

## SILAETHENE

### V \*. GASPHASEN-PYROLYSE METHYL- UND VINYLSUBSTITUIERTER SILACYCLOBUTANE

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 20. März 1980)

#### Summary

Gas phase pyrolysis of methyl- and vinyl-substituted mono- and di-silacyclobutanes has been studied under varying conditions (temperature, pressure, reaction time) and has been compared with electron beam fragmentation in a mass spectrometer. By low temperature IR measurements identical pyrolysis products have been detected for mono- and di-silacyclobutanes. In the case of vinyl derivatives the product pattern can only be interpreted by intramolecular reaction sequences of the silaethene intermediate  $\text{Vi(R)Si}=\text{CH}_2$  (valence isomerisation, elimination).

#### Zusammenfassung

Die Gasphasenpyrolyse methyl- und vinylsubstituierter Mono- und Disilacyclobutane wird unter verschiedenen Bedingungen ( $T$ ,  $p$  und Verweilzeit) untersucht und mit der Elektronenstoss-Fragmentierung im Massenspektrometer verglichen. Durch Tieftemperatur-IR-Messung werden für einander entsprechende Mono- und Disilacyclobutane die gleichen Pyrolyseprodukte nachgewiesen. Die Produktpalette lässt sich im Fall der Vinylderivate nur durch intramolekulare Folgereaktionen der Silaethen-Zwischenstufe  $\text{Vi(R)Si}=\text{CH}_2$  (Valenzisomerisierung, Eliminierung) deuten.

#### Einleitung

Die Folgereaktionen thermolytisch erzeugter Silaethen-Spezies  $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  werden, wie in früheren Mitteilungen [1,2] dargelegt, entscheidend von den

\* Mitteilung IV s. Lit. [1].

Substituenten R beeinflusst. Für R = H bzw. D ist die Kopf/Kopf-Kombination von besonderer Bedeutung; für R = Cp treten intramolekulare Folgereaktionen gegenüber der Kopf/Schwanz-Verknüpfung zu Disilacyclobutanen in den Vordergrund. In Fortführung dieser Untersuchungen berichten wir in dieser Arbeit über das Pyrolyseverhalten methyl- und vinyl-substituierter Silacyclobutane.

### 1. Pyrolyseverhalten von Dimethylsilacyclobutan, $\text{Me}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ , und Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan, $\text{Me}_2\text{Si}\langle\text{SiMe}_2$

Wie in Mitteilung II dieser Reihe beschrieben [3], lässt sich 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan durch Thermolyse praktisch quantitativ in das 1,3-Disilacyclobutansystem umwandeln. Bei weitem wichtigste Folgereaktion des  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  ist also die "Kopf/Schwanz"-Addition. In etwas grösserem Umfang werden Nebenreaktionen bei der Pyrolyse des entsprechenden Disilacyclobutanderivates beobachtet, weil für seine Spaltung höhere Temperaturen erforderlich sind. Auch in diesem Fall ist allerdings die "Kopf/Schwanz"-Rekombination vorherrschend. Auf eine gewisse Beteiligung der "Kopf/Kopf"-Verknüpfung weist die Bildung von Ethen und Propen hin.

Auch beim  $\text{Me}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  können solche Nebenreaktionen Platz greifen, wenn man die Verweilzeit des  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  in der Reaktionszone erhöht und Zersetzungsprozesse durch Temperaturerhöhung fördert. Der Anteil an Ethen nimmt dann zu, und es tritt zusätzlich Propen auf. Für die in geringem Umfang beobachteten Folgereaktionen sind ähnliche Zwischenstufen wie im Fall der Silaethengrundkörper  $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  bzw.  $\text{D}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  zu diskutieren [2]. Die "Kopf/Kopf"-Addition ist hier wegen der sterischen Ansprüche der Methylsubstituenten nur von untergeordneter Bedeutung. Die bei der präparativen Nutzung der Pyrolyse zur Darstellung des 1,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutans fast ausschliesslich beobachtete "Kopf/Schwanz"-Rekombination lässt die Silaethen-Zwischenstufe bei tiefer Temperatur als wichtigstes Pyrolyseprodukt erwarten. Daher versprochen Versuche zur spektroskopischen Charakterisierung des  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  Erfolg. Das IR-Spektrum des bei  $-193^\circ\text{C}$  kondensierten Pyrolysegemisches von  $\text{Me}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  ist in Fig. 1a dargestellt; Fig. 1b und 1c zeigen die unter gleichen Bedingungen registrierten Spektren der Ausgangsverbindung und des Disilacyclobutans. Die Zuordnung der beobachteten Banden zu möglichen Gruppenschwingungen wird in Tab. 1 versucht.

Der Vergleich der drei genannten Spektren zeigt, dass das Monosilacyclobutan praktisch vollständig thermolysiert ist, das Kondensat aber schon überwiegend aus dem Dimerisierungsprodukt des Silaethens besteht. Durch Variation der Bedingungen (vornehmlich der Verweilzeiten) gelingt es, die "Kopf/Schwanz"-Addition weitgehend zu vermeiden, höhere Konzentrationen des  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  im Kondensat auf dem KBr-Fenster zu erreichen und die Veränderung des Spektrums im Bereich zwischen  $1100$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  mit steigender Temperatur zu verfolgen. Das Spektrum zeigt ab etwa  $-130^\circ\text{C}$  erste deutliche Unterschiede gegenüber den bei tieferen Temperaturen registrierten Absorptionen, erreicht aber selbst bei  $-65^\circ\text{C}$  noch nicht die charakteristische Bandenfolge des Tetramethyl-1,3-disilacyclobutans. Es ist zu vermuten, dass bei dem langsamen Aufwärmen des Kondensats neben der Dimerisierung des Silaethens

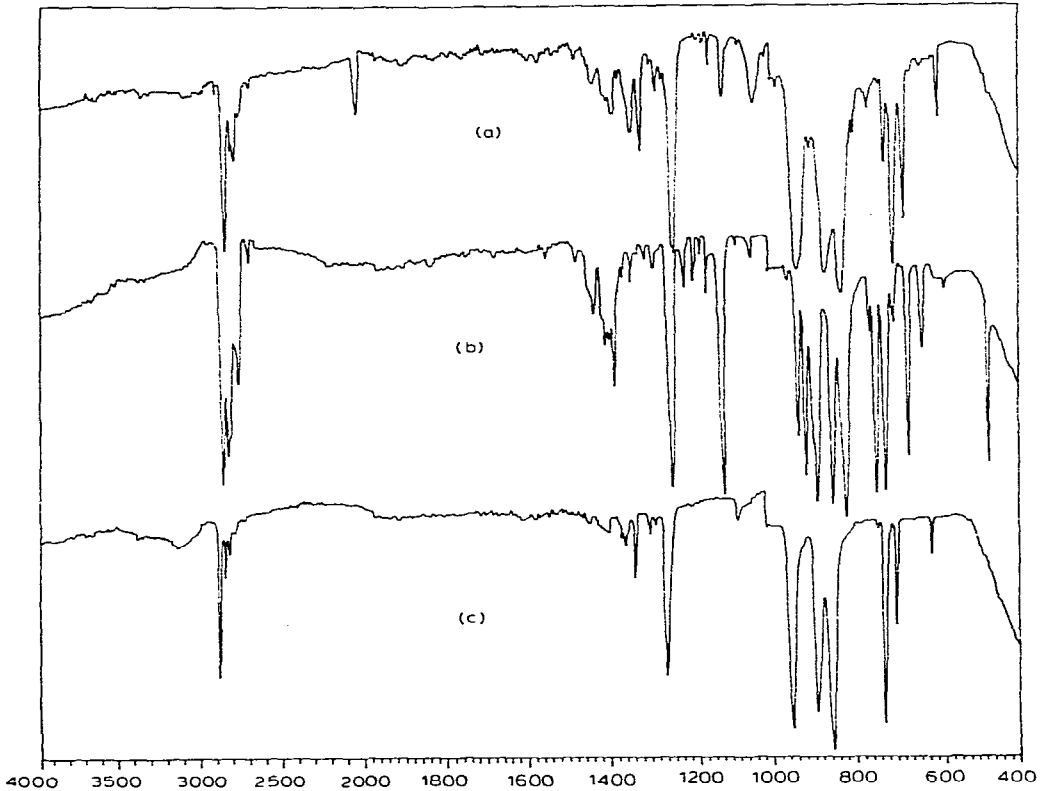


Fig. 1. IR-Spektren: (a) des Pyrolysekondensats ( $-193^{\circ}\text{C}$ ) von  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; (b) des  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  ( $-193^{\circ}\text{C}$ ); (c) des  $\text{Me}_2\text{Si} \diamond \text{SiMe}_2$  ( $-193^{\circ}\text{C}$ ).

auch andere Folgereaktionen Bedeutung gewinnen.

Die massenspektrometrische Untersuchung des 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutans bestätigt die Pyrolyseergebnisse. Die Hauptfragmentierung setzt mit der Aufspaltung des Moleküls in  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  (relative Häufigkeit: 100%) und Ethen ein. Propen ist mit Sicherheit nur in geringem Umfang am  $m/e$ -Peak 42 beteiligt, so dass die "Kopf/Kopf"-Verknüpfung des Silaethens nur eine untergeordnete Rolle spielen kann. Oberhalb des Molekülpeaks mit  $m/e = 100$  findet sich mit einer relativen Häufigkeit  $>1\%$  nur noch ein Signal bei  $m/e = 133$ . Es kann ohne exakte Massenbestimmung nicht eindeutig zugeordnet werden; seine Bildung lässt sich jedoch nicht durch Fragmentierung des  $\text{Me}_2\text{Si} \diamond \text{SiMe}_2$  erklären, die unter vergleichbaren Bedingungen kein entsprechendes Fragmention liefert.

Die massenspektrometrische Untersuchung eines Pyrolysekondensats bestätigt die bevorzugte Bildung des Disilacyclobutansystems. Das Spektrum ist in den wichtigsten Massenpeaks oberhalb  $m/e = 30$  bis auf kleine Intensitätsunterschiede identisch mit dem des  $\text{Me}_2\text{Si} \diamond \text{SiMe}_2$ .

Als Basispeak tritt das Bruchstück  $[\text{Me}_2\text{Si} \diamond \text{SiMe}]^+$  auf, gefolgt von Ethen<sup>+</sup> mit  $\sim 99\%$  relativer Häufigkeit. Oberhalb des Disilacyclobutanpeaks ( $m/e = 144$ ) finden sich keine Massenzahlen  $>1\%$  die Folgeprodukten der "Kopf/Kopf"-Addition zuschreiben wären.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN VON  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{Me}_2\text{Si} \triangleleft \text{SiMe}_2$  UND IHRER PYROLYSEKONDENSATE <sup>a</sup>

$\text{Me}_2\text{Si} \triangleleft$	Pyro $\text{Me}_2\text{Si} \triangleleft$	$\text{Me}_2\text{Si} \triangleleft \text{SiMe}_2$	Pyro $\text{Me}_2\text{Si} \triangleleft \text{SiMe}_2$	Zuordnung
	2998w		2995w	
2966vs	2955s	2955s	2955s	
2927vs	2915m	2915m	2918m	
	2895m	2885w	2893m	$\nu(\text{CH}_3)$
2853s	2867w			
	2787w			
	2115m		2108m	$\nu(\text{SiH})$
1441m	1444m	1430w	1439s	
1411m 1401w				$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1390m	1398m	1390w(br)	1399m	
1374w				
1306w	1352m	1350w, 1346w	1351m	$\delta\text{CH}_2$
	1327m	1326m	1327m	
1318w				$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_2)$
1294w	1287w	1290w	1291s	bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_2)$
		1278w		
1244vs	1246vs	1243s	1250s	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1212w				
1188w				
1172w				
	1156m			$\nu(\text{Si}=\text{C})$
1120vs	1120m			
1080w		1068w		
	1044m			?
			1027m	
	968w		979m	
925s	935vs	924vs	924vs	$\gamma(\text{CH}_2)$
906s				
879vs	866vs	861vs	860vs	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3), \gamma(\text{CH}_2)$
838vs	824vs	822vs	820vs	$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
804vs			792m	
	758w			
727s	718m		727w	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_2)$
706s				
686w	694s	694vs	695s	$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_2),$ $\nu(\text{Ring}?)$
	666s	666s		$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_2),$ $\sigma(\text{Ring})$
646s				
609m	576m	577m	576m	$\nu(\text{Ring}),$ $\delta(\text{Ring})$
444s				

<sup>a</sup> Proben temperatur:  $-193^\circ\text{C}$ . Intensitäten: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit.

Eine weitere Bestätigung dieser Ergebnisse liefert die NMR-spektrometrische Kontrolle eines Pyrolysekondensats. Schon bei Temperaturen um  $-100^\circ\text{C}$  ist die Folgereaktion des  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  zum Disilacyclobutan vollständig abgelaufen.

Die oben beschriebenen und diskutierten Ergebnisse werden bis auf folgende Unterschiede bei der Pyrolyse des 1,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutans bestätigt gefunden:

1. Die erforderliche Pyrolysetemperatur liegt bei  $700^\circ\text{C}$  und führt in etwas

größerem Umfang als im Fall des  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  zu Zersetzungsprodukten.

2. Der Ethen-Anteil im Pyrolysekondensat liegt weit niedriger, da diese Verbindung nur durch Folgereaktionen von Primärprodukten der Pyrolyse gebildet werden kann.

3. Im Tieftemperatur-IR-Spektrum der Pyrolysekondensate aus  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si} \triangleleft \text{SiMe}_2$  ergeben sich kleine Differenzen zwischen 1500 und 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Die weitgehende Übereinstimmung der Befunde ergibt sich unmittelbar aus einem Vergleich der IR- und Massenspektren und bestätigt damit das Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  als gemeinsames Pyrolyseprodukt.

Die wichtigsten Aspekte der Untersuchungen lassen sich zu folgenden Aussagen zusammenfassen:

(a) Die spektroskopische Kontrolle der Pyrolysekondensate bestätigt die grosse Bildungstendenz des 1,3-Disilacyclobutansystems aus der  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ -Zwischenstufe, die in präparativem Massstab zu einer fast quantitativen Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  zu  $\text{Me}_2\text{Si} \triangleleft \text{SiMe}_2$  führt.

(b) Bei sehr geringen Verweilzeiten im Pyrolyserohr lässt sich auf dem KBr-Fenster der Tieftemperaturmesszelle ein Kondensat erzeugen, das in erheblichem Umfang aus  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  bestehen dürfte. Darauf deuten die bei Temperatursteigerung beobachteten Veränderungen des Spektrums hin, die u.a. zum Verschwinden einer relativ starken Absorption bei 1156  $\text{cm}^{-1}$  führen. Diese Bande lässt sich aufgrund einer für  $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  durchgeführten Normalkoordinatenanalyse [2,4] der Si=C-Valenzschwingung zuordnen.

## 2. Pyrolyse von Vinyl-silacyclobutanen

### 2.1 $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si} \triangleleft \text{Si}(\text{Vi})\text{Me}$

Über die Pyrolyse des  $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  mit dem Ziel der Synthese der entsprechenden 1,3-Disilacyclobutanverbindung wurde bereits berichtet [3]. Das gewünschte Produkt kann dabei unter optimalen Bedingungen in etwa 75%iger Ausbeute dargestellt werden. Die nähere Untersuchung des Pyrolysegemisches, die hier beschrieben werden soll, dient der Klärung der Frage, ob das Silaethen durch mesomere Einflüsse, z.B. durch Vinylsubstituenten, stabilisiert werden kann und ob olefinische Gruppen sich eventuell an den Folgereaktionen beteiligen.

Die Pyrolyse des  $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  in präparativem Massstab führt zu einem Substanzgemisch, das als Hauptbestandteil das 1,3-Disilacyclobutan-derivat  $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si} \triangleleft \text{Si}(\text{Vi})\text{Me}$  enthält. Die NMR-Untersuchung der durch fraktionierte Kondensation gewonnenen Fraktionen lässt hinsichtlich des Pyrolyseverlaufs folgende Interpretation zu:

1. Die Ausbeute an Ethen ist quantitativ; die im günstigsten Fall 75%ige Ausbeute an  $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si} \triangleleft \text{Si}(\text{Vi})\text{Me}$  ist durch Nebenreaktionen bedingt, die vornehmlich in der Spaltung von Si-C-Bindungen bestehen.

2. Die Nebenreaktionen führen zu einer Palette von Kohlenwasserstoffen und Methylvinylsilanen, die wegen ihrer geringen Anteile und der Trennprobleme nicht eindeutig charakterisiert werden konnten.

Zusätzliche Informationen versprochen wir uns von der IR- und massenspektrometrischen Untersuchung der aus kleinen Proben von  $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

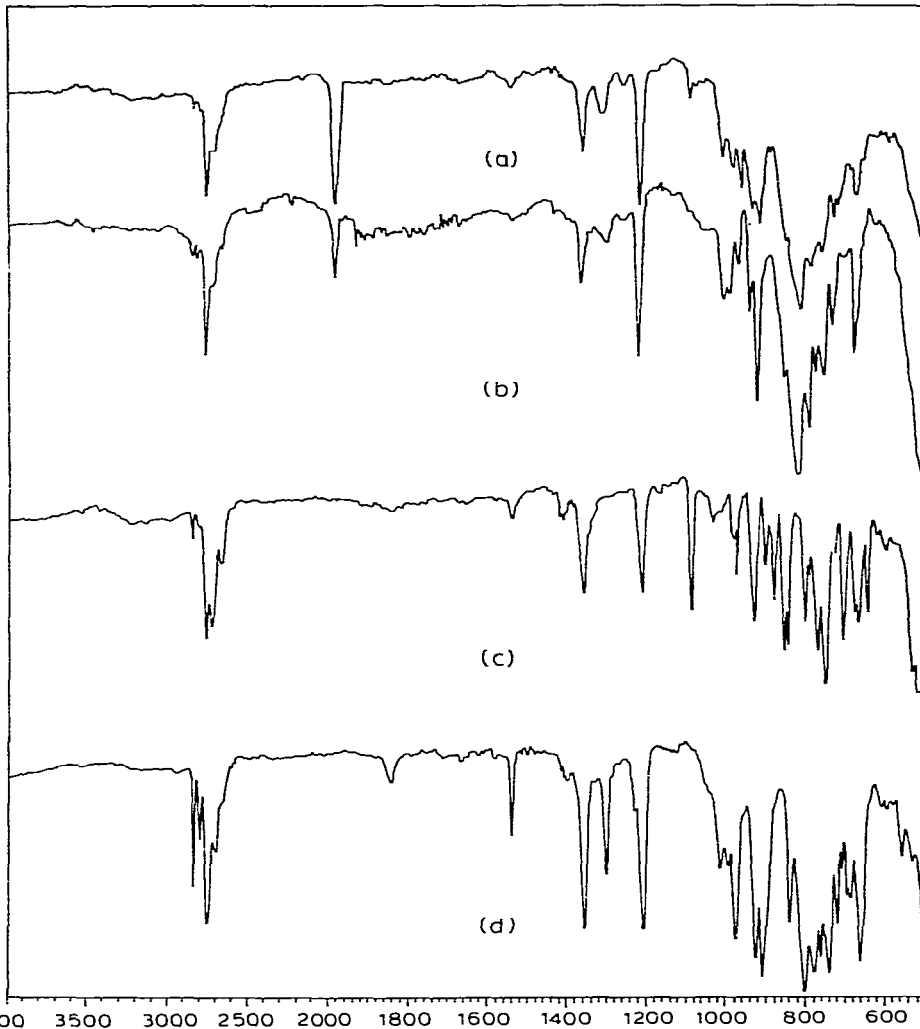


Fig. 2. Tieftemperatur-IR-Spektren ( $-193^{\circ}\text{C}$ ): (z.T. NaCl-Fenster): (a) des Pyrolysekondensats von  $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; (b) des Pyrolysekondensats von  $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}\diamond\text{Si}(\text{Vi})\text{Me}$ ; (c) des  $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ; (d) des  $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}\diamond\text{Si}(\text{Vi})\text{Me}$ .

bzw.  $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}\diamond\text{Si}(\text{Vi})\text{Me}$  erzeugten Pyrolysekondensate. Die Tieftemperatur-IR-Spektren solcher Kondensate (Fig. 2a und b) zeigen im Vergleich mit den unter gleichen Bedingungen registrierten Spektren der Ausgangsverbindungen (Fig. 2c and d) deutliche Unterschiede. Dagegen ist die Übereinstimmung der Absorptionen der beiden aus verschiedenen Verbindungen erzeugten Produkte überraschend gut, ein Befund, der das Vorhandensein einer gemeinsamen Zwischenstufe anzeigt. Die Spektren verändern sich mit steigender Temperatur (ab  $-100^{\circ}\text{C}$ ) im Bereich zwischen  $1200$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

Weder bei  $-193^{\circ}\text{C}$ , noch beim Auftauen liegen in den Kondensaten erhebliche Mengen des "Kopf/Schwanz"-Dimerisierungsproduktes vor. Unter den experimentellen Bedingungen, die durch die rasche Abschreckung des Pyrolyse-

TABELLE 2

 IR-ABSORPTIONEN DER PYROLYSEKONDENSATE VON  $\text{Me(Vi)Si(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2$  UND  $\text{Me(Vi)Si} \triangleleft \text{Si(Vi)Me}$  BEI  $-193^\circ\text{C}$ 

$\text{Me(Vi)Si(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2$	$\text{Me(Vi)Si} \triangleleft \text{Si(Vi)Me}$	Zuordnung
	3043w	
3027w		
	3018w	
2997w		$\nu\text{CH}$
2952m	2958m	
2892(sh)	2915(sh)	
2115s	2118m	$\nu(\text{SiH})$
1588vs	1587vs	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1400m	1403m	$\nu(\text{C}-\text{C})$ arom.
1341w	1339w	
1288w	1287w	
1244s	1246s	$\delta(\text{CH}_2), (\text{CH}_3)$
1098w		
1030w	1022m	$\rho, \gamma(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
1002w	1003m	
982w	988w	$\delta(\text{SiH})$
952m	953m	
934m	933s	$\nu, \delta(\text{Ring})$
	863m	
821vs	824vs	
797s	796s	$\rho, \gamma(\text{SiH}_2)$
767s	777w	
	753m	
737m	735m	
677m	688s	$\nu(\text{SiC})$
596w		$\nu, \delta(\text{Ring})$

gemisches auf dem IR-Fenster vorgegeben sind, treten an die Stelle der sonst bevorzugten Bildung des Disilacyclobutanderivates offensichtlich andere Reaktionen. So werden in erheblichem Umfang Si-H-haltige Verbindungen erzeugt ( $\nu(\text{SiH})$  bei  $2120\text{ cm}^{-1}$ ). Tabelle 2 fasst die gefundenen Frequenzen zusammen und gibt versuchsweise Zuordnungen an.

Die massenspektrometrische Untersuchung der aus  $\text{Me(Vi)Si(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2$  bzw.  $\text{Me(Vi)Si} \triangleleft \text{Si(Vi)Me}$  erzeugten und in einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Falle kondensierten Pyrolyseprodukte liefert bis auf erhebliche Unterschiede im Ethenanteil qualitativ identische Ergebnisse. In Fig. 3 ist das Spektrum des Kondensats wiedergegeben; in Tab. 3 wird der Versuch unternommen, den nachgewiesenen Massenpeaks sinnvolle Bruchstücke zuzuordnen.

Die Deutung des Pyrolyseverlaufs muss vor allem der Bildung von Allen Rechnung tragen, das als Basispeak des Spektrums auftritt. Bei der Interpretation dieses zunächst überraschenden Ergebnisses helfen Informationen aus der Literatur weiter [5]. Danach bilden sich aus Allen oder Butadien mit Carben  $:\text{CH}_2$  Cyclopropanderivative gemäss Gl. 1 und 2.



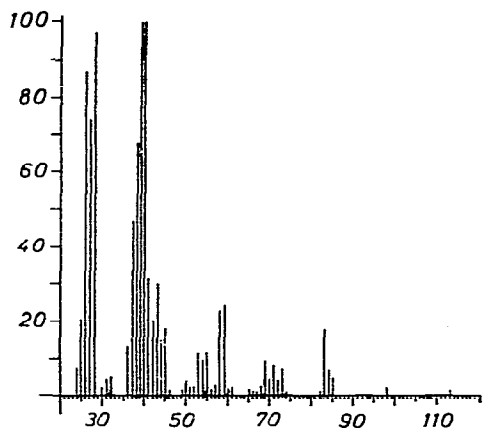


Fig. 3. Massenspektrum des Pyrolysekondensats von  $\text{Me(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

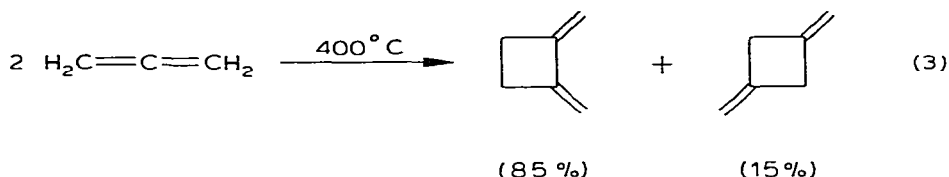
TABELLE 3

ZUORDNUNG DER MASSENPEAKS IM MASSENSPEKTRUM DES PYROLYSEKONDENSATS VON  $\text{Me(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

Masse m/e	Sinnvolle Molekülstruktur	Rel. Inten- sität (%)	Masse m/e	Sinnvolle Molekülstruktur	Rel. Inten- sität (%)
128	$\begin{array}{c} \text{Me(H)Si} \\ \diagdown \\ \text{Si(Me)(H)=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$	07	68	$\left[ \begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{CH=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right] - \text{H}$	26
113	$\begin{array}{c} \text{Me(H)Si} \\ \diagdown \\ \text{Si(CH)=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$	11	69	$\text{Me}_2\text{SiH}$	237
98	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{CH=CH}_2$ ; $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{Si(Me)CH=CH}_2$	24	66	$\text{Me(H)Si-CH}_2$ ; $\text{Me}_2\text{Si}$	226
85	$\text{Me}_2\text{Si} \cdot \text{Si} \cdot \text{CH=CH}_2$ ; $\text{H}$	48	55	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{CH=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	115
84	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{CH=CH}_2$ ; $\begin{array}{c} \text{Me(H)Si} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	70	54	$\left[ \begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{CH=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right] - \text{H}$	94
83	$\left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{CH=CH}_2 \right] - \text{H}$ ; $\left[ \begin{array}{c} \text{Me(H)Si} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right] - \text{H}$	18,0	53	$\left[ \begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{CH=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right] - 2\text{H}$	113
73	$\text{Me(H)Si-CH}_2\text{CH}_3$	7,0	45	$\text{Me}_2\text{SiH}_2$	183
72	$\left[ \text{Me(H)Si-CH}_2 \right] - \text{H}$	42	44	$\text{MeSiH}$	148
71	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	81	43	$\text{MeSi}$	297
70	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \text{CH=CH}_2$ ; $\text{MeSi-CH=CH}_2$	43	42	$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ ; $\text{Si-CH}_2$	20,0
59	$\begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{CH=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ ; $\text{HSi} \cdot \begin{array}{c} \text{Si} \\ \diagdown \\ \text{CH=CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	95	41	$\left[ (\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2) - \text{H} \right]$	31,5
			40	$\text{H}_2\text{C=C=CH}_2$	100
			39	$\left[ (\text{H}_2\text{C=C=CH}_2) - \text{H} \right]$	100
			38	$\text{HC=C=CH}$	684
			37	$\left[ (\text{HC=C=CH}) - \text{H} \right]$	47,7
			36	$\text{C=C=C}$	13,4
			28	$\text{H}_2\text{C=CH}_2$	970
			27	$(\text{H}_2\text{C=CH}_2) - \text{H}$	744
			26	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ ; $\text{HC}\equiv\text{CH}$	868
			25	$\left[ (\text{HC}\equiv\text{CH}) - \text{H} \right]$	203
			24	$\text{C}\equiv\text{C}$	72

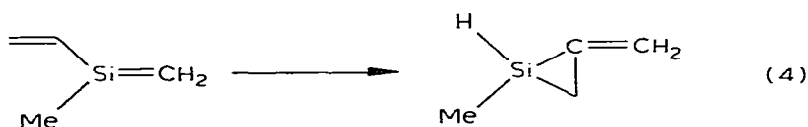


Ausserdem sind Thermolysesynthesen von Cyclobutanderivaten aus Allen bekannt (Gl. 3):



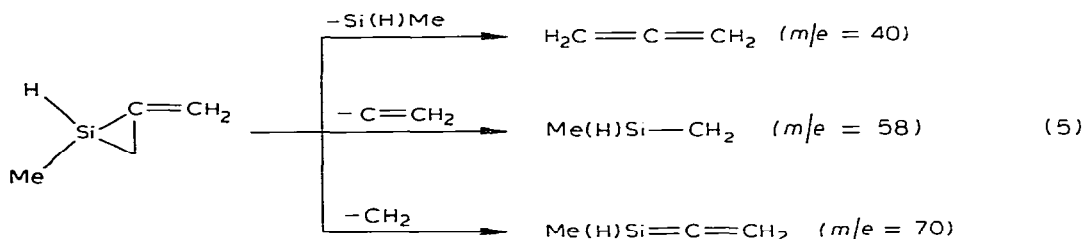
Die Übertragung solcher Reaktionsprinzipien auf Silabutadien-Derivate erscheint akzeptabel und wird, wie die nachfolgende Diskussion zeigt, nicht nur durch die überraschende Allenbildung nahegelegt:

(a) Geht man von der Bildung des 2-Methyl-2-silabutadiens als Pyrolyseprodukt aus, so ist die einfachste Folgereaktion, die eine Spezies mit der erforderlichen  $\text{C}_3$ -Einheit garantiert, die Umlagerung gemäss Gl. 4.



Diese Umlagerung steht mit dem Tieftemperatur-IR-Spektrum in Einklang, das eine starke SiH-Valenzbande enthält.

(b) Dieses Folgeprodukt kann unter Pyrolysebedingungen auf drei verschiedenen Wegen unter Ringabbau zerfallen:

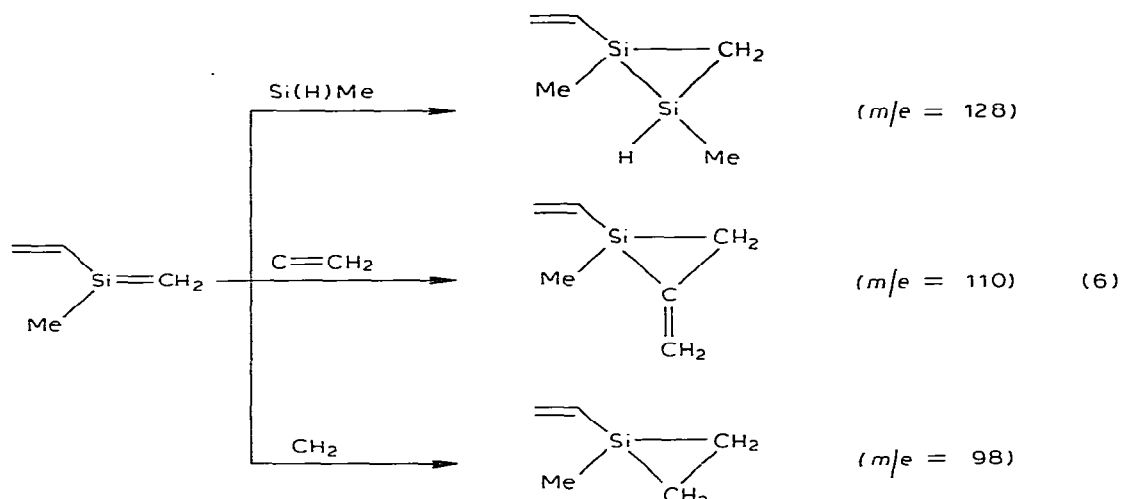


Bevorzugte Reaktion ist ohne Zweifel die Abspaltung von Allen; allerdings sind auch die beiden anderen Ringabbau-Produkte durch Massenpeaks geringer Häufigkeit im Massenspektrum vertreten. Die relative Häufigkeit des Bruchstücks  $\text{Me(H)Si}$  ( $m/e = 44$ ; 15%) unterstützt die Argumentation.

(c) Die "Carbene"  $|\text{CH}_2$ ,  $|\text{C}=\text{CH}_2$  und  $|\text{Si(H)Me}$  können aufbauende Folgereaktionen mit der Silaethenstufe eingehen, wobei grundsätzlich auch die Vinylgruppe als Reaktionspartner in Frage kommt. Hier werden nur die Produkte der  $\text{>Si}=\text{CH}_2$ -Umsetzung wiedergegeben (Gl-6).

Die angegebenen Massenpeaks sind in sehr geringer Häufigkeit ( $<1\%$ ) im Massenspektrum des Pyrolysekondensats tatsächlich nachzuweisen.

Der Pyrolyseverlauf wird hier wie in vielen anderen Fällen von den äusseren Bedingungen, vor allem von der Gasdichte im Pyrolysat, erheblich beeinflusst. Während bei der Umsetzung präparativer Mengen (ca. 50 mmol) unter "Kopf/Schwanz"-Addition überwiegend das 1,3-Disilacyclobutan-Derivat entsteht, gewinnen bei niedrigen Gasdichten andere Folgereaktionen die Oberhand. Bei



sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten am Si hat die "Kopf/Kopf"-Addition mit entsprechenden Folgereaktionen ihre Chance; bei ungesättigten Gruppen bestimmen diese den Reaktionsweg in entscheidendem Masse mit.

Aus den Massenspektren der beiden Ausgangsverbindungen  $\text{Me(Vi)-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{Me(Vi)Si} \sphericalangle \text{Si(Vi)Me}$  ergeben sich auf der einen Seite Unterschiede, auf der anderen unterstützende Hinweise für die in Gl. 6 angegebenen alternativen Reaktionsverläufe. Das Spektrum des  $\text{Me(Vi)-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  bestätigt die bevorzugte Bildung des 2-Methyl-2-silabutadiens ( $m/e = 84$ ), das als Basispeak erscheint, aber offensichtlich gleich weiter fragmentiert wird. Die Umlagerung zum isomeren Cyclopropanderivat

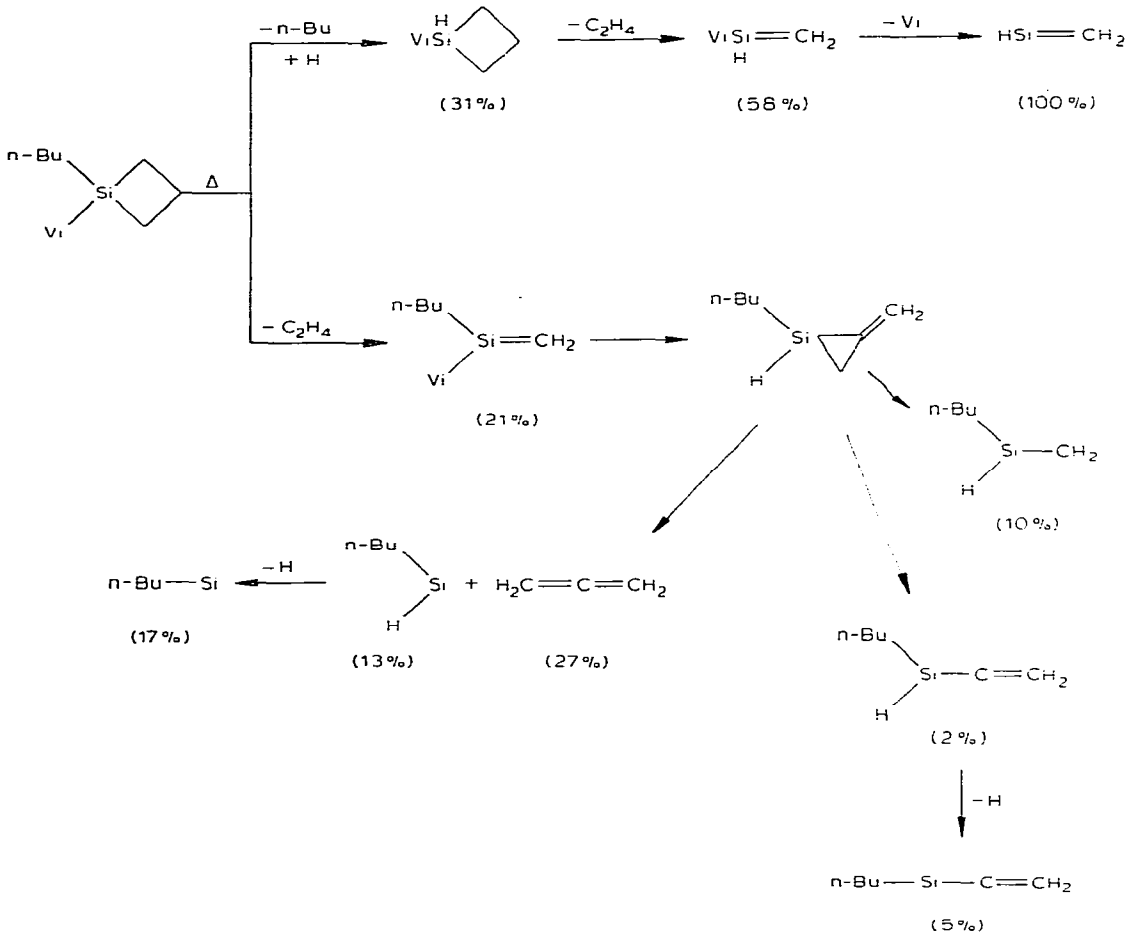
$\text{Me(H)Si} \sphericalangle \text{=CH}_2$  erfolgt nur in geringem Umfang. Dies wird vom allem durch die geringe relative Häufigkeit der sinnvollen Fragmente  $\text{MeSi} \sphericalangle \text{=CH}_2$  ( $m/e = 83$ ) und  $\text{H}_2\text{C=C=CH}_2$  ( $m/e = 40$ ) wahrscheinlich gemacht.

Im Spektrum des Disilacyclobutanderivates fallen die geringe relative Intensität des Silaethens  $\text{Me(Vi)Si=CH}_2$  ( $m/e = 84$ ; 11%) und die Häufung von Massendifferenzen  $\Delta m = 13$  und 14 auf, die der Abspaltung von CH bzw.  $\text{CH}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$  entsprechen. Ohne weitere Hinweise erscheint es zu gewagt, diese Bruchstücke mit der Fragmentierung von Folgeprodukten des 2-Methyl-2-silabutadiens in Verbindung zu bringen.

## 2.2 $n\text{-Bu(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

Die Pyrolyse des  $n$ -Butylvinylsilacyclobutans  $n\text{-Bu(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  diente der Untersuchung sterischer Einflüsse auf das Reaktionsverhalten und die Produktverteilung. Bei der Pyrolyse treten in erheblichen Mengen die Kohlenwasserstoffe Butan, Ethen und Allen auf, in geringeren Anteilen Butadien und Propen. Die massenspektrometrische Untersuchung des Pyrolysats zeigt, dass grössere Reste R am Si, die als gute Abgangsgruppen bei Thermolysereaktionen bekannt sind, die Silaethenbildung ungünstig beeinflussen. Der Molekülpeak für 2-Butyl-2-silabutadien ( $m/e = 126$ ) tritt zwar noch mit einer Häufigkeit von 21% auf, weist aber im Vergleich zu anderen Systemen auf einen geringen Anteil der Silaethenspezies hin. Unterstützt wird diese Aussage durch die Fragmentierung des Ausgangsproduktes  $n\text{-Bu(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  im Massenspektrometer.

Der  $(M - 28)^+$ -Peak tritt lediglich mit einer Intensität von 7% auf. Bei der Mehrzahl der Monosilacyclobutansysteme ist das Silaethenbruchstück der Basispeak des Systems. Bevorzugter Fragmentierungsschritt ist hier offensichtlich die Abspaltung von Butylgruppen. Abgesehen von graduellen Unterschieden, lässt sich der für  $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  diskutierte Reaktionsverlauf auf das n-Butylderivat übertragen:



Da die Abspaltung der  $\text{C}_4$ -Kette im Zerfallschema dominiert, kann für die weiteren Untersuchungen nicht von einer Stabilisierung der  $\text{Si=C}$ - $\pi$ -Bindung durch grosse Reste R am Si-Atom ausgegangen werden.

### 2.3 $\text{Vi}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{Vi}_2\text{Si} \simeq \text{SiVi}_2$

Nach den überraschenden Befunden bei der Pyrolyse von Monovinylsilacyclobutanen beanspruchen die Divinyllderivate wegen der erweiterten Möglichkeiten zu intra- und intermolekularen Folgereaktionen der Divinylsilaethen-Zwischenstufe besonderes Interesse.

Die Pyrolyse von 1,1-Divinyl-1-silacyclobutan bei  $625^\circ\text{C}$  liefert ein Produktgemisch, das neben geringen Mengen Methan und Ethan im wesentlichen

TABELLE 4

 IR-DATEN DES PYROLYSEKONDENSATS VON  $\text{Vi}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  UND IHRE VERSUCHSWEISE ZUORDNUNG <sup>a</sup>

Absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
3263vs(sh), 3213vs(sh), 3163s, 3085s, 2981vs, 2881s,	$\nu(\text{CH})$
2124s	$\nu(\text{SiH})$
1953w, 1724w, 1712m	$\nu$ Kombination
1590w	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1481m, 1435s, 1406m, 1366w, 1250m	$\delta(\text{CH}_2)$
1054s, 1010s	$\nu(\text{Ring})$
955vs, 912s, 896m, 868m, 840s	$\rho, \gamma(\text{CH}_2, \text{CH}_3), \delta(\text{SiH})$
791s, 751vs	$\rho, \gamma(\text{SiH}_2)$
683m, 668m, 584w, 536w	$\nu(\text{SiC}), \nu, \delta(\text{Ring})$

<sup>a</sup> Probertemperatur:  $-193^\circ\text{C}$ ; Intensitäten; s, stark; vs, sehr stark; m, mittel; w, schwach; (sh), Schulter.

folgende Komponenten enthält: Ethen (>90%), Propen (~10%), Butadien- (~10%),  $\text{Vi}_2\text{Si} \triangleleft \text{SiVi}_2$  (~40%), Benzol (~20%), Toluol (<3%).

Aus der Produktverteilung geht klar hervor, dass die Kopf/Schwanz-Verknüpfung des  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  zum 1,3-Disilacyclobutanderivat die bevorzugte Folgereaktion ist. Überraschend ist der grosse Anteil von Benzol am Reaktionsgemisch. Über den Bildungsmechanismus könnte hier die spektroskopische Untersuchung des Pyrolysekondensats bei tiefen Temperaturen Auskunft geben. Die gewonnenen Daten und ihre versuchsweise Zuordnung ergeben sich aus Tab. 4. Das Spektrum des Pyrolysekondensats ist von dem der Ausgangs- verbindung grundlegend verschieden; es enthält eine starke Si-H-Valenz- bande und verändert sich beim langsamen Erwärmen der Probe vor allem im Bereich zwischen  $1500$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Befunde entsprechen den Ergeb- nissen bei der Pyrolyse der Monovinylsilacyclobutane.

Die massenspektrometrische Untersuchung des Kondensats ergibt nur rela- tiv geringe Anteile der Silaethen-Zwischenstufe  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  ( $m/e = 96$ ; ~3%). Als höchste Masse wird ein Bruchstück mit  $m/e = 110$  nachgewiesen; Basis- peak des Spektrums (Fig. 4) ist das Ion  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ . In vergleichsweise hohen Inten- sitäten finden sich die Ionen  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  (6.5%),  $\text{C}_5\text{H}_6^+$  (38.2%),  $\text{C}_4\text{H}_6^+$  (17.4%),  $\text{C}_3\text{H}_6^+$  (45.8%) und  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  (72%).

Ergänzende Informationen über die Identität der beobachteten Fragmente ergeben sich aus der massenspektrometrischen Untersuchung der Ausgangs- verbindung  $\text{Vi}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ . Die Abspaltung von Ethen zum Silaethenderi- vat  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  ist der vorherrschende Fragmentierungsschritt. Mit hoher rela- tiver Häufigkeit treten die in Tab. 5 aufgeführten Ionen auf. Diese finden sich, allerdings in unterschiedlicher Intensitätsverteilung, auch im Spektrum des Pyrolysekondensats, wodurch die auch bei anderen Silacyclobutanen festge- stellte Ähnlichkeit zwischen Pyrolyse und Elektronenstossfragmentierung erneut bestätigt wird. Die Zuordnung der Bruchstückionen zu sinnvollen Struk- turelementen wird nach der Beschreibung der entsprechenden experimentellen Befunde bei der Pyrolyse und massenspektrometrischen Untersuchung des Tetravinyl-1,3-disilacyclobutans vorgenommen.

Die bei  $700^\circ\text{C}$  durchgeführte Pyrolyse liefert ein Kondensat, dessen Massen-

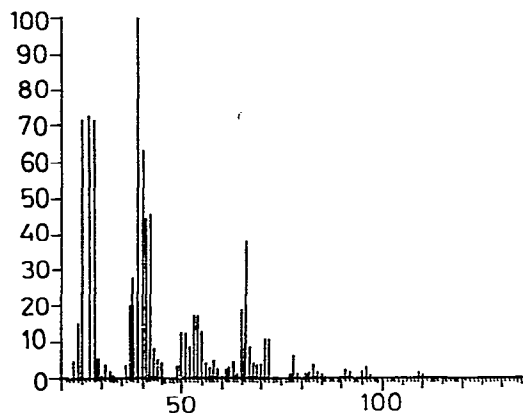


Fig. 4. Massenspektrum des Pyrolysekondensats von  $\text{Vi}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ .

spektrum sich von dem des Divinylmonosilacyclobutanproduktes nur graduell unterscheidet. Basispeak ist auch hier das Ion  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ . Die im übrigen beobachteten Verschiebungen in den relativen Anteilen der Fragmente finden eine einfache Erklärung in den extremeren Reaktionsbedingungen, die mit Änderungen in der Radikalkonzentration verbunden sein dürften. Unterschiede würden selbst bei gleicher Temperatur allein durch den Verdünnungseffekt des Ethens im Fall der Monosilacyclobutanpyrolyse resultieren.

TABELLE 5

ZUORDNUNG DER MASSENPEAKS IN DEN MASSENSPEKTREN VON  $\text{Vi}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  (I) UND  $\text{Vi}_2\text{Si} \triangleleft \text{SiVi}_2$  (II)

$m/e$	I (%)	II (%)	Sinnvolles Fragment
124	10.3	—	$\text{Vi}_2\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$
110	9.8	6.7	$\text{Vi}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2$ ; $\text{Vi}(\text{H})\overline{\text{SiCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2}$
109	45.2	66.0	$\text{Vi}\overline{\text{SiCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2}$ ; $\text{Vi}_2\text{Si}(\text{CHCH}_2)$ ; $\text{Vi}_3\text{Si}$
97	30.0	39.0	$\text{Vi}\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ; $\text{Vi}_2\text{SiCH}_3$
96	100	100	$\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ ; $\text{Vi}(\text{H})\overline{\text{SiCH}=\text{CHCH}_2}$ ;
95	58.4	8.9	$\text{Vi}\overline{\text{SiCH}=\text{CHCH}_2}$
83	53.9	51.0	$\text{H}\overline{\text{SiCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2}$ ; $\text{Vi}_2\text{SiH}$
82	30.0	9.5	$\overline{\text{SiCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2}$
81	37.7	20.0	$[(\overline{\text{SiCH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2)-\text{H}]$
71	12.6	95.6	$\text{Vi}(\text{H})\text{SiCH}_3$
70	58.3	39.0	$\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ; $\text{Vi}(\text{H})\text{Si}=\text{CH}_2$
69	16.9	24.4	$\text{ViSi}=\text{CH}_2$ ; $\text{H}\overline{\text{SiCH}=\text{CHCH}_2}$
68	41.5	7.4	$\overline{\text{SiCH}=\text{CHCH}_2}$
67	22.1	20.2	$[(\text{SiCH}=\text{CHCH}_2)-\text{H}]$
66	6.8	13.7	$[(\text{SiCH}=\text{CHCH}_2)-2\text{H}]$
57	33.1	92.6	$\text{H}\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2}$
56	20.0	35.8	$\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2}$ ; $\text{H}\overline{\text{SiCHCH}_2}$
55	97.1	100	$\text{ViSi}$
54	15.8	24.2	$\text{SiCHCH}$ ; $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$
53	39.9	84.7	$[(\text{SiCHCH})-\text{H}]$ ; $[(\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2)-\text{H}]$
45	10.5	97.8	$\text{H}_2\text{SiMe}$
43	64.1	95.9	$\text{SiCH}_3$ ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$
41	20.0	94.9	$\text{CH}_3\text{CHCH}$ ; $\text{SiCH}_2$
39	10.7	57.9	$[(\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2)-\text{H}]$

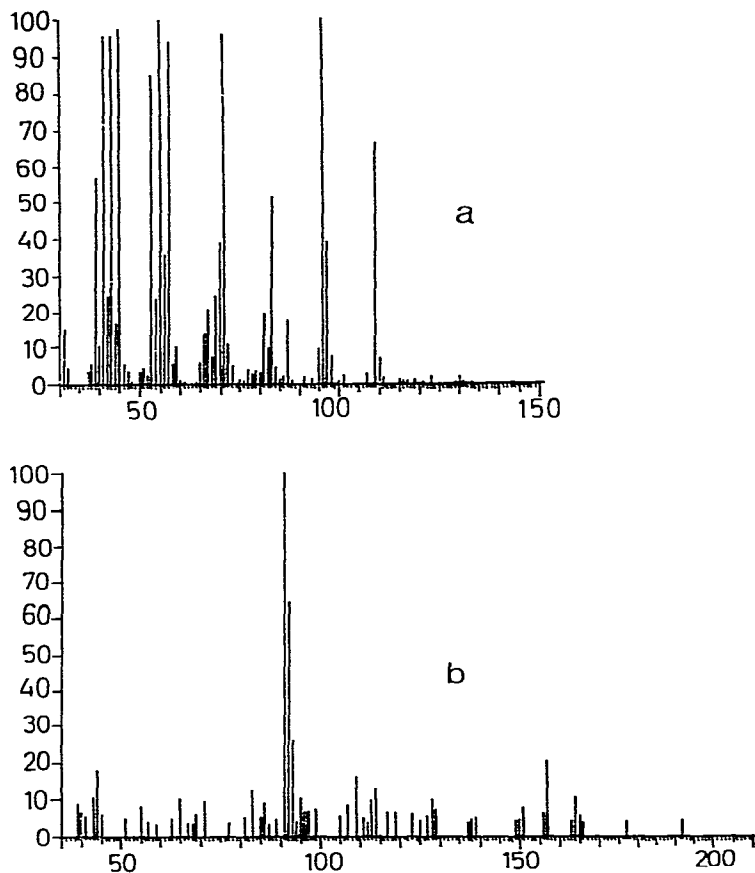


Fig. 5. Ungewöhnliche Fragmentierungen von  $V_{12}Si\zeta SiV_{12}$ : (a) Basispeak  $m/e = 96$ ;  $[V_{12}Si=CH_2]^+$  oder Valenzisomere; (b) Basispeak  $m/e = 91$ ;  $C_7H_7^+$ .

Die im Pyrolysekondensat nachgewiesenen Komponenten werden in eindrucksvoller Weise von dem Massenspektrum (Fig. 5a) der Ausgangsverbindung bestätigt. Das Spektrum zeigt ein überraschendes Fragmentierungsmuster. Die Tatsache, dass als höchste Massenzahl nicht der Molekülpeak ( $m/e = 192$ ), sondern ein Ion der Masse 110 auftritt, spricht für einen der Registrierung vorgeschalteten Thermolyseprozess im Einlassteil des Massenspektrometers, der zu niedermolekularen Verbindungen führt. Basispeak des Spektrums ist das Silaethen  $V_{12}Si=CH_2$  ( $m/e = 96$ ), das daher wohl als Zwischenstufe für alle übrigen Fragmentionen angesehen werden muss. Die bei höheren  $m/e$ -Werten liegenden Peaks können deshalb nur Rekombinationsprodukten zugeordnet werden.

Als Basis für die nachfolgende Diskussion und Interpretation werden die wichtigsten Massenzahlen der Fragmentierung von  $V_{12}SiCH_2CH_2CH_2$  und  $V_{12}Si\zeta SiV_{12}$  in Tab. 5 zusammengefasst. Eine Zuordnung zu sinnvollen Strukturelementen wird im Fragmentierungsschema der Fig. 6 versucht. Die Formulierung Si-H-haltiger, vom Silaethen abgeleiteter Moleküle wird zum einen durch das IR-Spektrum des Pyrolysekondensats, zum anderen durch Masse-

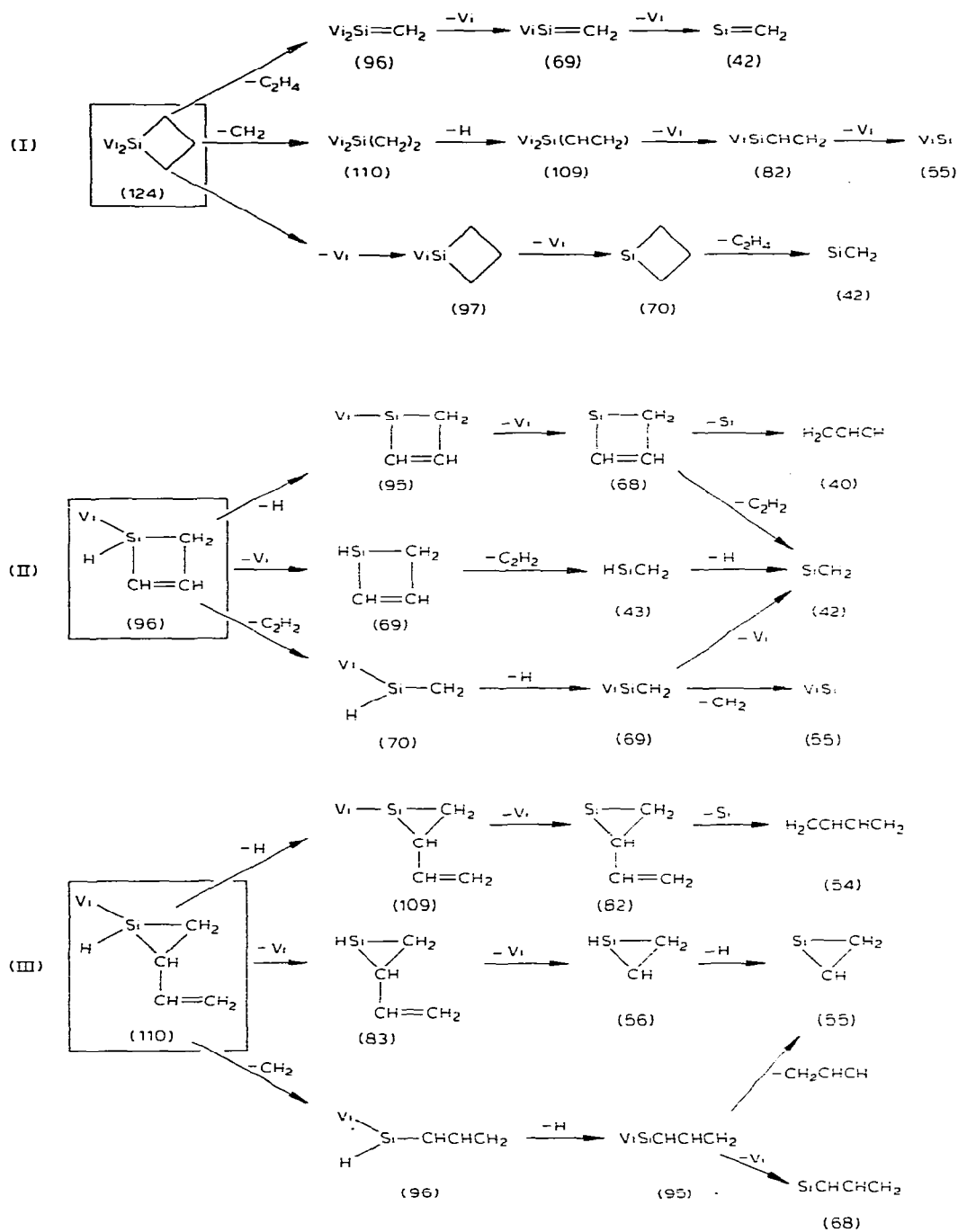
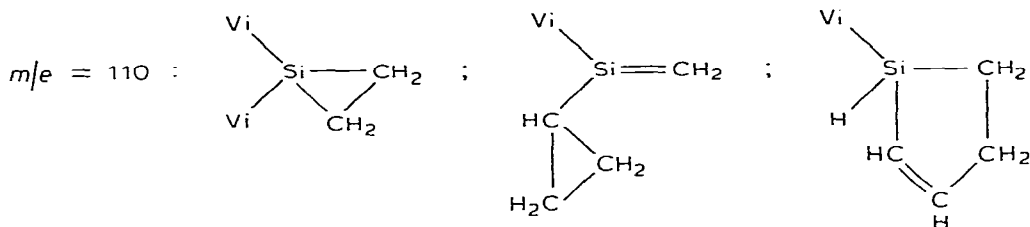
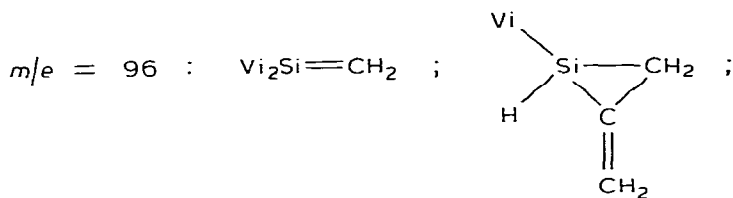


Fig. 6. Fragmentierungsschema von  $\text{V}_2\text{Si}(\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2})$  und sinnvollen Folgeprodukten des  $\text{V}_2\text{Si} \diamond \text{SiVi}_2$ .

differenzen  $\Delta(m/e) = 1$  nahegelegt. Die Abbaufolgen (I), (II) und (III) enthalten alle wichtigen Bruchstückionen der beiden Massenspektren.

Allerdings gibt es zu den beiden für die Massen 96 bzw. 110 gewählten Formeln verschiedene Alternativen, z.B.



Von diesen sind die SiH-haltigen ohne Schwierigkeiten in das Fragmentierungsschema einzuordnen. Anhand der bisher vorliegenden Ergebnisse ist es leider nicht möglich, zuverlässigere Aussagen über die Identität der auftretenden Verbindungen zu machen.

Die bei der Thermolyse von Tetravinyl-1,3-disilacyclobutan auftretenden Umlagerungen und Umwandlungen erweisen sich als noch komplizierter und undurchsichtiger, wenn man eine weitere massenspektrometrische Fragmentierung (Fig. 5b) in die Diskussion einbezieht. In diesem Spektrum, das unter prinzipiell gleichen Bedingungen wie das oben diskutierte aufgenommen wurde, tritt als Peak höchster Masse das Molekülion mit  $m/e = 192$  auf, für das sich auch ein im wesentlichen sinnvoller Abbau ergibt. Ausgerechnet der Basispeak mit  $m/e = 91$  und die benachbarten Ionen mit  $m/e = 92$  und  $93$  fügen sich in dieses Muster nicht ein. Sie sind sinnvoll nur den Kohlenwasserstoffionen  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  (100%),  $\text{C}_7\text{H}_8^+$  (65%) und  $\text{C}_7\text{H}_9^+$  (26%) zuzuordnen, deren Bildung aus dem Disilacyclobutan gegenwärtig nur Gegenstand von Spekulationen sein kann. Denkbar erscheint die Kombination von Butadien und Allen zu einem  $\text{C}_7\text{H}_{10}$ -Molekül und dessen Abbau durch H-Abspaltung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Pyrolyse und die massenspektrometrische Fragmentierung der Divinylsilacyclobutane  $\text{Vi}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  und  $\text{Vi}_2\text{Si} \triangleleft \text{SiVi}_2$  ausserordentlich interessante Phänomene aufzeigen, die zur endgültigen Erklärung aber noch intensiver weiterer Untersuchungen, vor allem einer exakten Massenbestimmung der wichtigsten Bruchstückionen, bedürfen. Bei beiden Vorgängen kann das Silaetherderivat  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  als reaktive Zwischenstufe als gesichert angesehen werden.  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  wird durch die Vinylsubstituenten offenbar nicht mesomer stabilisiert; es zeigt grössere



Reaktivität als die entsprechenden Derivate mit gesättigten Substituenten. Diese Feststellung macht eine Beteiligung der Vinylgruppen an intra- und intermolekularen Folgereaktionen des Silathens wahrscheinlich.

Auf eine ausführliche Diskussion mechanistischer Aspekte wird hier verzichtet, da sich ähnliche Reaktionsfolgen bei der Pyrolyse von Cyclopentadienyl- und Phenylsilacyclobutanen ergeben und daher eine zusammenfassende Betrachtung angeraten erscheint [6].

### 3. Experimentelles

Bezüglich allgemeiner Untersuchungsmethoden sei auf die Mitteilung I [7] verwiesen.

Die Durchführung der Pyrolysen erfolgte mittels der in Mitteilung II [3] in verschiedenen Varianten beschriebenen Pyrolyseapparatur, die spektroskopischen Untersuchungen der Pyrolysekondensate in Anlehnung an früher [2] mitgeteilte Verfahren.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen  $R^1R^2SiCH_2CH_2CH_2$  ( $R^1 = R^2 = Me, Vi$ ;  $R^1 = Me, R^2 = Vi$ ) wird in Mitteilung I [7], die der Disilacyclobutane  $R^1R^2Si\text{>}SiR^1'R^2'$  ( $R^1 = R^1' = R^2 = R^2' = Me, Vi$ ;  $R^1 = R^1' = Me, R^2 = R^2' = Vi$ ) in Mitteilung II [3] beschrieben. Über die Synthese des  $n\text{-Bu(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  aus  $Cl(Vi)SiCH_2CH_2CH_2$  und  $n\text{-BuLi}$  wird in einer späteren Mitteilung ausführlich berichtet [8], da die erwartete Substitution von einer interessanten Nebenreaktion begleitet ist.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Bayer AG und Dynamit Nobel AG für die finanzielle bzw. sachliche Unterstützung unserer Untersuchungen.

### Literatur

- 1 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, **190** (1980) 129.
- 2 N. Auner und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **459** (1979) 15.
- 3 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, **188** (1980) 151.
- 4 N. Auner, R. Demuth, J. Grobe und H. Rathmann, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 5 H.R. Christen, *Grundlagen der Organischen Chemie* 2. Auflage 1972, Verlag Diesterweg/Salle, Frankfurt, S. 458 f.
- 6 N. Auner und J. Grobe, in Vorbereitung.
- 7 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, **188** (1980) 25.
- 8 N. Auner und J. Grobe, in Vorbereitung.