natriumsalz XX, $R = C_6H_{11}$, $R' = X = CH_3$ scheidet sich als gelbes bis ockerfarbenes Pulver ab. Unter Kühlen mit einem Eis/Kochsalzbad und kräftigem Rühren wird nun mit einer Mischung aus 40 ml Eiswasser/4 ml konz. Salzsäure hydrolysiert. Man rührt bis zur völligen Umsetzung des überschüssigen Natriums, wäscht die organische Phase mehrmals mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach dem Abziehen des Solvens erhält man 1.92 g Rohprodukt, im rotierenden Kugelrohr destillieren bei 70–80°C (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr 1.74 g (84%) XXIIa als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 75.10; H, 10.82. $C_{13}H_{22}Si$ (206.4) ber.: C, 75.65; H, 10.74%. IR (Film); $\nu(=CH)$ 3020w; $\nu(C=C)$ 1610w; $\delta_{sym.}$ (Si–CH₃) 1245s; $\gamma(Si(CH_3)_2)$ 780, 840vs; $\gamma(cis-CH=CH-)$ 710m cm^{-1} .

1-Methyl-1-methoxy-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXIIb)

Zur Lösung von 1.00 g (4.00 mmol) XIa in 15 ml abs. n-Pentan gibt man 190 mg (8.00 mmol) Natriumpulver und erhitzt 15 h unter Rückfluss zum Sieden. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung (siehe XXIIa) erhält man 920 mg gelb gefärbtes Rohprodukt, die Kugelrohrdestillation bei 95–100°C (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr ergibt 690 mg (79%) reines XXIIb als farbloses Öl. Gef.: C, 69.80; H, 10.15. $C_{13}H_{22}OSi$ (222.4) ber.: C, 70.19; H, 9.89%. IR (Film; $\nu(C=C)$ 1610w; $\delta_{sym.}$ (Si–CH₃) 1255m; $\nu_{asym.}$ (Si–O–C) 1090vs; $\nu_{sym.}$ (Si–O–C) 825vs; $\gamma(Si-CH_3)$ 770s; $\nu(cis-CH=CH)$ 740m cm^{-1} . ¹H-NMR (CDCl₃); Si–CH₃: 0.25 (s); OCH₃: 3.38 (s); C₆H₁₁, CH₂: 0.83–2.30 (m); H⁵: 5.87 (t), $J(H^5, H^6)$ 5 Hz (Linienverbreiterung durch Feinaufspaltung $J(H^3, H^5)$); H², H³: AB-Spektrum; H²: 6.03 (d); H³: 6.90 (d mit Feinaufspaltung $J(H^3, H^5)$ 1.5 Hz), $J(H^2, H^3)$ 14 Hz. Massenspektrum (70 eV), siehe Schema 7.

1-Methyl-1-isopropoxy-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXIIc)

8.24 g (30.0 mmol) XIb werden, wie bei der Darstellung von XXIIa beschrieben, in 80 ml abs. n-Pentan mit 1.50 g (65.0 mmol) Natriumpulver umgesetzt. Nach 30 min Reaktionszeit wird aufgearbeitet. Die Destillation bei 110°C/ 10^{-2} Torr liefert 6.55 g (87%) XXIIc als farbloses Öl. Gef.: C, 72.23; H, 10.57. $C_{15}H_{26}OSi$ (250.4) ber.: C, 71.93; H, 10.46%. IR (Film); $\nu(C=C)$ 1605w; $\delta(>C-(CH_3)_2)$ 1370, 1380m Dublett; $\delta_{sym.}$ (Si–CH₃) 1255m; $\nu_{asym.}$ (Si–O–C) 1120s, 1030vs; $\nu_{sym.}$ (Si–O–C) 820s; $\gamma(Si-CH_3)$ 760s; $\gamma(cis-CH=CH)$ 720w cm^{-1} . ¹H-NMR (CDCl₃); Si–CH₃: 0.13 (s); OCH(CH₃)₂: 1.05 (d), $J(CH_3, H) = 6$ Hz; C₆H₁₁, CH₂: 0.80–2.00 (m) OCH<: 3.85 (sept.); H⁵: 5.72 (t), $J(H^5, H^6)$ 5 Hz, Linienverbreiterung durch Feinaufspaltung $J(H^3, H^5)$; H², H³: AB-Spektrum; H²: 5.93 (d), H³: 6.74 (d mit Feinaufspaltung $J(H^3, H^5)$ 1.5 Hz), $J(H^2, H^3)$ 15 Hz.

1,1,4-Triphenyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXIIId)

2.25 g (7.20 mmol) IXb werden in 50 ml abs. n-Pentan mit 420 mg (19.0

mmol) Natriumpulver 12 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die gelbe Suspension der Natriumsalze wird nach Zugabe von 50 ml Ether wie bei XXIIa hydrolysierend aufgearbeitet. Nach dem Trocknen der Ether/n-Pentan-Lösung und Abziehen der Solventien kristallisiert XXII d spontan. Farblose Kristalle, Schmp. 94–95°C (aus Petrolether 50–70°C), Ausb. 2.2 g (94%); Gef.: C, 84.28; H, 6.33. $C_{23}H_{20}Si$ (324.5) ber.: C, 85.13; H, 6.21%. IR (KBr): $\nu(=CH)$ 3020, 3040w; $\nu(C=C)$ 1610m; $\delta(Si-C_6H_5)$ 1420, 1110s; $\gamma(C-H)(C_6H_5)$ 700, 730 (s); $\gamma(cis-CH=CH)$ 680m cm^{-1} .

1,1-Diphenyl-4-t-butyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXIIe)

2.65 g (7.50 mmol) Xb werden wie bei XXII d 60 h mit 500 mg Natriumpulver umgesetzt. Aufarbeitung wie bei XXII d. Aus dem erhaltenen Rohprodukt gehen im rotierenden Kugelrohr bei 160–170°C/0.01 Torr 2.0 g XXII e als schwach gelbes Öl über. Gef.: C, 82.85; H, 7.83. $C_{21}H_{24}Si$ (304.5) ber.: C, 82.83; H, 7.94%. IR (Film); $\nu(=CH)$ 3040, 3060w; $\nu(C=C)$ 1600w; $\delta(Si-C_6H_5)$ 1420, 1110s; $\nu(C-H)(C(CH_3)_3)$ 1360m; $\gamma(C-H)(C_6H_5)$ 705, 720s; $\gamma(cis-CH=CH)$ 690m cm^{-1} . 90 MHz- 1H -NMR ($CDCl_3$); $C(CH_3)_3$: 1.08 (s); CH_2 : 1.96 (d), $J(H^5, H^6)$ 5.6 Hz; H^5 : 5.87 (t), jedes Signal des Triplets wird zum Quartett feinaufgespalten, $J(H^3, H^5)$ 1.75 Hz, $J(H^2, H^5)$ 0.75 Hz; H^2, H^3 : AB-Spektrum; H^2 : 6.24 (d, Feinaufspaltung $J(H^2, H^5)$), H^3 : 7.18 (d, Feinaufspaltung $J(H^3, H^5)$); C_6H_5 : 7.29–7.59 (m) ppm.

1,1-Dimethyl-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXIIIa) durch Umsetzung von VIIIa mit Natrium/Trimethylchlorsilan

2.36 g (10 mmol) VIIIa, 530 mg (23 mmol) Natriumpulver und 2.50 g (23 mmol) Trimethylchlorsilan in 30 ml abs. n-Pentan werden 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt Erkalten und filtriert von den abgeschiedenen Salzen ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 2.50 g schwach gelbes Öl, dessen Destillation im Kugelrohr liefert bei 90–100°C (Badtemp.)/ 10^{-2} Torr 2.27 g (82%) XXIIIa als farbloses Öl. Gef.: C, 69.00; H, 10.85. $C_{16}H_{30}Si_2$ (278.6) ber. 68.98; H, 10.86%. IR (Film); $\nu(C=C)$ 1630w; $\delta_{sym.}(Si-CH_3)$ 1250, 1260s; $\gamma(Si(CH_3)_2, Si(CH_3)_3)$ 770m 840vs (br); $\nu_{asym.}(Si(CH_3)_3)$ 680m cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$); $Si(CH_3)_3$: 0.00 (s); $Si(CH_3)_2$: 0.05 (s), 0.16 (s); H^6, C_6H_{11} : 0.70–2.00 (m); H^5 : 5.63 (dd), $J(H^5, H^6)$ 6 Hz, $J(H^3, H^5)$ 2 Hz; H^2, H^3 : AB-Spektrum; H^2 : 5.53 (d), H^3 : 6.58 (dd), $^3J(H^2, H^3)$ 14 Hz; $^4J(H^3, H^5)$ 2 Hz.

1,1-Diphenyl-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXIIIb)

1.80 g (5 mmol) VIIIb, 230 mg (10 mmol) Natriumpulver und 1.10 g (10 mmol) Trimethylchlorsilan in 30 ml abs. n-Pentan werden wie bei XXIIIa umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 2.0 g (90%) Rohprodukt, die Destillation im Kugelrohr liefert bei 170–180°C (Badtemp.)/ 10^{-2} Torr 1.44 g (72%) XXIIIb als viskoses, gelbgrünes Öl, das in der Kälte kristallisiert. Durch Umkristallisation aus n-Pentan bei –78°C erhält man XXIIIb in farblosen Kristallen, Schmp. 83–84°C. Gef.: C, 77.32; H, 8.01. $C_{26}H_{33}Si_2$ (401.7) ber.: C, 77.73; H, 8.28%. IR (KBr); $\nu(=CH)$ 3020, 3050, 3070m; $\nu(C=C)$ 1610m; $\delta(Si-C_6H_5)$ 1420, 1110s; $\delta_{sym.}(Si-C)$ 1240, 1250s; $\gamma(Si(CH_3)_3)$ 830vs, 750s; $\nu_{asym.}(Si-CH_3)$ 710s; $\gamma(cis-CH=CH)$ 670m cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$); $Si-CH_3$: –0.27 (s); C_6H_{11}, H^6 : 0.80–2.00 (m); H^5 : 5.79 (dd), $J(H^5, H^6)$ 7 Hz, $J(H^3, H^5)$ 2 Hz; H^2, H^3 : AB-Spektrum; H^2 : 6.17 (d), H^3 : 6.81 (dd), $J(H^2, H^3)$ 14 Hz.

1-Methyl-1-methoxy-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien
(XXIIIc)

2.52 g (10 mmol) XIa werden in 30 ml abs. n-Pentan mit 460 mg (20 mmol) Natriumpulver 15 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Zur hellgrünen Suspension des Na-Salzes gibt man bei 0°C unter Rühren 2.20 g (20 mmol) Trimethylchlorsilan zu und rührt anschliessend noch 3 h bei Raumtemperatur. Nach der Hydrolyse mit 10–15 ml Wasser wird in 30 ml Ether aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Trocknen und Abziehen des Solvens liefert 2.1 g Rohprodukt, die Destillation im Kugelrohr bei 100–110°C/10⁻² Torr 1.50 g (50%) reines, farbloses XXIIIc. Gef.: C, 66.00; H, 9.64. C₁₇H₃₀OSi₂ (307.6) ber.: C, 66.38; H, 9.83%. IR (Film); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610w; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 1250s; $\nu_{\text{asym.}}(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$ 1085vs; $\nu_{\text{sym.}}(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$ 830vs; $\gamma(\text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{SiCH}_3)$ 750s, 830vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃); Si(CH₃)₃: -0.06 (s); SiCH₃: 0.15 (s); C₆H₁₁, H⁶: 0.70–2.10 (m); OCH₃: 3.15 (s); H⁵: 5.80 (dd), $J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ 7 Hz, $J(\text{H}^3, \text{H}^5)$ 2 Hz; H², H³: AB-Spektrum; H²: 5.80 (d), H³: 6.50 (d mit Feinstruktur), $J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ 14 Hz.

1-Methyl-1-isopropoxy-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien
(XXIII d)

280 mg (1.00 mmol) XIb, 50 mg (2.2 mmol) Natriumpulver und 220 mg (1.00 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml abs. n-Pentan werden wie bei XXIIIa miteinander umgesetzt. Die destillative Aufarbeitung im rotierenden Kugelrohr liefert bei 110–120°C (Badtemp./10⁻² Torr 220 mg (66%) XXIII d als schwach gelbgrünes Öl. Gef.: C, 66.76; H, 10.22. C₁₈H₃₄OSi₂ (322.6) ber.: C, 67.00; H, 10.62%. IR (Film); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610m; $\delta_{\text{sym.}}(\text{SiCH}_3)$ 1250, 1260s; $\nu(\text{C}-\text{H})(>\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ 1365, 1380m, Dublett; $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$: 1120s, 1020vs, 840s; $\gamma(\text{SiCH}_3)$ 765m, 840vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄); Si(CH₃)₃: -0.01 (s); Si-CH₃: 0.12 (s); OCH-(CH₃)₂: 0.93 (d), 0.96 (d), $J(\text{H}/\text{H})$ 6 Hz; OCH: 3.70 (sept.); H⁵: 5.70 (dd), $J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ 6 Hz, $J(\text{H}^3, \text{H}^5) \approx 2$ Hz; H², H³: AB-Spektrum, H²: 5.78 (d), H³: 6.71 (dd), $J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ 15 Hz.

1-Methyl-1-t-butoxy-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien
(XXIIIe)

590 mg (2.00 mmol) XIc werden wie bei XXIIIb mit 190 mg (9.00 mmol) Natriumpulver und 870 mg (8.00 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml abs. n-Pentan umgesetzt. Die destillative Aufarbeitung liefert bei 120°C (Badtemp./10⁻² Torr 500 mg (75%) XXIIIe als farbloses Öl. Gef.: C, 67.45; H, 10.57. C₁₉H₃₆OSi₂ ber.: C, 67.76; H, 10.78%. IR (Film); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610w; $\delta_{\text{sym.}}(\text{SiCH}_3)$ 1245s; $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$: 1015m, 1040vs, 830vs; $\gamma(\text{Si}-\text{CH}_3)$: 775m, 840s; $\gamma(\text{cis-CH}=\text{CH})$ 705m cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄); Si(CH₃)₃: -0.07 (s); Si-CH₃: 0.15 (s); C(CH₃)₃: 1.10 (s); C₆H₁₁, H⁶: 0.80–2.00 (m); H⁵: 5.72 (dd), $J(\text{H}^5, \text{H}^6)$ 8 Hz, $J(\text{H}^3, \text{H}^5)$ 2 Hz; H²: 5.90 (d), H³: 6.67 (dd), $J(\text{H}^2, \text{H}^3)$ 14 Hz.

1-Methyl-1H-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXV)

3.33 g (15 mmol) frisch destilliertes XIIa in 10 ml abs. n-Pentan werden wie bei XXIIa beschrieben mit 760 mg (33.0 mmol) Natriumpulver umgesetzt. Die Reaktion springt nach 3–5 min unter Erwärmung an, das Natriumsalz XX, R = C₆H₁₁; R' = CH₃, X = H scheidet sich als gelbgrüner Niederschlag ab. Nach 30 min Reaktionszeit gibt man 30 ml n-Pentan zu, rührt 15 h bei Raumtemperatur weiter und arbeitet auf. Man erhält 2.80 g öliges Rohprodukt, das nach der

GC-Analyse ein Gemisch aus 71% XXV und 29% XXIIb ist. Die Chromatographie an Kieselgel 60 liefert mit Petrolether (50–70°C) 1.80 g XXV als farbloses Öl, mit Petrolether/Ether (1/1) 0.70 g XXIIb als gelbes Öl. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 75–80°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr 1.70 g reines XXV (59%) als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 74.88; H, 10.60. C₁₂H₂₀Si (192.4) ber.: C, 74.92; H, 10.48%. ¹H-NMR (CCl₄) Si-CH₃: 0.07 (d), *J*(CH₃/H) 4 Hz; C₆H₁₁: 0.8–1.80 (m); CH₂: 1.36 (d), *J*(H⁵, H⁶) 4.5 Hz; Si-H: 4.00 (q); H⁵: 5.53 (t mit Feinstruktur); H², H³: 6.53 (d mit Feinstruktur), *J*(H², H³) 14 Hz.

1-Methyl-1H-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXVIa)

220 mg (1.00 mmol) XIIa, 50 mg (2.2 mmol) Natriumpulver und 270 mg (2.4 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml abs. n-Pentan werden wie bei XXIIIb beschrieben miteinander umgesetzt. Bei der destillativen Aufarbeitung im Kugelrohr erhält man bei 130°C (Badtemp.)/10⁻² Torr 160 mg (60%) XXVIa als schwach gelbliches Öl. Gef.: C, 68.02; H, 10.48. C₁₅H₂₈Si₂ (264.6) ber.: C, 68.08; H, 10.66%. IR (Film); ν (Si-H) 2150s; ν (C=C) 1610, 1620w; $\delta_{\text{sym.}}$ (Si-CH₃) 1260s; γ (Si-CH₃) 775s, 850vs; γ (*cis*-CH=CH) 700m cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄); Si(CH₃)₃: 0.00 (s); Si-CH₃: 0.13 (d), *J*(CH₃/H) 6 Hz; C₆H₁₁, H⁶: 0.8–2.0 (m); Si-H: 4.13 (q); H⁵: 5.60 (d mit Feinaufspaltung); H², H³: AB-Spektrum; H²: 5.80 (d), H³: 6.63 (d) mit Feinaufspaltung, *J*(H², H³) 14 Hz.

Umsetzung von XXIIc mit PCl₃ zu 1-Methyl-1-chlor-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXVIIa)

Zur Lösung von 3.76 g (15.0 mmol) XXIIc in 15 ml abs. CCl₄ wird bei -10°C eine Lösung von 4.20 g (30.6 mmol) PCl₃ in 5 ml CCl₄ zugetropft, hierauf rührt man noch 15 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird im rotierenden Kugelrohr fraktionierend destilliert. Bei 80–100°C (Badtemp.)/10⁻² Torr erhält man 3.13 g (92%) XXVIIa als farblos bis schwach gelblich grünes Öl. Gef.: C, 63.98; H, 9.00. C₁₂H₁₉ClSi (226.8) ber.: C, 63.54; H, 8.44%. IR (Film); ν (C=C) 1610w; $\delta_{\text{sym.}}$ (Si-CH₃) 1260m, γ (Si-CH₃) 765s cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄); Si-CH₃: 0.55 (s); C₆H₁₁: 1.00–2.00 (m); CH₂: 1.20 (d), *J*(H⁵, H⁶) 6 Hz; H⁵: 5.75 (t mit Feinaufspaltung, *J*(H³, H⁵) 1.5 Hz; H², H³: AB-Spektrum; H²: 6.00 (d), H³: 6.80 (dd), *J*(H², H³) 14 Hz.

1-Methyl-1-chlor-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXVIIb)

2.86 g (10.0 mmol) XXIIIId in 20 ml abs. Ether werden mit 2.74 g (20.0 mmol) frisch destilliertem Phosphortrichlorid 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Solvens und des Cl₂POCH₃ im Vakuum wird das zurückbleibende Öl unter Reinststickstoff im Kugelrohr destilliert. Das Chlorid XXVIIb geht bei 115°C/10⁻² Torr als farbloses Öl über, Ausb. 2.1 g (70%). Gef.: C, 60.63; H, 8.23. C₁₅H₂₇ClSi₂ (298.7) ber.: C, 60.24; H, 9.12%. IR (Film); ν (C=C) 1605w; $\delta_{\text{sym.}}$ (Si-CH₃) 1240s; γ (Si(CH₃)₃, SiCH₃) 775s, 825vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄); 1. Isomeres, Si(CH₃)₃: 0.01 (s); Si-CH₃: 0.50 (s); H⁶, C₆H₁₁: 0.68–2.20 (m); H⁶: 1.51 (d), *J*(H⁵, H⁶) 7.5 Hz; H⁵: 5.75 (dd), *J*(H³, H⁵) 1.5 Hz; H², H³: AB-Spektrum; H²: 5.87 (d), H³: 6.78 (dd), *J*(H², H³) 14 Hz. 2. Isomeres, Si(CH₃)₃: 0.08 (s); Si-CH₃: 0.35 (s); H⁶: 1.18 (d), *J*(H⁵, H⁶) 6 Hz; H⁵: 5.63 (dd), *J*(H³, H⁵) 1.5 Hz; H²: 5.83 (d), H³: 6.67 (dd), *J*(H², H³) 14 Hz. Massen-

spektrum (70 eV); M^+ , m/e 298 (6%); $[M - \cdot\text{CH}_3]^+$, 283 (4%); $[M - (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCl}]^+$, 190 (100%); $[M - \cdot\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 147 (34%); $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$, 73 (89%).

1-Methyl-1-fluor-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXVIIIa) aus XXVIIa durch Umsetzung mit KF/[18]-crown-6

226 mg (1.00 mmol) XXVIIa, 120 mg (2.00 mmol) Kaliumfluorid und ca. 10 mg [18]-crown-6 in 3 ml abs. Acetonitril werden 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens i. Vak. wird in 5 ml n-Pentan aufgenommen und von den abgeschiedenen Salzen abfiltriert. Bei der Destillation im rotierenden Kugelrohr erhält man bei 110–120°C (Badtemp.)/10⁻² Torr 100 mg (48%) XXVIIIa als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 68.24; H, 9.12 C₁₂H₁₉FSi (210.4) ber.: C, 68.50; H, 9.10%. IR (Film); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610w; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si}-\text{CH}_3)$: 1260s; $\nu(\text{Si}-\text{F})$ 820, 920s; $\gamma(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 760s cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄); Si-CH₃: 0.28 (d), ³J(CH₃, F) 7 Hz; CH₂: 1.27 (t), ³J(H⁶, F) 6 Hz, ²J(H⁵, H⁶) 6 Hz; C₆H₁₁: 0.80–2.20 (m); H⁵: 5.73 (t mit Feinstruktur, ³J(H³, H⁵) 1.5 Hz; ⁴J(H⁵, H⁶) 1.5 Hz); H², H³: AB-Spektrum; H²: 5.95 (d), H³: 6.81 (d) mit Feinaufspaltung jedes Signals zum Triplett, ³J(H², H³) 14 Hz, ⁴J(H³, F) 1.5 Hz).

1-Methyl-1-phenyl-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXIX) durch Umsetzung von XXVIIa mit Phenyllithium

Zu 450 mg (2.00 mmol) XXVIIa in 10 ml abs. Ether tropft man mit der Spritze unter Rühren bei -78°C 1.00 ml (2.00 mmol) einer 2 M PhLi-Lösung in Benzol. Man lässt innerhalb von ca. 2 h auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 12 h weiter. Nach dem Abziehen des Solvens wird im Kugelrohr destilliert. Bei 150–170°C/10⁻² Torr erhält man XXIX als farbloses Öl, 150 mg (28%). Gef.: C, 83.44; H, 9.02. C₁₈H₂₄Si (258.5) ber. C, 83.63; H, 9.36%. IR (Film); $\nu(=\text{CH})$ 3050, 3080w; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1605w; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 1250m; $\gamma(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 790s cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄); Si-CH₃: 0.36 (s); C₆H₁₁: 0.8–2.1 (m); CH₂: 1.62 (d), ³J(H⁵, H⁶) 5 Hz, H⁵: 5.67 (t mit Feinstruktur, ³J(H³, H⁵) 1.5 Hz), H², H³: AB-Spektrum; H²: 5.97 (d), H³: 6.80 (dd), ³J(H², H³) 14 Hz; Phenyl-H: 7.20–7.60 (m) ppm.

1-Methyl-1(N,N-diethylamino)-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXX)

600 mg (2 mmol) XXVIIb werden unter Reinststickstoff in 10 ml abs. Ether gelöst, unter Rühren gibt man bei 0°C 2 ml Lithiumdiethylamid-Suspension in n-Hexan (1.0 g/10 ml) mit der Spritze zu. Man rührt 30 min bei Raumtemperatur und erhitzt anschliessend 30 min unter Rückfluss zum Sieden. Nach dem Abziehen des Ethers nimmt man in 10 ml n-Pentan auf und zentrifugiert vom abgeschiedenen LiCl ab. Das nach dem erneuten Einengen verbleibende bräunliche Öl liefert bei der Destillation im Kugelrohr bei 110–115°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr 420 mg (62.5%) XXX als gelbliches Öl. Gef.: C, 67.68; H, 10.89. C₁₉H₃₇NSi₂ (335.7) ber.: C, 67.98; H, 11.11%. IR (Film); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610w; $\delta_{\text{sym.}}(\text{Si}-\text{CH}_3)$: 1255s; $\gamma(\text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{SiCH}_3)$ 770s, 840vs; $\nu(\text{Si}-\text{N})$ 950m cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄); Si(CH₃)₃: 0.08 (s); SiCH₃: 0.15 (s); NCH₂CH₃: 0.95 (t), ³J(H/H) 7 Hz; N-CH₂: 2.78 (q); H⁴, C₆H₁₁: 0.68–2.00 (m); H⁵: 6.97 (dd), ³J(H⁴, H⁵) 5 Hz, ³J(H³, H⁵) 2 Hz; H², H³: AB-Spektrum; H²: 5.80 (d mit Feinstruktur, ³J(H², H⁴) 2 Hz), H³: 6.61 (d mit Feinstruktur, ³J(H³, H⁴) 4 Hz), ³J(H², H³) 15 Hz.

1-Methyl-1-acetoxy-4-cyclohexyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXXI) durch Umsetzung von XXIIc mit $Ac_2O/FeCl_3$

Zur Lösung von 1.10 g (4.4 mmol) XXIIc in 10 ml Essigsäureanhydrid gibt man unter Rühren bei 0°C 50 mg wasserfreies $FeCl_3$ und rührt noch 30 min bei 0°C. Man zersetzt mit ca. 10 g Eis, extrahiert zweimal mit 20 ml Petrolether (50–70°C) und trocknet über Na_2SO_4 . Die Destillation im Kugelrohr liefert bei 130–150°C (Badtemp.)/ 10^{-2} Torr 670 mg (61%) Acetat XXXI als schwach gelbes Öl. IR (Film); $\nu(C=O)$ 1740vs; $\nu(C=C)$ 1610, 1630w; $\delta_{sym.}(Si-CH_3)$ 1255vs; $\gamma(Si-CH_3)$ 765s; $\nu(Si-O-C)$ 1120, 1140 (?) $m\ cm^{-1}$. ^1H-NMR (CCl_4); $Si-CH_3$: 0.35 (s); $C(=O)CH_3$: 1.98 (s); H^5 : 5.73 (t mit Feinstruktur) $J(H^5, H^6)$ 6 Hz; $J(H^3, H^5)$ 1.5 Hz; H^2, H^3 : AB-Spektrum; H^2 : 6.01 (d); H^3 : 6.81 (dd); $J(H^2, H^3)$ 14 Hz. Massenspektrum (70 eV); M^+ , m/e 250 (22%); $[M - \cdot CH_3]^+$, 235 (5%); $[M - CH_2=C=O]^+$, 208 (15%); $[208 - CH_4]^+ = [C_6H_{11}C_5H_4SiOH]^+$, 190 (86%); $[190 - \cdot C_3H_7]^+$, 147 (42%), $C_3H_7^+$, 43 (100%).

1-Methyl-1-n-butyl-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-silacyclohexa-2,4-dien (XXXII) durch Umsetzung von XXIII d mit $n-BuLi$

Zu 0.50 g (1.5 mmol) XXIII d in 10 ml abs. n-Pentan gibt man unter Rühren bei 0°C 1.6 mmol n-BuLi (1.20 ml einer 1.65 M Lösung in n-Hexan) mit der Spritze zu. Man lässt auf Raumtemperatur kommen und erhitzt dann noch 30 min unter Rückfluss zum Sieden. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Trocknen über $CaCl_2$ wird im rotierenden Kugelrohr destilliert. Bei 110–120°C/ 10^{-2} Torr erhält man 310 mg (65%) XXXII als farbloses Öl. Gef.: C, 77.12; H, 11.24. $C_{10}H_{28}Si$ (248.47) ber.: C, 77.33; H, 11.36%. IR (Film); $\nu(C=C)$ 1615w; $\delta_{sym.}(Si-C)$ 1250s; $\gamma(Si-C)$ 765s, 835vs. ^1H-NMR (CCl_4); $Si(CH_3)$: -0.05 (s); $Si-CH_3$: 0.10 (s); C_6H_{11}, C_4H_9, H^6 : 0.63–2.30 (m); H^5 : 5.60 (dd), $J(H^5/H^6)$ 7 Hz, $J(H^3, H^5)$ 1.5 Hz; H^2, H^3 : AB-Spektrum; H^2 : 5.88 (d), H^3 : 6.57 (dd), $J(H^2, H^3)$ 14 Hz. Massenspektrum (70 eV); M^+ , m/e 320 (60%); $[M - C_4H_8]^+$, 264 (53%); $[M - \cdot C_4H_9]^+$, 263 (45%); $[263 - \cdot SiCH_3]^+ = [C_6H_{11}C_5H_4SiCH_3]^+$, 190 (100%); $[M - Me_3Si - C\equiv CH]^+$, 232 (85%); $[232 - C_4H_8]^+$, 176 (39%).

Literatur

- 1 R.A. Benkeser und R.F. Cunico, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 284.
- 2 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 276.
- 3 H. Feuerer, Zulassungsarbeit 1977, Universität Regensburg.
- 4 E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova und S.A. Bashkirova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 205 (1972) 868; R.J. Hwang, R.T. Conlin und P.P. Gaspar, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) C38.
- 5 Th.J. Barton und D.S. Banasik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5199.
- 6 F.C. Leavitt, T.A. Manuel und F. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3163; 82 (1960) 5009; E.H. Braye, W. Hübel und I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406; E.H. Braye und W. Hübel, *Chem. Ind.*, (1959) 1250.
- 7 V. Hagen und K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 9 (1969) 309.
- 8 G. Märkl und P.L. Merz, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1303.
- 9 G. Märkl und P. Hofmeister, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 3419.
- 10 D. Seyferth und M.A. Werner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3583; D. Seyferth und J.F. Helling, *Chem. Ind. [London]*, (1961) 1568; D. Seyferth und M.A. Werner, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4797; D. Seyferth und M.A. Werner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 361; D. Seyferth und L.G. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 883.
- 11 P. Jutzi, J. Baumgärtner und W. Schraut, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 333.
- 12 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13, Teil 26, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1974, S. 86–88; A. Jean, G. Guillermin und M. Lequan, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 1.

- 13 Y. Limouzin und J.C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) 169; U. Weidner und A. Schweig, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 261; P. Mollère, H. Bock, G. Becker und G. Fritz, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 89; Y. Limouzin und J.C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 179; siehe auch G. Schott und H. Kelling, *Z. Chem.*, 18 (1978) 186.
- 14 M.A. Kleinovskaya, M.V. Sobolevski, E.P. Mikheev, C.N. Malnova und A.S. Ginzburg, *Plasticheskie Massy*, 5 (1962) 19; *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 4591.
- 15 H. Sakurai, J. Hayashi und T. Kobayashi, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 303.
- 16 J. Goubeau und H. Behr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 272 (1953) 2; H.A. Brune, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2829.
- 17 H.A. Brune, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2829; H. Wannagat und P. Geymayer, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 1095.
- 18 U. Wannagat und P. Geymayer, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 1095.
- 19 B.J. Aylett und H.M. Colquhoun, *J. Chem. Res. (S)*, (1977) 148.
- 20 Yu.S. Nekrasor, D.V. Zagorevskii, V.F. Sizoi und F.S. Denisov, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 253.
- 21 J. Lewis, A.R. Manning, J.R. Miller und J.M. Wilson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1663; S. Shibata, L.S. Bartell und R.M. Garin, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 717.
- 22 G. Märkl und R. Liebl, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 670.
- 23 G. Märkl, R. Liebl und A. Hüttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 566.
- 24 D.L. Manson und D.C. Musgrave, *J. Chem., Soc.*, (1963) 1011; J.F.W. McOmie, M.L. Watts und D.E. West, *Tetrahedron*, 24 (1968) 2289; V. Stehle, M. Brini und A. Pousse, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1100; (1969) 2171; J.M. Egly, A. Pousse und M. Brini, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1357.
- 25 C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960, S. 170—171 und S. 304—307.
- 26 R.J.P. Corriu, J.M. Fernandez und C. Guerin, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 25.
- 27 Siehe z.B.: L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 28 C. Eaborn, *Organosilicon Compound* Butterworths, London, 1960, S. 173—176.
- 29 R.J.P. Corriu und M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 1.
- 30 C. Breliere, R.J.P. Corriu und G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 107; R.J.P. Corriu, J.M. Fernandez und C. Guerin, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 21.
- 31 Houben—Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Georg Thieme-Verlag Stuttgart, 1970, Band 13/1, S. 410—420; K. Hafner und K. Gdiasch, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 118.
- 32 G. Märkl, A. Merz und H. Rausch, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2989; K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 38 (1973) 111.
- 33 P. Jutzi, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 354; *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 297; G. Märkl und P.L. Merz, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1303; E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, S.A. Bashkirova, A.V. Kisin, F.M. Smitnova und V.A. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 44 (1974) 226; E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, S.A. Bashkirova, T.M. Kuzmina und A.V. Kisin, *Zh. Obshch. Khim.*, 45 (1975) 2227.
- 34 B. Ganem und V.R. Small jr., *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3728.
- 35 C.W. Haigh, *Ann. Report on NMR-Spectroscopy Vol. 4*, 311; Academic Press, London 1971; LAME: C.W. Haigh, University College, Swansea.
- 36 G. Märkl und F. Kneidl, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 990.