

Journal of Organometallic Chemistry, 188 (1980) 151–177
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SILAETHENE

II *: DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON 1,3-DISILACYCLOBUTANEN

N. AUNER und J. GROBE *

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

(Eingegangen den 6. September 1979)

Summary

1,3-Disilacyclobutanes of the types $R^1R^2Si \text{---} SiR^1R^2$ are prepared (a) by ring synthesis from chloromethylchlorosilanes $R^1R^2Si(CH_2Cl)Cl$, (b) by thermolysis of monosilacyclobutanes $R^1R^2SiCH_2CH_2CH_2$, and (c) by substitution of chlorine with alkyl groups in SiCl-containing 1,3-disilacyclobutanes, obtained by procedures (a) or (b). The compounds have been characterized by analytical and spectroscopic investigations. The synthetic methods are critically compared.

Zusammenfassung

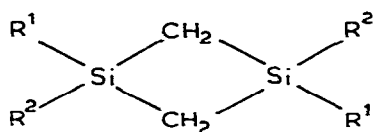
1,3-Disilacyclobutane des Typs $R^1R^2Si \text{---} SiR^1R^2$ werden (a) durch Ringsynthese aus den Chlormethylchlorsilanen $R^1R^2Si(CH_2Cl)Cl$, (b) durch Thermolyse von Monosilacyclobutanen $R^1R^2SiCH_2CH_2CH_2$ und (c) durch Substitution von Chlor durch Gruppen R aus SiCl-haltigen, nach (a) oder (b) gewonnenen 1,3-Disilacyclobutanen dargestellt. Die Verbindungen werden durch analytische und spektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Die Syntheseverfahren werden kritisch miteinander verglichen.

Einleitung

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Silaethenen $RR'Si=CH_2$ interessieren neben den bereits beschriebenen Monosilacyclobutanen [1] auch

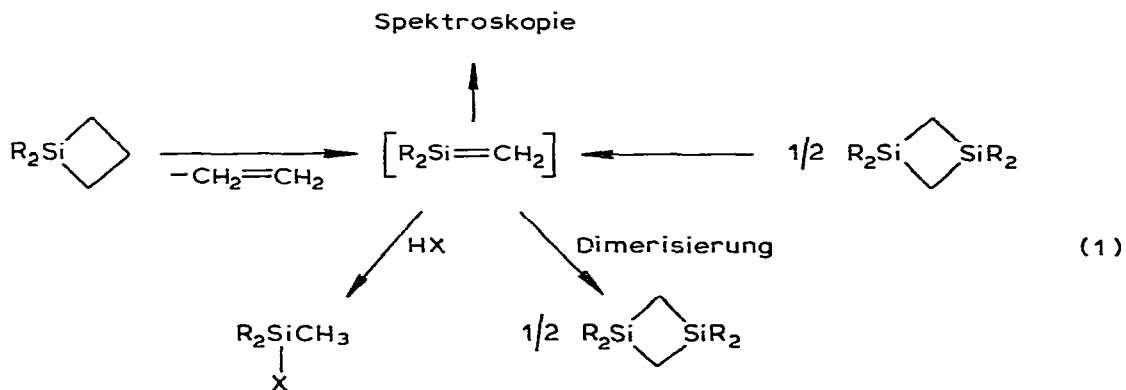
* Mitteilung I s. Lit. [1].

1,3-Disilacyclobutane des Typs:



Sie haben gegenüber den Monosilaverbindungen den Vorteil, bei Thermolyse-reaktionen nur die gewünschte Silaethen-Zwischenstufe zu bilden; das bei bestimmten Untersuchungen störende Ethen tritt zumindest primär nicht auf. Zur systematischen Untersuchung der Silaethen-Stabilität als Funktion der Si-Substituenten war die Synthese möglichst vieler Verbindungen in ausreichender Menge erforderlich.

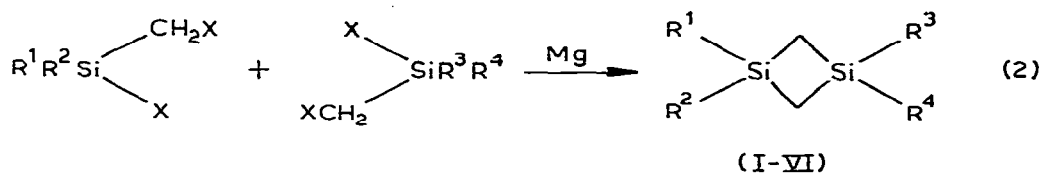
Mono- und Disilacyclobutane liefern bei pyrolytischer Zersetzung die gleiche Silaethen-Zwischenstufe gemäss Gl. 1. Spektroskopische Untersuchungen und chemische Folgereaktionen, die zu gleichen Resultaten führen [2,3], stützen sich daher gegenseitig ab.



In der Literatur sind drei verschiedene Syntheseverfahren für 1,3-Disilacyclobutane beschrieben: (a) Die stufenweise Ringsynthese [4–17], (b) die Darstellung von geeigneten Derivaten durch Substitution von Halogen durch Reste R [8,17] und (c) die thermolytische Umwandlung von Mono- in Disilacyclobutane [18–24]. Alle drei Verfahren finden in dieser Arbeit für die Darstellung bekannter und neuer 1,3-Disilacyclobutane Verwendung und werden im Folgenden beschrieben.

Darstellung von 1,3-Disilacyclobutanen durch stufenweise Ringsynthese

Für dieses Verfahren bietet sich die Kombination zweier 1,2-funktionaler Silaethane zu 1,3-Disilacyclobutanen [17,25] nach Gl. 2 an:



Auf diesem Weg konnten in Anlehnung an das Syntheseprinzip der "Reverse Addition" [17], zum Teil unter Variation der Reaktionsbedingungen, die folgenden bekannten und neuen Ringsysteme dargestellt und eindeutig identifiziert werden: I: $R^1 = R^2 = \text{Me}$; II: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Vi}$; III: $R^1 = R^2 = \text{Vi}$, IV: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$; V: $R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = \text{Vi}$; VI: $R^1 = R^2 = \text{Ph}$. Die Verbindungen II, IV und V fallen als *cis/trans*-Isomere an.

Voraussetzung für die Cyclisierungsreaktionen sind geeignete Chlormethylchlorsilane des Typs $\text{ClSiR}^1\text{R}^2\text{CH}_2\text{Cl}$, die aus den Grundkörpern $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ und $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2$ durch Substitution unter Austausch von Chlor gegen Gruppen R dargestellt werden können.

Dabei kommen Umsetzungen mit metallorganischen Reagenzien oder mit Dimethylamin zur Anwendung. Im experimentellen Teil werden drei dieser Umsetzungen exemplarisch beschrieben. Die Darstellung der Chlormethylchlorsilane erfolgt in Anlehnung an eine Vorschrift von Wieber und Frohning [26] durch Photochlorierung der entsprechenden Methylchlorsilane in der Gasphase (Ausbeuten von 78–98%). Tab. 1 enthält die $^1\text{H-NMR}$ -Daten und die Siedepunkte der Chlormethylchlorsilane $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$.

1. Darstellung von den Verbindungen I und II

Die Synthese des 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutans (I) wird nach einer Vorschrift von Kriner [17] durchgeführt und liefert das Produkt in einer Ausbeute von 50%. 1,3-Dimethyl-1,3-divinyl-1,3-disilacyclobutan (II) wird nach dem Prinzip der "Reverse Addition" aus $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ dargestellt. Zur

TABELLE 1

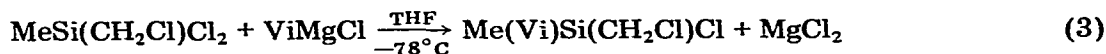
 $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN UND SIEDEPUNKTE DER CHLORMETHYLCHLORSILANE $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ ^{a, c}

Verbindung	R^1	R^2	δ_{H} [ppm]			Siedepunkt ^b ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)
			R^1	R^2	CH_2	
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Cl	Cl	—	—	3.26	117/760
$\text{Me}(\text{Cl})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Me	Cl	0.90	—	3.10	121/760
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Me	Me	0.53	0.53	2.90	115/760
$\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Me	Me_2N	0.60	2.58	2.97	74/60
$\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Vi}$	Me	Me_2N	0.31	2.54	2.90	69/60
		Vi		6.08		
$\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Me	Vi	0.60	6.13	2.93	132/760
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Me_2N	Me_2N	2.54	2.54	2.91	84/60
$\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Cl	Me_2N	—	2.56	3.08	79/60
$\text{Vi}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Vi	Me_2N	6.04	2.52	2.87	91/60
$\text{Vi}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Vi	Vi	6.03	6.03	2.93	146/760
$\text{Cl}(\text{Vi})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Cl	Vi	—	6.03	3.05	141/760
$\text{Vi}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$	Vi	Vi	6.04	6.04	2.82	151/760
$\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Me	Ph	0.70	7.4	2.95	$85/10^{-3}$
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Ph	Ph	7.25	7.25	3.25	$110/10^{-3}$
$\text{Me}(\text{Vi})_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$	Me	Vi	0.27	6.12	2.83	139/760
$\text{Ph}(\text{Vi})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Ph	Vi	7.5	6.2	3.13	$80/10^{-3}$
$\text{Cl}(\text{Ph})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$	Cl	Ph	—	7.4	3.04	$75/10^{-3}$

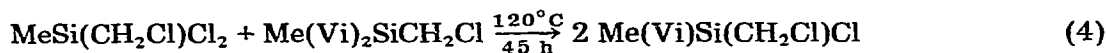
^a Signale für Ph und Vi sind in der Regel komplizierte Multipletts. ^b Siedepunkte der Me_2N -Derivate sind ungenau, da bei der Bestimmung Ausscheidung von Ammoniumsalzen beobachtet wird. ^c Lösungsmittel: C_6D_6 (ca. 30%); Innerer Standard: C_6H_6 oder TMS.

Synthese der Ausgangsverbindung werden drei Verfahren überprüft:

(a) Die Umsetzung von $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2$ mit ViMgCl nach Gl. 3:

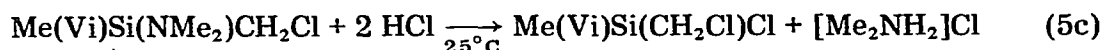
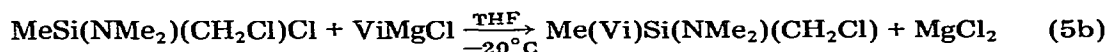
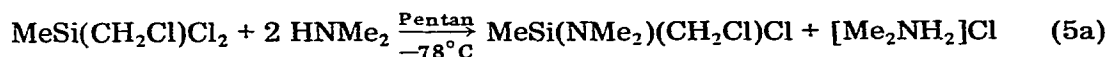


(b) Die Synproportionierung gemäss Gl. 4 in Analogie zu entsprechenden Reaktionen bei Organozinnhalogeniden:

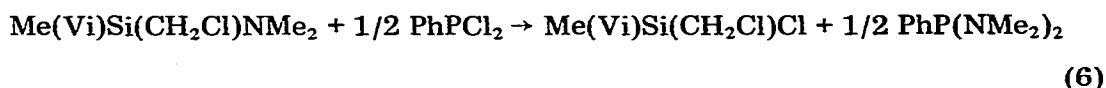


In beiden Fällen entstehen durch Rektifikation kaum trennbare Gemische aus $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}_2$, $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ und $\text{Me}(\text{Vi})_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$.

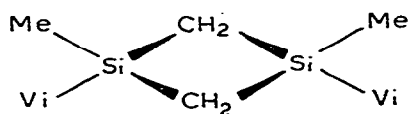
(c) Die Darstellung der Verbindung $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ gelingt schliesslich in guter Ausbeute in einem dreistufigen Prozess gemäss Gl. 5:



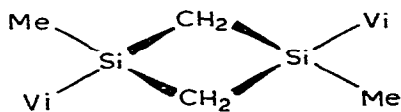
Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ setzen sich nach Untersuchungen von Grobe und Heyer [27] schon bei Raumtemperatur langsam zu oligomeren und polymeren Ammoniumsalzen um, die als voluminöse Niederschläge anfallen. Diese Folgereaktion verursacht erhebliche Substanzverluste, wenn das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht oder das durch Destillation bei vermindertem Druck ($75^\circ\text{C}/60\text{ mmHg}$) gewonnene Produkt nicht unmittelbar weiter umgesetzt wird. Die Vinylierung nach Gl. 5b verläuft bei -20°C glatt und liefert das $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}(\text{NMe}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ in 70%-iger Ausbeute. Die Spaltung der SiN-Bindung gemäss Gl. 5c ist im vorliegenden Fall mit grossen Verlusten verbunden, die auf Nebenreaktionen der Vinylgruppe mit HCl (Addition und Abspaltung) zurückzuführen sind. Der Ersatz von Me_2N durch Cl gelingt quantitativ mit Phenyldichlorphosphan als Spaltungsreagenz (Gl. 6):



Die Cyclisierung des $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ nach dem Prinzip der "Reverse Addition" führt zu den beiden isomeren Verbindungen (A) und (B), die sich durch die Stellung der Methyl- und Vinyl-substituenten bezüglich der "Ring-



(A)



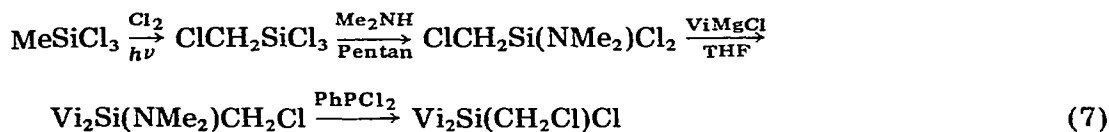
(B)

ebene" (Diederwinkel nach Elektronenbeugungsuntersuchungen ca. 14° [28]) unterscheiden. Ähnliche Verhältnisse sind bei allen Synthesen mit Chlormethylchlorosilanen des Typs $R^1R^2Si(CH_2Cl)Cl$ zu erwarten. Als Beispiel aus der Literatur sei hier das 1,3-Dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-disilacyclobutan zitiert [29,30].

Das 1H -NMR-Spektrum des durch Destillation bei $70^\circ C/70$ mmHg gewonnenen wasserklaren Produktes liefert trotz der Komplexität eindeutige Aussagen. Wegen der höheren Symmetrie kommt der *trans*-Verbindung (B) das einfachere Spektrum zu. Während die Signale im Vinylbereich nicht separierbar sind, führen die beiden Methyl- und Methylengruppen jeweils zu einem Singulett (Intensitätsverhältnis 3/2). Die *cis*-Verbindung (A) wird durch ein Spektrum höherer Ordnung für die Methylenprotonen ($AA'BB'$ -Spinsystem) angezeigt, das allerdings z.T. durch die Methylsignale beider Verbindungen und das CH_2 -Singulett des *trans*-Isomeren überlagert wird. Die eindeutige Zuordnung der beiden Methylsignale zu den Verbindungen (A) und (B) ist nicht möglich.

2. Darstellung von 1,1,3,3-Tetravinyl-1,3-disilacyclobutan (III)

Da die Ausgangsverbindung $Vi_2Si(CH_2Cl)Cl$ selbst durch Vinylierung bei $-78^\circ C$ aus Chlormethyltrichlorsilan nicht in reiner Form zugänglich ist, sondern ein Gemisch aller Vinylierungsstufen entsteht, wird auch hier zunächst eine Me_2N -Schutzgruppe eingeführt. Der Syntheseweg ist in Gl. 7 schematisch wiedergegeben:

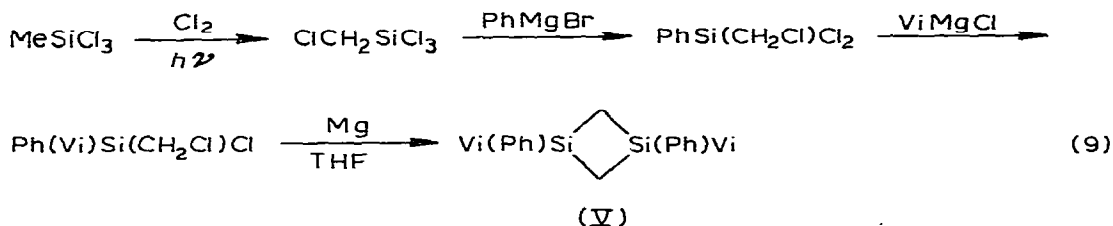
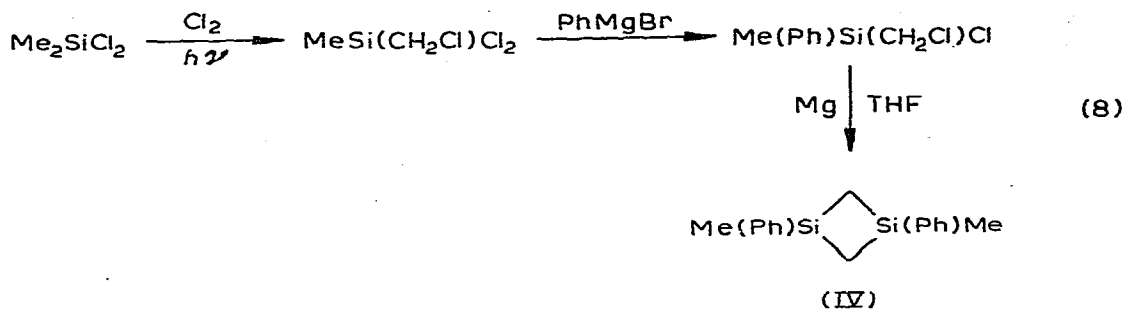


Die Umsetzung zum Disilacyclobutan III gelingt nach dem Verfahren der "Reverse Addition" in 55%-iger Ausbeute, wenn durch Zugabe von Di-n-butyl-ether und destillative Entfernung des THF die Reaktionstemperatur schliesslich auf $100^\circ C$ gesteigert wird.

3. Darstellung von den Verbindungen IV, V und VI

Die Synthese der Verbindungen IV und V erfolgt, ausgehend von Me_2SiCl_2 bzw. $MeSiCl_3$, gemäss Gl. 8 und 9.

Die Ringsysteme lassen sich in Ausbeuten $>50\%$ isolieren, wenn man die angegebene Reihenfolge der Grignardierungsreaktionen einhält. Die Phenylierung von Chlorsilanen lässt sich nämlich selektiv gestalten, so dass sich die Einführung von Schutzgruppen erübrigt. Für Gl. 9 führt die anschliessende Vinylierung des Monophenylderivates unter dem Einfluss der Phenylgruppe ebenfalls selektiv zum $Vi(Ph)Si(CH_2Cl)Cl$. Die Umsetzung der verbleibenden $SiCl$ -Gruppe mit $ViMgCl$ gelingt erst bei der Siedetemperatur des THF und in Gegenwart eines Überschusses der Grignardverbindung. Für den Ringschluss brauchen in diesem Fall die Bedingungen des "Reverse Addition"-Verfahrens nicht eingestellt zu werden, da das $Vi(Ph)Si(CH_2Cl)Cl$ mit Magnesium bevorzugt die Grignardverbindung $Vi(Ph)Si(Cl)CH_2MgCl$ bildet und diese langsamer mit der $SiCl$ -Gruppe eines anderen Moleküls abreagiert. Bei der Abtrennung der viskosen Verbindung durch Destillation bei $110^\circ C/10^{-3}$ mmHg entsteht durch Zersetzung in geringen Mengen Biphenyl, das jedoch ohne grosse Probleme vom Produkt separiert



werden kann. Die Charakterisierung des *cis/trans*-Isomerengemisches erfolgt durch analytische und spektroskopische Untersuchungen.

1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-disilacyclobutan (VI) wird in 35%-iger Ausbeute nach dem Prinzip der "Reverse Addition" dargestellt. Die in der Literatur [31] für die Synthese der Ausgangsverbindung $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ aus Chlormethyltrichlorsilan angegebene Ausbeute von 31% lässt sich durch Verschärfung der Bedingungen nach Wannagat [32] (Ersatz des Ethers durch Toluol) auf 81% steigern.

4. Versuche zur Darstellung SiCl-haltiger 1,3-Disilacyclobutane

Während 1,3-Disilacyclobutansysteme mit Alkyl- und Arylresten nach dem Verfahren der "Reverse Addition" in Ausbeuten zwischen 30 und 60% synthetisiert werden können, tritt mit zunehmender Zahl von funktionellen Gruppen am Silicium die Bildung polymerer Produkte in den Vordergrund. Entgegen Angaben russischer Autoren, nach denen 1,3-Dimethyl-1,3-dichlor- und 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan in Ausbeuten von 10–15% erhalten wurden, blieben entsprechende Versuche in unseren Händen ohne Erfolg.

5. Versuche zur Darstellung aminierter 1,3-Disilacyclobutane

Für die Synthese der direkt nicht zugänglichen SiCl-haltigen Disilacyclobutane erschienen die 1,3-Bis(dimethylamino)- und 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-Derivate geeignet, da sich SiNMe_2 -Gruppen durch Spaltung mit HX oder R_2PX leicht in SiX -Gruppen überführen lassen. Die zur Darstellung der Me_2N -Derivate benötigten Ausgangsverbindungen $\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$ werden aus den entsprechenden Chlormethylchlorsilanen und Dimethylamin unter milden Bedingungen (-10°C) in guter Ausbeute erhalten. Die Produkte werden durch fraktionierte Kondensation gereinigt, da die destillative Abtrennung bei Temperaturen $>20^\circ\text{C}$ rasch zur Bildung von oligomeren und polymeren Ammoniumsalzen führt. Die Cyclisierung der Verbindungen scheitert letztlich an dieser Folgereaktion, da die Umsetzung mit Magnesium im Sinne der "Reverse

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON 1,3-DISILACYCLOBUTANEN

Verbindung		$\delta(H)$ (ppm) ^a			
R ¹	R ²	R ¹	R ²	CH ₂ (cis) ^b	CH ₂ (trans)
Me	Me	0.23	0.23	0.03	
Me	Vi	0.28	6.06 (M)	0.09	0.26
Vi	Vi	0.29		0.42	
Me	Ph	5.96 (M)	5.96 (M)	0.2	—
		0.38	7.42 (M)	0.28	0.60
		0.50		0.70	
Ph	Vi	7.44 (M)	6.09 (M)	0.22	0.81
Ph	Ph	7.11 (M)	7.11 (M)	0.56	—
Cl	Cl	—	—	1.89	—
Me	Cl	0.55	—	0.07—1.67	0.94
Vi	Cl	5.84 (M)	—	1.23—1.76	1.60
Me	Me ₂ N	0.31	2.30	0.3 (M)	
Me ₂ N	Me ₂ N	2.26	2.26	0.27	—
Me	H ^c	0.37	4.7(M)	0.21 (M)	
H	H ^d	4.67 (5)	4.67 (5)	0.4 (5)	—
D	D ^e	—	—	0.3 (9)	—

^a Lösungsmittel: C₆D₆ (ca. 30%); Innerer Standard: C₆H₆ oder TMS. ^b Die CH₂-Protonen der cis-Verbindungen bilden ein AA'BB'-Spinsystem; infolge von Signalüberlagerungen ist die Zuordnung nicht immer zweifelsfrei möglich. ^c Kopplungen: $J(\text{HSiCH}_2)$ 3.8 Hz; $J(\text{HSiCH}_3)$ 3.5 Hz. ^d $J(\text{HSiCH}_2)$ 4.5 Hz. ^e $J(\text{DSiCH}_2)$ 0.65 Hz.

TABELLE 3

IR-DATEN ^a ALKYL- UND ARYL-SUBSTITUIERTER 1,3-DISILACYCLOBUTANE

I	II	III	IV	V	Zuordnung
	3044 w	3060 m	3072 w	3065 m	
	2999 w	3011 w	3052 w	3048 m	
2955 s	2953 m	2967 s, 2960 (sh)	2992 w	3008 m	
2895 m		2878 m	2957 m	2941 m	$\nu(\text{CH})$
		1912 w	2897 w	2851 w	
	1591 w	1595 m		1588 w	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1420 w		1459 w	1482w, 1429 s	1426 m	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (arom.)
	1402 m	1408 s		1401 m	
1365 m	1344 w		1337 w	1347	$\delta(\text{CH}_2)$
			1289 w		
1247 s	1246 m	1252 m	1247 s	1255 s	
		1118 w	1112 vs	1111 s	$\nu(\text{Ring})$
		1073 w			
	1003 m	1009 vs		1003 m	
937 vs	930 s	956 vs	936 vs	968 vs	$\rho, \gamma(\text{CH}_2)$
876 s	894 vs		860 w		
824 vs	848 vs		814 vs		
776 m	796 w	798 vs	781 m		$\nu, \varepsilon(\text{Ring})$
	756 w	742 s	768 m	758 vs	
			728 vs	731 vs	
690 s				707 vs	
666 m	675 m	677 s	697 vs	697 vs	$\nu(\text{SiC})$
			597 vs	601 w	
574 w	574 w				
		535 w		537 w	$\nu, \delta(\text{Ring})$
	507 w				
		477 w	467 w	471 w	

^a Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter.

TABELLE 4

MASSENSPEKTREN ALKYL- UND ARYL-SUBSTITUIERTER 1,3-DISILACYCLOBUTANE

Verbindung	Summenformel d. pos. Ionen	<i>m/e</i>	(sinnvolle Mole- külstruktur) ^f	Relative intensi- täten (%)	
(Me ₂ SiCH ₂) ₂	C ₆ H ₁₆ Si ₂	144	<i>M</i>	28.86	
	C ₅ H ₁₃ Si ₂	129	Me ₂ Si(CH ₂) ₂ SiMe	100	
	C ₄ H ₁₁ Si ₂	115	Me ₂ SiCH ₂ SiMe	4.06	
	C ₅ H ₉ Si ₂	113	[(Me ₂ Si(CH ₂) ₂ Si) — H]	8.72	
	C ₃ H ₉ Si ₂	101	Me ₂ SiSiMe	14.79	
	C ₃ H ₉ Si	73	Me ₂ SiCH ₃	20.08	
	C ₂ H ₇ Si	59	Me ₂ SiH	36.85	
	CH ₅ Si	45	MeSiH ₂	22.25	
	CH ₄ Si	44	MeSiH	14.85	
	CH ₃ Si	43	SiMe	47.62	
	(Me(Vi)SiCH ₂) ₂	C ₈ H ₁₆ Si ₂	168	<i>M</i>	19.84
		C ₇ H ₁₃ Si ₂	153	Me(Vi)Si(CH ₂) ₂ SiVi	28.33
		C ₆ H ₁₃ Si ₂	141	Me(Vi)Si(CH ₂) ₂ SiMe	15.84
C ₆ H ₁₂ Si ₂		140	[(Me(Vi)Si(CH ₂) ₂ SiMe) — H]	49.91	
C ₅ H ₁₁ Si ₂		127	Me(Vi)SiCH ₂ SiMe	43.24	
C ₅ H ₁₀ Si ₂		126	[(Me(Vi)SiCH ₂ SiMe) — H]	11.55	
C ₅ H ₉ Si ₂		125	[(Me(Vi)Si(CH ₂) ₂ Si) — H]	31.97	
C ₄ H ₉ Si ₂		113	[(MeSi(CH ₂) ₂ SiMe) — H]	31.84	
C ₃ H ₆ Si ₂		99	MeSi(CH ₂) ₂ Si	32.18	
C ₄ H ₉ Si		85	Me(Vi)SiCH ₃	22.08	
C ₄ H ₈ Si		84	Me(Vi)Si=CH ₂	11.91	
C ₃ H ₉ Si		73	Me ₃ Si	32.35	
C ₃ H ₅ Si		69	[(Me(Vi)Si) — H]	21.98	
C ₂ H ₆ Si		58	Me ₂ Si	66.17	
C ₂ H ₃ Si		55	ViSi	45.87	
CH ₃ Si		43	MeSi	100	
(Vi ₂ SiCH ₂) ₂		C ₁₀ H ₁₆ Si ₂	192	<i>M</i>	4.21
	C ₈ H ₁₂ Si ₂	164	[(Vi ₂ Si(CH ₂) ₂ SiVi) — H]	11.37	
	C ₆ H ₁₀ Si ₂	138	Vi ₂ Si(CH ₂) ₂ Si—Vi	4.21	
	C ₅ H ₈ Si ₂	124	Vi ₂ SiCH ₂ Si	6.32	
	C ₅ H ₉ Si	97	Vi ₂ SiCH ₃	7.16	
	C ₄ H ₆ Si	82	Vi ₂ Si	12.43	
	C ₂ H ₃ Si	55	ViSi	8.42	
	CH ₂ Si; C ₃ H ₆	42	CH ₂ Si; CH ₃ CH=CH ₂	10.38	
	(Me(Ph)SiCH ₂) ₂	C ₁₆ H ₂₀ Si ₂	268	<i>M</i>	9.39
		C ₁₅ H ₁₈ Si ₂	254	Me(Ph)SiCH ₂ Si(Ph)Me	6.82
C ₁₅ H ₁₇ Si ₂		253	Me(Ph)Si(CH ₂) ₂ SiPh	28.64	
C ₁₄ H ₁₅ Si ₂		239	Me(Ph)SiCH ₂ SiPh	0.52	
C ₁₀ H ₁₅ Si ₂		191	Me(Ph)Si(CH ₂) ₂ SiMe	15.28	
C ₉ H ₁₃ Si ₂		177	Me(Ph)SiCH ₂ SiMe	16.98	
C ₈ H ₁₀ Si ₂		162	Me(Ph)SiCH ₂ SiH	11.14	
C ₈ H ₁₁ Si		135	Me(Ph)SiCH ₃	44.37	
C ₈ H ₁₀ Si		134	Me(Ph)Si=CH ₂	6.24	
C ₇ H ₈ Si		120	Me(Ph)Si	19.94	
C ₆ H ₇ Si		107	PhSiH ₂	49.93	
C ₆ H ₅ Si		105	PhSi	38.67	
C ₆ H ₆		78	Ph	65.37	
(Ph ₂ SiCH ₂) ₂		C ₂₆ H ₂₄ Si ₂	392	<i>M</i>	2.89
		C ₂₀ H ₁₉ Si ₂	315	Ph ₂ Si(CH ₂) ₂ SiPh	7.19
		C ₁₉ H ₁₇ Si ₂	301	Ph ₂ SiCH ₂ SiPh	5.79
	C ₁₄ H ₁₄ Si ₂	238	Ph ₂ Si(CH ₂) ₂ Si	3.05	
	C ₁₃ H ₁₂ Si ₂	224	Ph ₂ SiCH ₂ Si	1.47	
	C ₁₃ H ₁₃ Si	197	Ph ₂ SiMe	8.42	
	C ₁₃ H ₁₂ Si	196	Ph ₂ Si=CH ₂	5.58	
	C ₁₂ H ₁₀ Si	182	Ph ₂ Si	6.32	
	C ₁₂ H ₁₀	154	PhPh	2.11	
	C ₇ H ₇ Si	119	PhSi=CH ₂	1.79	
	C ₆ H ₆	78	C ₆ H ₆	42.11	
	C ₃ H ₈ ; CH ₄ Si	44	C ₃ H ₈ ; MeSiH	100	

TABELLE 5

DARSTELLUNG DER CHLORMETHYLCHLORSILANE: BEDINGUNGEN, PRODUKTE, AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN

Ausgangsverbindungen (g/mol)	Reaktionspartner (g/mol)	Bedingungen (°C)	Lösungsmittel (ml)	Produkt (g/mol/%)	Bemerkungen
MeSiCl ₃ 1500/10	Cl ₂	Photochlorierung	—	Cl ₃ SiCH ₂ Cl 1800/9.8/98	
Me ₂ SiCl ₂ 1700/13	Cl ₂	Photochlorierung	—	Me(Cl) ₂ SiCH ₂ Cl 2060/12.6/98	
Me ₃ SiCl 1630/15	Cl ₂	Photochlorierung	—	Me ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl 1680/11.8/78	
MeSi(CH ₂ Cl)Cl ₂ 181.5/1.1	Me ₂ NH 100/2.2	−20	n-Pentan 300	Me(Me ₂ N)Si(CH ₂ Cl)Cl 95/0.55/50	viskose Flüssigkeit
Me(Me ₂ N)Si(CH ₂ Cl)Cl 344/2.0	ViMgCl /2.0	−20	THF 1500	Me(Me ₂ N)Si(CH ₂ Cl)Vi 242/1.48/74	viskose Flüssigkeit
Me(Me ₂ N)Si(CH ₂ Cl)Vi 163/1.0	PhPCl ₂ 89.5/0.5	25	n-Pentan 200	Me(Vi)Si(CH ₂ Cl)Cl 144/0.93/93	
Cl ₃ SiCH ₂ Cl 184/1.0	Me ₂ NH 90/2.0	−20	n-Pentan 300	Me ₂ NSi(CH ₂ Cl)Cl ₂ 100/0.52/52	hochviskose Flüssigkeit
Me ₂ NSi(CH ₂ Cl)Cl ₂ 192.5/1.0	ViMgCl /2.0	0–10	THF 500	Vi ₂ (Me ₂ N)SiCH ₂ Cl 119/0.68/68	viskose Flüssigkeit
Vi ₂ (Me ₂ N)SiCH ₂ Cl 87.5/0.5	PhPCl ₂ 44.7/0.25	25	n-Pentan 200	Vi ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl 78/0.48/93	
Cl ₃ SiCH ₂ Cl 184/1.0	ViMgCl /2.0	−78	THF 500	ViSi(CH ₂ Cl)Cl ₂ 56.5/0.32/32	
Cl ₃ SiCH ₂ Cl 184/1.0	ViMgCl /3.0	−78	THF 750	Vi ₃ SiCH ₂ Cl 53/0.33/33	
MeSi(CH ₂ Cl)Cl ₂ 327/2.0	PhMgBr /2.0	0; 37	Et ₂ O 500	Me(Ph)Si(CH ₂ Cl)Cl 469/1.8/90	hochviskose Flüssigkeit
Cl ₃ SiCH ₂ Cl 184/1.0	PhMgBr /2.0	100	Et ₂ O Toluol	Ph ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl 216/0.81/81	hochviskose Flüssigkeit
Cl ₃ SiCH ₂ Cl 184/1.0	PhMgBr /1.0	25	Et ₂ O 500	PhSi(CH ₂ Cl)Cl ₂ 199/0.89/89	viskose Flüssigkeit
Cl ₃ SiCH ₂ Cl 184/1.0	PhMgBr /3.0	110	Et ₂ O Toluol	Ph ₃ SiCH ₂ Cl 175/0.57/57	Feststoff
PhSi(CH ₂ Cl)Cl ₂ 224/1.0	ViMgCl /1.0	25	THF 300	Ph(Vi)Si(CH ₂ Cl)Cl 168/0.78/78	viskose Flüssigkeit
Cl ₃ SiCH ₂ Cl 92/0.5	Me ₂ NH 180/4.0	0; 25	n-Pentan 1000	(Me ₂ N) ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl 72/0.36/72	hochviskose Flüssigkeit

Addition" nur bei höherer Temperatur gestartet werden kann.

Die durch Ringschlussreaktionen dargestellten 1,3-Disilacyclobutane werden spektroskopisch (NMR, IR, Massen-Spektren) und analytisch identifiziert. Die Daten sind in den Tabellen 2 bis 5 zusammengefasst.

Synthese von 1,3-Disilacyclobutanen durch Thermolyse von Monosilacyclobutanen

Die Thermolyse von Monosilacyclobutanen, die unter Abspaltung von Ethen zu Disilacyclobutanen führt, gilt als einer der ersten Hinweise auf die Existenz von Silaethenen als reaktiven Zwischenstufen.

Ausser zur Erzeugung und Charakterisierung von Silaethenen bietet sich diese Umsetzung zur präparativen Darstellung bestimmter 1,3-Disilacyclobutane an. Für die nur beschränkte Anwendbarkeit der Thermolyse als präparatives Verfahren sind folgende Gründe zu nennen:

(a) Die als Ausgangsverbindungen benötigten Monosilacyclobutane sind z.T. selbst nur schwer zugänglich.

(b) Die Thermolyse erfolgt unter extremen Bedingungen (T 450–1000°C, p 10^{-2} mmHg) und ist häufig von unerwünschten Neben- und Folgereaktionen begleitet. Dazu zählt die Abspaltung von Substituenten ebenso wie die Oligomerisation bzw. Polymerisation der Si=C-Spezies.

(c) Das bei der thermischen Zersetzung praktisch quantitativ freigesetzte Ethen schränkt das Verfahren auf die Umsetzung relativ kleiner Mengen ein, so dass es zum Nachweis und zur Untersuchung der Silaethen-Zwischenstufe gut geeignet ist, als Syntheseweg aber nur dort von Bedeutung sein kann, wo andere Methoden versagen.

(d) Der apparative Aufwand ist erheblich, da die Pyrolyse in vielen Fällen zu festen Zersetzungsprodukten (Siliciumcarbid, Kohlenstoff) führt, die weitere Umsetzungen störend beeinflussen und nur mit Mühe entfernt werden können. Das Reaktionsgefäss aus Quarz ist extremen Belastungen ausgesetzt (Temperaturdifferenz zwischen Thermolyse- und Kühlzone: 700–1000°C) und unterliegt einem hohen Verschleiss.

Trotz dieser Nachteile kann auf dieses Syntheseprinzip nicht verzichtet werden, weil nicht alle Disilacyclobutanderivate durch stufenweise Ringsynthese zugänglich sind. Für unsere Untersuchungen wurde das Thermolyseverhalten aller von uns präparierten Monosilacyclobutane systematisch überprüft, um einerseits die günstigsten Bedingungen zur Erzeugung der Silaethen-Zwischenstufe als Funktion der Substituenten zu ermitteln und andererseits ausreichende Mengen bestimmter Disilacyclobutane für weitere Untersuchungen zu erzeugen (Beschreibung der Apparatur und des Verfahrens s. Exp. Teil).

1. Darstellung SiCl-haltiger 1,3-Disilacyclobutane

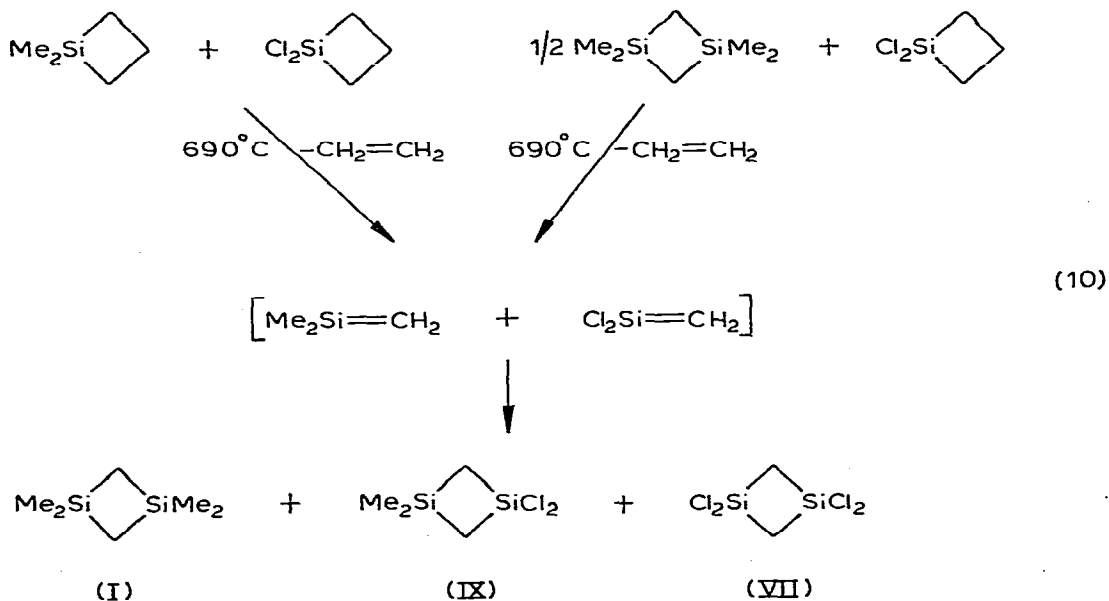
1.1. 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan, $Cl_2Si \diamond SiCl_2$ (VII). Wegen des besonderen Interesses, das dieses System als Schlüsselverbindung zu weiteren Derivaten beansprucht, überrascht es nicht, dass parallel zu unseren Untersuchungen zwei Arbeiten erschienen, die sich ebenfalls mit der Darstellung dieser Verbindung auseinandersetzen [29,33].

Aus dem bei eigenen Versuchen anfallenden Produktgemisch wird VII nach Abtrennung aller kondensierbaren Reaktionsprodukte durch Sublimation in reiner Form in etwa 40%-iger Ausbeute gewonnen. Über die Zusammensetzung des Produktgemisches wird an anderer Stelle zu berichten sein [3].

1.2. 1,3-Dimethyl-1,3-dichlor-1,3-disilacyclobutan (VIII). Das gewünschte Disilacyclobutan entsteht durch Thermolyse des entsprechenden Monosilacyclo-

butans in 63%-iger Ausbeute und lässt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation unter vermindertem Druck rein isolieren. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird *cis/trans*-Isomerie nachgewiesen. Der *trans*-Verbindung kommt wegen der höheren Symmetrie das einfachere Spektrum mit einem Singulett für die Methyl- und einem Singulett für die Methylenprotonen zu (Intensitätsverhältnis 3/2). Während die Methylgruppen der *cis*-Verbindung gleichfalls zu einem einfachen Resonanzsignal führen, bilden die Methylenprotonen auf Grund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung ein AA'BB'-Spinsystem. Die *cis/trans*-Isomerie wird auch durch Substitutionsreaktionen bewiesen, die generell zu entsprechenden Produktgemischen führen.

1.3. Copyrolyse unterschiedlich substituierter Silacyclobutane. Da Silaethene $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ als Zwischenstufen bei der Pyrolyse von Mono- und 1,3-Disilacyclobutanen auftreten, wurde die Copyrolyse von $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ mit der von Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (I) und $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (Molverhältnis 1/2) verglichen. Es interessierte die Frage, welche der beiden Umsetzungen einen grösseren Anteil des gemischt substituierten Produktes 1,1-Dimethyl-3,3-dichlor-1,3-disilacyclobutan liefert. Entsprechend Gl. 10 werden in beiden Fällen die gleichen Zwischenstufen durchlaufen, so dass Unterschiede in der Produktverteilung nur durch verschiedenes Thermolyseverhalten der Reaktionspartner und durch unterschiedliche Verdünnung durch das gleichzeitig gebildete Ethen bedingt sein können. Die Ausbeute beider Experimente

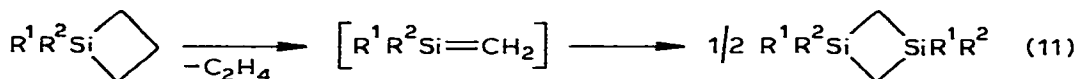


an IX liegt mit ca. 40% überraschend hoch und beweist, dass bei 690°C die beiden diskutierten Einflüsse auf die Produktzusammensetzung von untergeordneter Bedeutung und die Pyrolysegemische sehr ähnlich sind.

2. Synthese organosubstituierter 1,3-Disilacyclobutane

Im Hinblick auf das eigentliche Ziel unserer Arbeiten, Silaethene zu erzeugen und zu stabilisieren, dienten die hier beschriebenen Pyrolyseversuche an organo-

substituierten Monosilacyclobutanen vornehmlich zur Klärung der Frage nach dem Einfluss von verschiedenen Resten R auf den Reaktionsverlauf. Als präparative Methode zur Darstellung der Disilacyclobutanderivate ist die Pyrolyse nur in wenigen Fällen anderen Verfahren ebenbürtig. Als Funktion von R ergeben sich unter vergleichbaren Bedingungen überraschend grosse Unterschiede, die nicht allein sterischen und/oder elektronischen Effekten der Substituenten zugeschrieben werden können. Die nach Gl. 11 zu erwartenden Ausbeuten der Disilacyclobutane nehmen in der Reihe Me, Me (100%) > Me, Vi (75%) > Vi, Vi (40%) > Me, Ph (35%) > Ph, Ph (30%) > Ph, Vi (5%) > Me, Cp (0%) von 100 auf 0% ab. Die Ausgangsverbindungen sind dabei in aller Regel im Reaktionsgemisch nicht oder nur in Spuren nachzuweisen. Es ist daher im



ersten Reaktionschritt von einer Spaltung des Monosilacyclobutanringes entsprechend Gl. 11 auszugehen. Allerdings legt die parallel zur oben angegebenen Folge abnehmende Ethenmenge auch Ringöffnungsreaktionen oder Umsetzungen unter Beteiligung des primär gebildeten Ethens nahe. Für beide Deutungen ergeben sich Hinweise bei der Untersuchung der Produktgemische, die einerseits Verbindungen mit n-Propylresten, andererseits Oligomere mit Ethylengruppen zwischen Si-Atomen enthalten. Das Auftreten von Biphenyl bei der Thermolyse der Phenylderivate spricht für Nebenreaktionen, die ihren Ausgangspunkt in der Abspaltung von Substituenten am Si-Atom haben. Art und Ausmass von Folge- und Nebenreaktionen werden ausführlich in späteren Mitteilungen zu diskutieren sein.

Besonders erwähnt sei hier ein Copyrolyseversuch unter Verwendung von $Me_2SiCH_2CH_2CH_2$ und $Me(Vi)SiCH_2CH_2CH_2$ als Ausgangsverbindungen. Bei $700^\circ C$ bildet sich ein Gemisch aus I, II und 1,1-Dimethyl-3,3-divinyl-1,3-disilacyclobutan (XII), das bei einer Gesamtausbeute von ca. 80% das gemischt substituierte Produkt in einem Anteil von etwa 30% enthält.

Als überraschend günstig erweist sich die Pyrolyse für die Synthese Me_2N -substituierter Disilacyclobutane, die sich in 70–75%-iger Ausbeute bilden und damit als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Halogenderivaten in Frage kommen. Die quantitative Spaltung der SiN-Bindung gelingt, wie schon früher ausgeführt, durch Halogenphosphorverbindungen des Typs R_nPX_{3-n} , z.B. PCl_3 oder $PhPCl_2$.

Das Ringsystem bleibt bei dieser Spaltung intakt, so dass auf diesem Weg halogenierte Disilacyclobutane in grösseren Mengen zugänglich sind. Andere Derivate können daher in der Regel leichter durch Substitution als durch stufenweise Synthese oder Pyrolyse dargestellt werden. Dies ist für die Gewinnung von Cyclopentadienylverbindungen ebenso von Bedeutung wie für die Darstellung der Grundkörper 1,3-Disilacyclobutan und Tetradeutero-1,3-disilacyclobutan, die durch Thermolyse der Monosilacyclobutane nicht zugänglich sind.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen zur Pyrolyse von Monosilacyclobutanen sind im Exp. Teil tabellarisch zusammengefasst (Tab. 7). Die NMR-Daten der Produkte sind mit in Tab. 2 aufgenommen.

Synthese von 1,3-Disilacyclobutanen durch Substitution an SiCl-Verbindungen

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung Si-substituierter Disilacyclobutane werden die durch Pyrolyse aus den entsprechenden Monosilacyclobutanen zugänglichen chlorhaltigen Vertreter VII und VIII eingesetzt, die ausserdem durch SiN-Bindungsspaltung aus den Me₂N-Derivaten 1,3-Dimethyl-1,3-bis-(dimethylamino)- (X) bzw. Tetrakis(dimethylamino)-1,3-disilacyclobutan (XI) gewonnen werden können.

Vorrangiges Ziel dieser Untersuchungen war die Darstellung solcher Verbindungen, die auf anderen Wegen nicht zugänglich sind oder in geringen Ausbeuten bzw. schwer trennbaren Gemischen anfallen. Dazu gehören der Grundkörper 1,3-Disilacyclobutan und das Deuteroanaloge sowie die Cyclopentadienyl- und Fluorverbindungen. Alle weiteren Synthesen dienten der unabhängigen Darstellung und Charakterisierung der durch stufenweise Synthese oder Pyrolyse gewonnenen Vertreter.

1. SiH-haltige Disilacyclobutane

Nach Abschluss unserer Syntheseveruche zur Darstellung der Grundkörper erschienen zwei Arbeiten [29,33], die diese Ringsysteme ausführlich beschreiben. Sie sind nach unseren Erfahrungen durch Umsetzung von VII mit LiAlH₄ bzw. LiAlD₄ im Molverhältnis 1/1 bei 0°C in etwa 70%-iger Ausbeute zugänglich. Unter diesen Bedingungen wird die Ringspaltung unter Bildung von n-Propylsilan weitgehend ausgeschlossen. Wegen des niedrigen Siedepunktes (~57°C) der Verbindungen empfiehlt sich die Verwendung hochsiedender Ether (z.B. Di-n-butylether, Diglyme) als Lösungsmittel. Die Produkte lassen sich dann aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum leicht abtrennen und in reiner Form isolieren.

Das 1,3-Dimethyl-1,3-disilacyclobutan ist in analoger Weise durch Umsetzung des *cis/trans*-Isomerengemisches von VIII mit LiAlH₄ erhältlich.

Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte durch analytische und spektroskopische Untersuchungen. Die NMR-Daten sind mit in Tab. 2 aufgenommen. Die massen- und IR-spektroskopischen Daten werden als Diskussionsbasis in einer späteren Mitteilung [2] benötigt und sind dort tabelliert.

2. Dimethylamino- und organosubstituierte 1,3-Disilacyclobutane

Die Substitution von Chlor in den Verbindungen VII, VIII und 1,3-Dichlor-1,3-divinyl-1,3-disilacyclobutan (XII) durch Me₂N-Gruppen oder organische Reste R wirft keine besonderen Probleme auf. Die Mehrzahl der durchgeführten Reaktionen diente der unabhängigen Synthese von Derivaten, die schon auf anderen Wegen dargestellt wurden. Für R = Cp, Vi und Ph ist die Substitution am intakten Disilacyclobutanring den Verfahren der stufenweisen metallorganischen Synthese und der Pyrolyse überlegen.

Da sich die bei den Monosilacyclobutanen verwendeten Methoden auf die Chlorsubstitution am Disilacyclobutansystem ohne grundsätzliche Änderung übertragen lassen, wird auf die Beschreibung der einzelnen Reaktionen verzichtet. Die Ergebnisse werden in Fig. 1 in Form eines Reaktionsschemas wiedergegeben und im Exp. Teil in Tab. 5 zusammengefasst. Die Identifizierung der Derivate gelingt durch spektroskopische Untersuchungen (NMR, IR, Massenspektren).

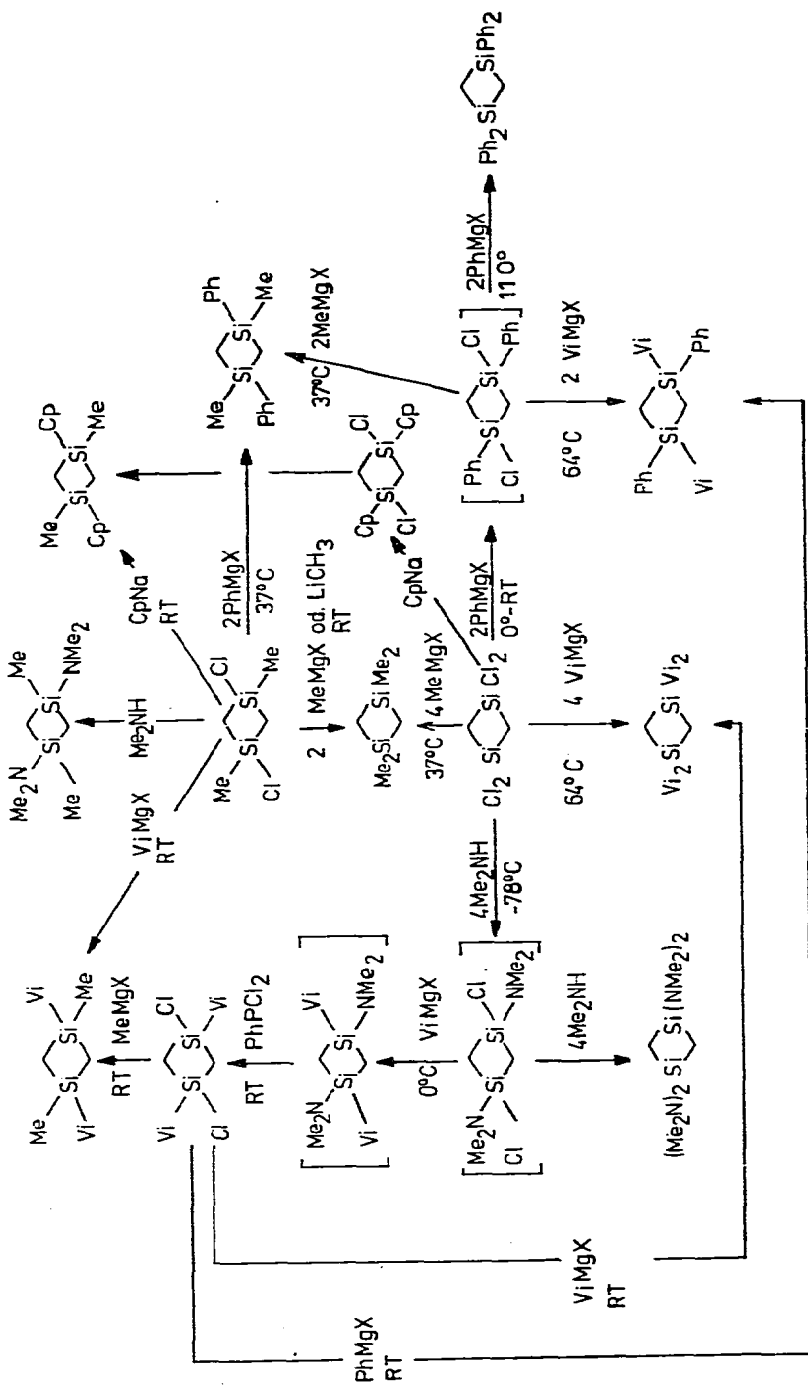


Fig. 1. Reaktionsschema: Synthese von 1,3-Disila-cyclobutanen durch Substitutionsreaktionen an Si-Halogenverbindungen.

Experimenteller Teil

Bezüglich allgemeiner Untersuchungsmethoden sei auf die Angaben der Mitteilung I [1] verwiesen.

1. Darstellung der Chlormethylchlorsilane $R^1R^2Si(CH_2Cl)Cl$

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung der verschiedenen Chlormethylchlorsilane bieten sich die durch Photochlorierung leicht zugänglichen Verbindungen Cl_3SiCH_2Cl und $MeSi(CH_2Cl)Cl_2$ an. Durch Substitution von Cl durch geeignete Reste R werden die entsprechenden Derivate erhalten.

1.1 Umsetzungen mit Phenyl-Grignardreagenz am Beispiel des $Ph_2Si(CH_2Cl)Cl$

In einem 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter legt man 184 g (1.0 mol) Cl_3SiCH_2Cl in 300 ml Diethylether vor und tropft die Grignard-Lösung so langsam unter Kühlung mit Eis/Kochsalz zu, dass das Reaktionsgemisch gerade unter Rückfluss siedet. Das Gemisch wird nach Beendigung des Zutropfens noch 24 Stunden bei der Siedetemperatur des Ethers gerührt. Zur Verschärfung der Bedingungen wird dann der Ether unter langsamer Zugabe von etwa 1000 ml Toluol abdestilliert. In Diethylether ist nur eine schwache Magnesiumsalzbildung erkennbar. Beim Erhitzen der Mischung auf die Siedetemperatur des Toluols (110°C) schreitet die Reaktion unter Abscheidung von Magnesiumsalzen rasch fort. Zur Vervollständigung der Umsetzung rührt man noch ca. 15 Stunden bei 110°C. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit Hilfe einer Schutzgasfritte von den Magnesiumsalzen getrennt und die Lösung bei 10^{-3} mmHg destilliert. Die Destillation sollte ohne Wasserkühlung erfolgen, weil das Produkt im Kühler auskristallisiert. In der Vorlage bleibt es bei Raumtemperatur flüssig. Ausbeute: 220 g (0.82 mol, 82%). Siedepunkt: 110°C/ 10^{-3} mmHg. Analog werden die Verbindungen $Me(Ph)Si(CH_2Cl)Cl$, $PhSi(CH_2Cl)Cl_2$ und $Vi(Ph)Si(CH_2Cl)Cl$ dargestellt. Die Synthesebedingungen sind in Tab. 5 wiedergegeben.

1.2. Umsetzungen mit Dimethylamin am Beispiel des $Me(Me_2N)Si(CH_2Cl)Cl$

Für grössere Ansätze ist die von Grobe und Möller [34] beschriebene Methode der Aminolyse nicht geeignet. Hier empfiehlt sich als Apparatur ein offenes System, wobei alle Operationen unter trockenem Stickstoff durchgeführt werden müssen.

Die Aminolyse des Chlorsilans erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von Grobe und Heyer [27]. In einen 2 l-Dreihalskolben mit Trockeneis-Intensivkühler, KPG-Rührer und auf $-78^\circ C$ gekühltem Tropftrichter werden 181.5 g (1.1 mol) $MeSi(CH_2Cl)Cl_2$ in 300 ml trockenem n-Pentan vorgelegt. In einen zweiten Kolben werden 100 g (2.2 mol) Dimethylamin einkondensiert und abgewogen. Man lässt auftauen und gibt das flüssige Dimethylamin unter Kühlung des Reaktionskolbens auf $-20^\circ C$ (Eis/Kochsalz) durch den Tropftrichter zum Chlorsilan. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 5 h) werden die entstandenen Ammoniumsalze mittels einer Schutzgasfritte von der Lösung abgetrennt und mit n-Pentan ausgewaschen. Die vereinigten Lösungen werden destillativ aufgearbeitet. Das Produkt $Me(Me_2N)Si(CH_2Cl)Cl$ wird wegen der auch bei Raumtemperatur langsam einsetzenden Ammoniumsalzbildung bei $-50^\circ C$ aufbewahrt. Ausbeute: 95 g (0.55 mol, 50%). Siedepunkt: 72–75°C/60 mmHg. Alle in Tab. 5 aufgeführten Me_2N -Derivate werden unter ähnlichen Bedingungen synthetisiert.

1.3. Umsetzungen mit Vinyl-Grignardreagenz am Beispiel des Me(Vi)Si(CH₂Cl)Cl. Eine aus 48 g (2 mol) Magnesium und Vinylchlorid in 800 ml THF bereitete Grignardlösung wird durch einen Tropftrichter langsam zu einer Lösung von Me(Me₂N)Si(CH₂Cl)Cl in THF gegeben, wobei der Reaktionskolben auf -20°C gekühlt wird. Sofort nach Reaktionsende werden die Magnesiumsalze mittels einer Schutzgasfritte von der Lösung abgetrennt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wird das Produkt Me(Me₂N)Si(CH₂Cl)Vi in n-Pentan aufgenommen und der SiN-Spaltung zugeführt. Auf die Destillation des Produktes wird wegen der damit verbundenen Ammoniumsalzbildung verzichtet.

(a) Spaltung der SiN-Bindung mit HCl-Gas. Das Aminosilan Me(Me₂N)Si(CH₂Cl)Vi (0.5 mol) wird in n-Pentan in einem 2 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr vorgelegt und bei Raumtemperatur trockenes HCl-Gas eingeleitet. Die SiN-Spaltung setzt unter Bildung von Dimethylammoniumchlorid ein. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass vom Reaktionsgemisch kein Gas mehr aufgenommen wird. Lösung und Ammoniumsalz werden mittels einer Fritte voneinander getrennt. Die destillative Aufarbeitung der Lösung liefert 15.5 g (0.1 mol, 21%) Me(Vi)Si(CH₂Cl)Cl.

(b) Spaltung der SiN-Bindung mit PhPCl₂. 0.5 mol des Aminosilans Me(Me₂N)Si(CH₂Cl)Vi werden in n-Pentan in einem 500 ml-Dreihalskolben, bestückt mit Rückflusskühler, Magnetrührer und Tropftrichter, vorgelegt. Unter Kühlung des Reaktionskolbens mit Eis tropft man in wenig n-Pentan gelöstes Phenyldichlorphosphan in ca. 10%-igem Überschuss zu (0.27 mol). Zur Vervollständigung der Spaltungsreaktion rührt man nach Beendigung der Zugabe zunächst 2 Stunden bei 0°C, dann 5 Stunden bei Raumtemperatur. Durch Kondensation und fraktionierte Destillation unter reduziertem Druck werden PhP(NMe₂)₂ und Me(Vi)Si(CH₂Cl)Cl voneinander getrennt. Ausbeute: 70 g (0.45 mol, 90%).

2. Reaktionsprinzip der "Reverse Addition"

Das Verfahren der "Reverse Addition" basiert auf dem Verdünnungsprinzip und besteht darin, dass zu einer Lösung von Chlormethylchlorsilan in trockenem THF portionsweise Magnesium gegeben wird. 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (I) wird nach einer Vorschrift von Kriner [17] nach diesem Prinzip dargestellt.

Ein modifiziertes Verfahren der "Reverse Addition" wird am Beispiel der Cyclisierungsreaktion des Me(Ph)Si(CH₂Cl)Cl beschrieben. Es handelt sich um eine Kombination des Verfahrens von Kriner mit der Grignardreaktion unter verschärften Bedingungen nach Wannagat [32]. Bei diesem Verfahren müssen die verwendeten Lösungsmittel, z.B. THF, sorgfältig über LiAlH₄ getrocknet werden. Die Apparatur muss absolut trocken und mit Stickstoff O₂-frei gespült sein. Sie besteht aus einem 4 l-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und Innenthermometer. Die Grignardreaktion wird mit ~3 g Magnesium und etwa 2 ml des Chlormethylchlorsilans in 10 ml THF durch wenige Tropfen Methyljodid gestartet. Anschliessend tropft man 405 g (1.98 mol) Me(Ph)Si(CH₂Cl)Cl in 1200 g absolutem THF langsam durch den Tropftrichter zu, wobei sich Grignardreagenz bildet und die Temperatur auf 40°C ansteigt. Nach vollständiger Zugabe des Chlorsilan/THF-Gemisches werden 80 g (3.3 mol) Mg portionsweise so rasch zugesetzt, dass die Bildung der Grignardverbin-

ung bei der Siedetemperatur des THF (67°C) abläuft. Es entsteht dabei eine graue Grignardlösung, die nach einiger Zeit (ca. 4 h) unter MgCl₂-Abscheidung zum Disilacyclobutanring abzureagieren beginnt. Zur Vervollständigung der Umsetzung steigert man die Temperatur bei weiterem Rühren langsam auf 100°C, indem man durch den Tropftrichter langsam Di-n-butylether zutropft und parallel dazu über eine auf den Kolben aufgesetzte Destillationsbrücke THF abdestilliert (ca. 750 ml). Man rührt das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei 100°C, lässt abkühlen, trennt die ausgefallenen Mg-Salze mittels einer Nutsche ab und destilliert die Lösung im Hochvakuum. Es geht zunächst das Lösungsmittelgemisch, anschliessend Biphenyl (Zersetzungsprodukt) über; der Disilacyclobutanring IV wird als viskose, farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 70°C/10⁻³ mmHg gewonnen. Ausbeute: 135 g (0.5 mol, 50%).

In Tab. 6 wird eine Übersicht über die Synthesen von 1,3-Disilacyclobutanen durch Cyclisierung der Chlormethylchlorsilane gegeben.

3. Pyrolysereaktionen zur Synthese von 1,3-Disilacyclobutanen

3.1. Die Pyrolyseapparaturen. Die für die Mehrzahl der Versuche verwendete Pyrolyseapparatur ist in Fig. 2 dargestellt. Das Kernstück der Anlage ist ein Reaktionsgefäss aus Quarzglas, das auf der einen Seite mit Vorratsgefässen, auf der anderen Seite über ein Kühlfallensystem mit einer Standard-Hochvakuumapparatur verbunden ist. Das Pyrolyserohr ist auf etwa 3/4 seiner Länge von einem elektrisch beheizbaren Röhrenofen umschlossen. Durch zwei getrennt regelbare Heizstromkreise wird über die ganze Länge der Pyrolysezone eine gleichmässige Temperatur eingestellt. Das untere Ende des Reaktionsrohres taucht in ein Dewar-Gefäss mit flüssigem Stickstoff ein. Auf diese Weise werden die Pyrolyseprodukte in Bruchteilen von Sekunden auf -196°C abgeschreckt und Folgereaktionen entzogen. Die Eingabe der Ausgangsverbindungen erfolgt bei ausreichend hohem Dampfdruck durch Verdampfung in die Reaktionszone, wobei durch kontinuierliches Evakuieren ein konstanter Druck und damit Gastrom eingestellt wird. Schwerflüchtige Ausgangsprodukte müssen in die Heizzone eingetropfelt werden. Das schlagartige Verdampfen führt dabei zu Druckschwankungen, die sich in der Regel ungünstig auf den Reaktionsverlauf auswirken. Bei den Pyrolyseversuchen kommen je nach Zielsetzung die in Fig. 3 schematisch skizzierten Pyrolyserohrkonstruktionen zum Einsatz.

3.2. Prinzipielle Arbeitsmethode. Die thermolytische Synthese kleinerer Mengen 1,3-Disilacyclobutan (max. 5 g) wird in der Pyrolyseapparatur nach Fig. 2 durchgeführt. Der Versuchsaufbau hängt dabei im wesentlichen von zwei Faktoren ab: (a) Der Umsatzmenge, und (b) dem Siedepunkt des Monosilacyclobutans. Diese Kriterien sind ausschlaggebend für die Auswahl der jeweiligen Pyrolyseanordnung. Beim Einsatz kleiner Mengen eines im Hochvakuum flüchtigen Monosilacyclobutans kommt das Pyrolyserohr (1) der Fig. 3 zur Anwendung. Es besteht aus einem ca. 45–50 cm langen einseitig geschlossenen Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 24 mm. Dieses Rohr hat einen seitlichen Eingang, der in einem Quarzkern (NS 14.5) endet (A). In das Quarzglasrohr ist ein zweites mit einem Durchmesser von 18 mm eingeschmolzen, das etwa 3 cm über dem Boden des äusseren Rohres endet. Das obere Ende des inneren Rohres ragt ca. 5 cm über die Einschmelzung (B) und ist ebenfalls mit einem Quarzkern (NS 14.5) versehen. Durch das Einlassrohr

(Fortsetzung s. S. 172)

TABELLE 6

SYNTHESE VON 1,3-DISILACYCLOBUTANEN DURCH CYCLISIERUNG VON CHLORMETHYLCHLORSILANEN

Ausgangsverbindung (g/mol)	Lösungsm. Verfahren ^a	Aufarbeitung ^b	Produkt (g/mol/%)	Siedepunkt (°C/mmHg)	Bemerkungen
Me ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl	THF Rev. Add.	K; D	(Me ₂ SiCH ₂) ₂ 72/0.5/50	125/760	
Me(V)Si(CH ₂ Cl)Cl	THF Rev. Add.	K; D	[Me(V)SiCH ₂] ₂ 30/0.16/32	70/70	cis/trans
V ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl	THF; n-Bu ₂ O m. Rev. Add.	K; D (HV)	(V ₂ SiCH ₂) ₂ 52.5/0.27/56	140/760	
Me(Ph)Si(CH ₂ Cl)Cl	THF; n-Bu ₂ O m. Rev. Add.	F; D (HV)	[Me(Ph)SiCH ₂] ₂ 135/0.5/50	70/10 ⁻³	cis/trans viskose Flüssigkeit
Ph(V)Si(CH ₂ Cl)Cl	THF Grignard	F; D (HV)	[Ph(V)SiCH ₂] ₂ 70/0.24/48	105/10 ⁻³	cis/trans viskose Flüssigkeit
Ph ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl	Et ₂ O; n-Bu ₂ O m. Rev. Add.	F; U	(Ph ₂ SiCH ₂) ₂ 69/0.18/35	190/10 ⁻³ Zers.	Feststoff Fp. 128° C

^a THF = Tetrahydrofuran; n-Bu₂O = Di-n-butylether; Et₂O = Diethylether; Rev. Add. = Reverse Addition; m. Rev. Add. = modifiziertes Verfahren der "Reverse Addition", ^b K = Abkondensation der flüchtigen Anteile aus dem Reaktionsgemisch; D = Destillation bei 760 mmHg; D(HV) = Destillation bei 10⁻³ mmHg; F = Trennung von Lösung und Feststoff durch Filtration; U = Umkristallisation.

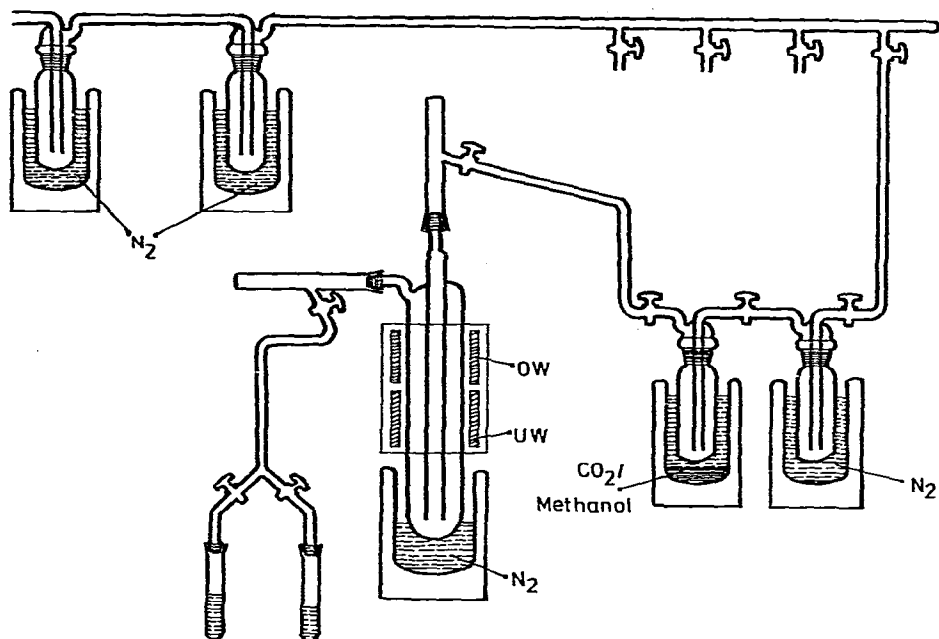


Fig. 2. Pyrolyseapparatur.

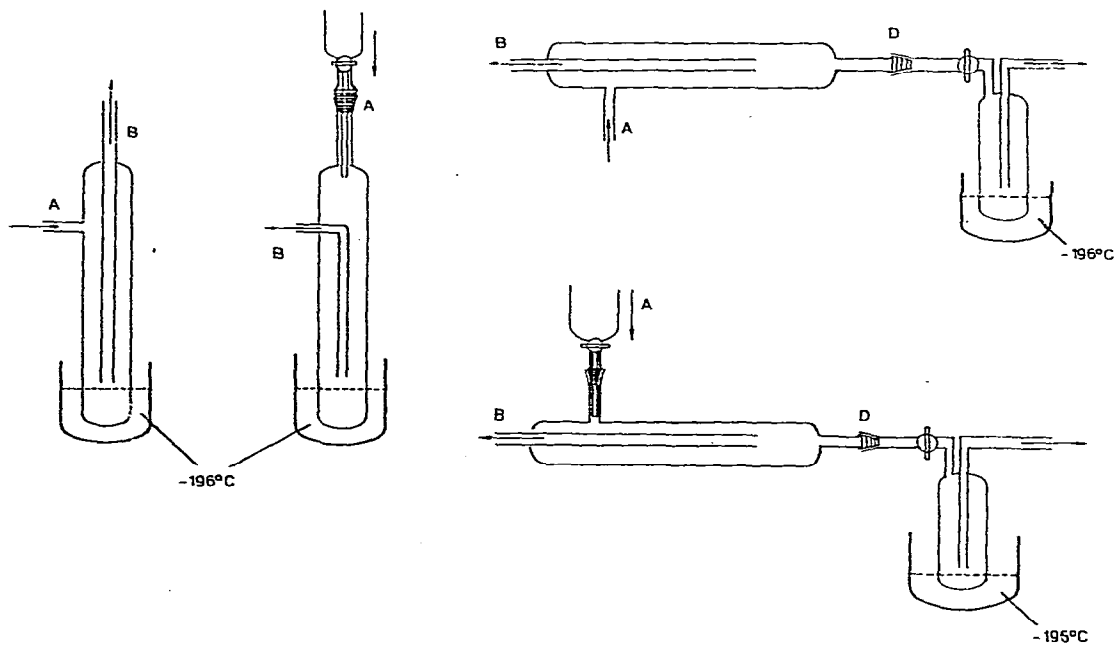


Fig. 3. Verschiedene Varianten des Pyrolyserohres.

TABELLE 7
 SYNTHESE VON 1,3-DISILACYCLOBUTANEN DURCH PYROLYSE VON MONOSILACYCLOBUTANEN

R	R'	Menge (g/mmol)	Pyrolyse- Tempera- tur (°C)	C ₂ H ₄ (%)	Chemisches Strukturdiagramm	Menge (mmol/%)	Isolations- Methode ^a	Siedepunkt (°C/mmHg)	Bemerkungen
Cl	Cl	3/21.3	715	84		4,8/43	K; D	166/760	Fp. 60°C
Me	Cl	3/24.9	670	94		7,9/63	K; S	163/760	cis/trans
VI	Cl	0.3/2.3	670	92		0,1/10	K	180/760	cis/trans
Me	Me	2/20	690	82		4,0/40	K	165/760	
Cl	Cl	2,8/20	625	100		15/100	K; D	123/760	
Me	Me	3/30	625	82		10/75	K; D	128/760	cis/trans
VI	VI	3/24.1	625	80		4,8/40	K; D	49/105	

Me	Ph	3/18.5	625	62		3.5/37	D	70/10 ⁻³	<i>cis/trans</i>
Ph	VI	3/17.2	625	52		0.9/10	D	105/10 ⁻³	<i>cis/trans</i>
Ph	Ph	3/13.4	625	58		1.4/20	Kr		Fp. 130°C
Me	Me2N	3/23.2	625	80		8.4/72	K; D	70/10 ⁻³	<i>cis/trans</i>
Me2N	Me2N	3/19	625	83		6.7/70	K; D	110/10 ⁻³	
H	H	3/41.7	560	99	(H2SiCH2)h				Polymere
Me	H	3/34.9	580	97		2.1/12	K	67/760	<i>cis/trans</i>
D	D	3/40.5	560	100	(D2SiCH2)h				Polymere
Me	Cp	3/20	625	93			K		Folgeraktion
Cp	Cl	3/17.6	625	3			K		Folgeraktion
Cp	Bu	3/16.6	625	72			K		Folgeraktion

^a K = Kondensation im Vakuum; D = Destillation; Kr = Umkristallisation; S = Sublimation.

(A) wird das eingesetzte Monosilacyclobutan in das Pyrolyserohr eingeleitet, während das innere Rohr (B) mit der Vakuumapparatur verbunden ist. Dabei wird der Gasstrom der Ausgangsverbindung an der Innenwand des äusseren Rohres und damit an der heissesten Zone unmittelbar an der Ofenwand vorbeigeleitet. Die Pyrolyseprodukte kondensieren in dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Teil (C), während schwer oder nicht kondensierbare Gase (H_2 , CH_4 und z.T. Ethen) durch das Innenrohr (B) abgezogen werden und das Vakuum dadurch aufrecht erhalten wird.

Zur Durchführung einer Pyrolyse wird der Monosilacyclobutanring in einem Schlenkgefäss oder einer Allglasampulle mit Zerschlagventil vorgelegt. Das Vorratsgefäss wird mit dem Einlassrohr (A) verbunden. Die gesamte Pyrolyseapparatur wird gründlich evakuiert, nachdem zuvor der Ofen auf die gewünschte Temperatur eingestellt wurde. Dann wird der Teil (C) des Rohres auf $-196^\circ C$ gekühlt und die Vorlage mit der eingewogenen Substanz geöffnet. Durch Kühlung der Vorlage oder mit Hilfe eines Hahnes wird die Einströmgeschwindigkeit so reguliert, dass im Pyrolyserohr eine angenähert konstante Gasdichte aufrecht erhalten wird. Nach Abschluss der Pyrolyse verschliesst man den Eingang (A) und den Ausgang (B), der mit einem Kühlfallensystem (0, -20 , -78 , $-196^\circ C$) verbunden ist, durch Hähne. Man hält das Kondensat so lange gekühlt, bis der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt ist und lässt dann auftauen.

Die Reaktionsprodukte werden über (B) in das Kühlfallensystem einkondensiert und fraktioniert. Die Einzelfractionen werden spektroskopisch untersucht und je nach Ergebnis weiter aufgearbeitet. Dies geschieht durch Kondensation oder Destillation, gegebenenfalls unter reduziertem Druck. Besitzt das eingesetzte Monosilacyclobutan keinen ausreichenden Dampfdruck, so kommt das Pyrolyserohr (2) (Fig. 3) zum Einsatz. Hier ist der Probeneingang als Verlängerung des äusseren Rohres ausgebildet; der Ausgang durch das gebogene Innenrohr befindet sich an der Seite. Die Substanz wird zur Durchführung der Pyrolyse über einen Tropftrichter durch (A) eingetropft. Es kommt zu einer schlagartigen Verdampfung der Substanz. Die Zerfalls- und Rekombinationsprodukte kondensieren in (C). Pyrolyseablauf und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte entsprechen dem oben beschriebenen Verfahren.

Prinzipiell kann für beide Thermolysevorgänge auch eine zweite Versuchsanordnung gewählt werden, die beim Einsatz grösserer Substanzmengen unerlässlich wird. Dabei finden die Pyrolyserohre (3) bzw. (4) (Fig. 3) für flüchtige bzw. hochsiedende Monosilacyclobutane Verwendung. Die Anordnungen unterscheiden sich von den oben beschriebenen dadurch, dass an die Stelle des geschlossenen Rohrendes (C) eine Schliffverbindung (D) getreten ist, die über eine Kühlfalle mit der Vakuumapparatur verbunden wird. Das Arbeitsprinzip der Anlage ist unverändert. Der Substanzeinlass erfolgt durch (A), das Abpumpen schwer oder nicht kondensierbarer Gase jedoch wahlweise über (B) oder die bei (D) angeschlossenen Kühlfallen. Über (B) kann die Pyrolyseapparatur bei Bedarf auch mit N_2 belüftet werden, wenn vorher das Kühlfallensystem durch Hähne verschlossen und unter Kühlung gehalten wird. Die vorfraktionierten Pyrolysekondensate können so unmittelbar nach der Pyrolyse untersucht und weiter verarbeitet werden. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Möglichkeit der Verwendung grösserer Substanzmengen und in einem beträchtlichen Zeitgewinn, da der Ofen in Betrieb gehalten und nach Austausch des

Kühlfallensystems die nächste Reaktion gestartet werden kann. Bei Verwendung der Apparaturen (1) bzw. (2) muss zur Aufarbeitung das Abkühlen des Ofens abgewartet werden (ca. 6 h); das Aufheizen des Ofens für das nächste Experiment bedarf etwa der gleichen Zeit.

Bei Pyrolysen zur Synthese von 1,3-Disilacyclobutanen sollte das Pyrolysekondensat zur Erhöhung der Ausbeute grundsätzlich in einem abgeschlossenen System aufgetaut werden, da die Kopf/Schwanz-Verknüpfung der Silaethen-Zwischenstufe durch hohe Konzentration gefördert wird.

Bei der Durchführung der Copyrolyse zweier Silacyclobutane wird der Proben-einlass (A) entweder über einen Dreiweghahn mit beiden Proben verbunden oder es wird ein Gemisch beider Verbindungen in die Pyrolyseapparatur verdampft.

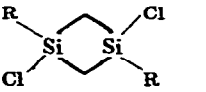
Nach Abschluss des Pyrolyseprozesses werden die erhaltenen Fraktionen spektroskopisch untersucht. Die -196°C -Fraktion wird mit Hilfe der Vakuum-apparatur gasvolumetrisch bestimmt; die Identifizierung der Produkte erfolgt durch NMR- und IR-Untersuchungen. Die nach den vorstehenden allgemeinen Angaben durchgeführten Pyrolyseversuche sind in Tab. 7 zusammengefasst.

3.3. Darstellung von 1,3-Disilacyclobutanen durch Thermolyse. Nach der allgemeinen Beschreibung der Pyrolyseapparatur und ihrer verschiedenen Anwen-dungsvarianten wird hier als konkretes Beispiel die Darstellung des 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutans erläutert.

30 g (213 mmol) $\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ werden aus einem Schlenkgefäß in das auf 715°C geheizte Pyrolyserohr (Variante 3, Fig. 3) verdampft. Die Pyrolyse-

TABELLE 8

SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN SiCl -HALTIGEN 1,3-DISILACYCLOBUTANEN

		Reaktions-Part-ner (mmol)	Bedingungen		1,3-Disilacyclo-butan		Ausbeute (mmol/%)
R	(g/mmol)		$^{\circ}\text{C}$ ^a	$^{\circ}\text{C/h}$ ^b	R ¹	R ²	
Me	2.76/15	MeMgI (30)	25	37/5	Me	Me	12.8/85
Me	2.76/15	LiMe (30)	c		Me	Me	11/79
Me	2.76/15	ViMgCl (30)	25	67/5	Me	Vi	10/67
Me	2.76/15	PhMgBr (30)	25	37/12	Me	Ph	7.5/50
Me	2.76/15	Me ₂ NH (60)	c		Me	Me ₂ N	13.1/87
Me	2.76/15	NaCp (30)	25	67/6	Me	Cp	9.6/64
Cl	2.26/10	MeMgI (40)	25	37/24	Me	Me	6.3/6.3
Cl	2.26/10	ViR ² Cl (40)	25	67/24	Vi	Vi	5.9/59
Cl	2.26/10	Me ₂ NH (40)	c		Me ₂ N	Cl	7.6/76
Cl	2.26/10	Me ₂ NH (80)	-20	36/5	Me ₂ N	Me ₂ N	5.4/54
Cl	2.26/10	PhMgBr (20)	25	37/12	Ph	Cl	6.9/69
Cl	2.26/10	PhMgBr (40)	25	110/2	Ph	Ph	5.6/56
Me ₂ N	2.42/10	ViMgCl (20)	-20	25/6	Me ₂ N	Vi	8.0/80
Vi	2.08/10	MeMgI (20)	25	37/6	Me	Vi	7.9/79
Vi	2.08/10	ViMgCl (20)	25	67/5	Vi	Vi	7.5/75
Vi	2.08/10	PhMgBr (20)	25	110/3	Vi	Ph	7.5/75
Ph	2.46/8	ViMgCl (16)	25	67/24	Ph	Vi	6.5/80
Ph	2.46/8	MeMgI (16)	25	37/12	Ph	Me	5.6/70
d	2.26/10	PhPCl ₂ (20)	25	25/4	Vi	Cl	9.5/95

^a Temperatur bei Zugabe des Partners. ^b Umsetzungstemperatur und -dauer. ^c Umsetzung in einer Ampulle bei Raumtemperatur. ^d Eingesetzte Verbindung: 1,3-Bis(dimethylamino)-1,3-divinyl-1,3-disilacyclobutan.

produkte werden im Sog der Vakuumpumpe durch ein Kühlfallensystem mit Badtemperaturen von 0, -20, -78 und -196°C hindurchgeleitet, um nicht kondensierbare Gase wie H₂ und CH₄ zu entfernen und die schwer kondensierbaren Produkte C₂H₄ und HCl in die -196°C-Falle zu überführen. Diese Vorfraktionierung ist notwendig, um beim Auftauen des Kondensats Folgereaktionen mit HCl (Addition an Cl₂Si=CH₂, Ringspaltung) zu vermeiden. Zur vollständigen Umsetzung des Cl₂SiCH₂CH₂CH₂ sind etwa 6–7 Stunden erforderlich. Nach Beendigung der Thermolyse wird die Apparatur vorsichtig mit trockenem Stickstoff belüftet. 1,1,3,3-Tetrachlor-1,3-disilacyclobutan findet sich als farbloser, kristalliner Feststoff in den auf 0 bis -78°C gekühlten Vorlagen. Es wird durch Kondensation einschliesslich der Verunreinigungen in einer Kühlfalle gesammelt und durch fraktionierte Kondensation von nicht umgesetztem Cl₂SiCH₂CH₂CH₂ und höhermolekularen Substanzen getrennt. Anschliessende Sublimation bei 10⁻³ mmHg liefert das Produkt in reiner Form. Ausbeute: 9.6 g (40%).

In Tab. 7 sind die experimentellen Bedingungen für alle in präparativem Massstab durchgeführten Pyrolysen dieser Arbeit zusammengefasst.

TABELLE 9
ANALYSENDATEN VON 1,3-DISILACYCLOBUTANEN ^a

Verbindung	C (%)	H (%)	N	M ^b
(Me ₂ SiCH ₂) ₂	49.96 (50.00)	11.17 (11.11)		144 (144.36)
[Me(Vi)SiCH ₂] ₂	57.19 (57.14)	9.48 (9.52)		168 (168.39)
(Vi ₂ SiCH ₂) ₂	62.13 (62.50)	8.37 (8.33)		192 (192.41)
[Me(Ph)SiCH ₂] ₂	71.69 (71.64)	7.43 (7.46)		268 (268.51)
[Ph(Vi)SiCH ₂] ₂	73.89 (73.97)	6.81 (6.85)		292 (292.53)
(Ph ₂ SiCH ₂) ₂	79.61 (79.59)	6.14 (6.12)		392 (392.65)
(H ₂ SiCH ₂) ₂	27.31 (27.27)	9.11 (9.09)		88 (88.26)
(D ₂ SiCH ₂) ₂	26.28 (26.09)	13.13 (13.04)		92 (92.29)
[Me(H)SiCH ₂] ₂	26.01 (26.08)	6.48 (6.52)		116 (116.31)
(Cl ₂ SiCH ₂) ₂	10.72 (10.62)	1.79 (1.77)		224 (226.04)
[Me(Cl)SiCH ₂] ₂	26.14 (26.09)	5.51 (5.43)		184 (185.20)
[Me(Me ₂ N)SiCH ₂] ₂	47.71 (47.52)	11.04 (10.89)	14.02 (13.86)	202 (202.45)
[(Me ₂ N) ₂ SiCH ₂] ₂	47.29 (46.15)	11.41 (10.77)	21.91 (21.54)	260 (260.53)

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

TABELLE 10
KRITISCHER VERGLEICH DER DARSTELLUNGSVERFAHREN FÜR 1,3-DISILACYCLOBUTANE ^a

Syntheseziel 1,3-Disilacyclo- butan		Verfahren (A): Substitution		Verfahren (B): Pyrolyse		Verfahren (C): Cyclisierung		Beurteilung	
R ¹	R ²	Ausg.-Verb. 1,3-Disilacyclo- butan	Reaktions- partner	Aus- beute (%)	Ausgangs- verbindung 1,1-R ¹ ,R ² -1- silacyclobutan	Temper- tur (°C)	Aus- beute (%)		Ausgangs- Verbindung
		R ¹	R ²		R ¹	R ²			
Cl	Cl	Me ₂ N	Me ₂ N	PhPCl ₂	Cl	Cl	43		A > B
Me	Cl	Me	Me ₂ N	PhPCl ₂	Me	Cl	63		A > B
H	H	Cl	Cl	LiAlH ₄					A
D	D	Cl	Cl	LiAlD ₄					A
F	F	Cl	Cl	AgF ₂	F	F	65		A > B
Cp	Cl	Cl	Cl	NaCp					A
Me ₂ N	Me ₂ N	Cl	Cl	Me ₂ NH	Me ₂ N	Me ₂ N	73		B > A
Vi	Vi	Cl	Cl	ViMgCl	Vi	Vi	40	Vi ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl	C > A > B
Ph	Ph	Cl	Cl	PhMgBr	Ph	Ph	20	Ph ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl	C > A > B
Me	H	Me	Cl	LiAlH ₄	Me	H	12	Lit. [29]	A > C > B
Me	F	Me	Cl	AgF ₂	Me	F	75		B > A
Me	Cp	Me	Cl	NaCp					A
Me	Me ₂ N	Me	Cl	Me ₂ NH	Me	Me ₂ N	75		B > A
Me	Me	Me	Cl	MeMgX	Me	Me	100	Me ₂ Si(CH ₂ Cl)Cl	B, C
Me	Vi	Me	Cl	ViMgCl	Me	Vi	75	Me(Vi)Si(CH ₂ Cl)Cl	B, C
Me	Ph	Me	Cl	PhMgBr	Me	Ph	35	Me(Ph)Si(CH ₂ Cl)Cl	C > A
Vi	Ph	Ph	Cl	ViMgCl	Ph	Vi	5	Ph(Vi)Si(CH ₂ Cl)Cl	C > A
Vi	Cl	Vi	Me ₂ N	PhPCl ₂	Vi	Cl	15		A > B

^a In die Tabelle wurden F-Derivate mit aufgenommen; ausführliche Publikation erfolgt später.

4. Darstellung von 1,3-Disilacyclobutanen durch Substitution an SiCl-haltigen Ringen

Aus den durch Pyrolyse zugänglichen Disilacyclobutanen VII und VIII lässt sich durch Substitution eine Vielzahl weiterer 1,3-Disilacyclobutane darstellen. Diese Umsetzungen basieren auf der hohen Reaktivität der SiCl-Bindung und der relativ grossen Stabilität des Ringsystems.

1,3-Disilacyclobutan und Tetradeutero-1,3-disilacyclobutan. In einem mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührer bestückten 500 ml-Dreihalskolben werden 0.5 g LiAlH_4 bzw. LiAlD_4 (ca. 13.2 mmol) in 150 ml trockenem Di-n-butylether vorgelegt. Unter Kühlung des Reaktionskolbens mit Eiswasser wird die äquimolare Menge VII in 150 ml des Lösungsmittels zugegeben. Man rührt 12 Stunden bei 0°C und kondensiert anschliessend die flüchtigen Bestandteile in das Fallensystem einer Vakuumapparatur ein. Durch fraktionierte Kondensation durch ein -78°C -Kühlbad ist das Produkt vom Lösungsmittel abzutrennen und in reiner Form zu isolieren. Ausbeute: 0.8 g 1,3-Disilacyclobutan, 68%; 0.8 g Tetradeutero-1,3-disilacyclobutan, 65%. Die Synthese von 1,3-Dimethyl-1,3-disilacyclobutan erfolgt analog; das Produkt fällt dabei als *cis/trans*-Isomerengemisch in 63%-iger Ausbeute an.

4.2. Synthese von dimethylamino- und organosubstituierten 1,3-Disilacyclobutanen. Die leichte Austauschbarkeit des Chloratoms am Si gegen organische Reste R oder Me_2N -Gruppen unter Erhalt der Ringstruktur ermöglicht die Synthese einer Vielzahl von Derivaten des 1,3-Disilacyclobutans. Alle in Fig. 1 formulierten Reaktionen sind schon bei der Darstellung entsprechender Monosilacyclobutane beschrieben worden [1]. Deshalb sind diese Umsetzungen nur tabellarisch (Tab. 8) zusammengefasst worden.

Die Analysendaten der 1,3-Disilacyclobutane sind in Tab. 9 wiedergegeben.

5. Kritische Zusammenfassung der Syntheseverfahren für 1,3-Disilacyclobutane

In der Synthese von 1,3-Disilacyclobutansystemen wurden in der vorliegenden Arbeit umfassende Erfahrungen gesammelt. Es erscheint daher nützlich, eine tabellarische Gesamtübersicht über die verschiedenen Darstellungsmethoden zu geben. Als Kriterium für die Beurteilung wird das Verhältnis von Arbeitsaufwand zu Ausbeute herangezogen. Tab. 10 sind die jeweils günstigsten Verfahren zu entnehmen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Firmen Bayer AG und Dynamit Nobel AG für die finanzielle bzw. sachliche Unterstützung unserer Untersuchungen. Unser Dank gilt ausserdem Herrn Dr. Veith und Herrn Fischer für die massenspektroskopischen, Herrn Roth für die analytischen Untersuchungen.

Literatur

- 1 Mitteilung I: N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) 25.
- 2 N. Auner und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 3 N. Auner und J. Grobe, in Vorbereitung.
- 4 W.H. Knoth, Jr. und R.V. Lindsey, Jr., *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1392.

- 5 G. Greber und G. Degler, *Makromol. Chem.*, 52 (1962) 174.
- 6 G. Fritz, W. Kemmerling, G. Sonntag, H.J. Becher, E.A.V. Ebsworth und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 321 (1963) 10.
- 7 G. Fritz und H. Burdt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 314 (1962) 35.
- 8 N.S. Nametkin, V.M. Vdovin und A.V. Zalenaya, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 170 (1966) 1088 [972].
- 9 N.S. Nametkin, V.M. Vdovin, V.I. Zav'yalov und P.L. Grinberg, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.*, (1965) 929 [902].
- 10 N.S. Nametkin, E.D. Babich, V.N. Kanal'skii und V.M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.*, (1969) 1336 [1232].
- 11 G.C. Pitt, M.S. Habercom, M.M. Bursey und P.F. Rogerson, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 359.
- 12 D. Seyferth und C.J. Attridge, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 103.
- 13 R. Müller und W. Müller, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2894.
- 14 R. Müller und W. Müller, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1111.
- 15 H. Schmidbaur und W. Malisch, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 84; *Int. Ed. (Engl.)*, 9 (1970) 77.
- 16 H. Schmidbaur und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 97.
- 17 W.A. Kriner, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1601.
- 18 N.S. Nametkin, V.M. Vdovin, L.E. Gusel'nikov und V.I. Zav'yalov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim.*, (1966) 584 [563].
- 19 N.S. Nametkin, L.E. Gusel'nikov, V.M. Vdovin, P.L. Grinberg, V.I. Zav'yalov und V.D. Oppengeim, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 171 (1966) 630 [1116].
- 20 N.S. Nametkin, R.L. Ushakova, L.E. Gusel'nikov, E.D. Babich und V.M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim.*, (1970) 1676 [1589].
- 21 L.E. Gusel'nikov und M.C. Flowers, *Chem. Commun.*, (1967) 864.
- 22 M.C. Flowers und L.E. Gusel'nikov, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 419.
- 23 C.M. Golino, R.D. Bush und L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7371.
- 24 N.S. Nametkin, V.M. Vdovin und V.I. Zav'yalov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim.*, (1965) 1448.
- 25 H. Gilman und W.H. Atwell, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 277.
- 26 M. Wieber, C.D. Frohning und G. Schwarzmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355 (1967) 79.
- 27 J. Grobe und G. Heyer, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 133.
- 28 L.V. Vilkov, M.M. Kusakov, N.S. Nametkin und V.D. Oppengeim, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 183 (1968) 830 [1038].
- 29 G. Fritz und E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 28.
- 30 A.M. Devine, P.A. Griffin, R.N. Haszeldine, M.J. Newlands und A.E. Tipping, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1975) 1822.
- 31 Z.V. Belyakova und S.A. Golubtsov, *Zh. Obshch. Khim.*, 31 (1961) 3178.
- 32 U. Wannagat, H. Bürger und E. Ringel, *Monatsh. Chem.*, 93 (1962) 1363.
- 33 R.M. Irwin, J.M. Cooke und J. Laane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3273.
- 34 J. Grobe und U. Möller, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 13.