

Journal of Organometallic Chemistry, 193 (1980) 175–189
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE VON SILA-(GERMA-)CYCLOHEXA-2,5-DIEN-4-ONEN UND SILA-(GERMA-)CYCLOHEXA-2,4-DIENEN DURCH THERMOLYSE VON 4-ALKYL(ARYL)-4-METHOXY-1-SILA-(GERMA-)CYCLOHEXA-2,5-DIENEN

G. MÄRKL *, P. HOFMEISTER, D. RUDNICK und R. SCHIESSL

Chemisches Institut der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D 8400 Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Dezember 1979)

Summary

1,1-Dialkyl-4R-4-methoxy-1-sila(germa)cyclohexa-2,5-dienes are thermolyzed at 500–600°C to give the 1,1-dialkyl-1-sila(germa)cyclohexa-2,5-dien-4-ones and 1,1-dialkyl-4R-1-sila(germa)cyclohexa-2,4-dienes. If $R = C(CH_3)_3$ ketones are formed nearly exclusively but if $R = C_6H_5$ 2,4-dienes are formed.

For the ketones 1H-1-methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-one and 1H-1-ethyl-1-germacyclohexa-2,5-dien-4-one, prepared by this method, the 4-hydroxysila(germa)benzene tautomers cannot be observed.

Thermolysis of 1-methyl-1-chloromethyl-4R-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienes permits the preparation of 1-methyl-1-chloromethyl-4R-1-silacyclohexa-2,4-dienes and 1-methyl-1-chloromethyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-one otherwise not accessible.

Zusammenfassung

1,1-Dialkyl-4R-4-methoxy-1-sila(germa)cyclohexa-2,5-diene werden bei 500–600°C zu 1,1-Dialkyl-1-sila(germa)-cyclohexa-2,5-dien-4-onen und 1,1-Dialkyl-4R-1-sila(germa)-cyclohexa-2,4-dienen thermolysiert.

Für $R = C(CH_3)_3$ entstehen praktisch ausschliesslich die Ketone, für $R = C_6H_5$ die 2,4-Diere.

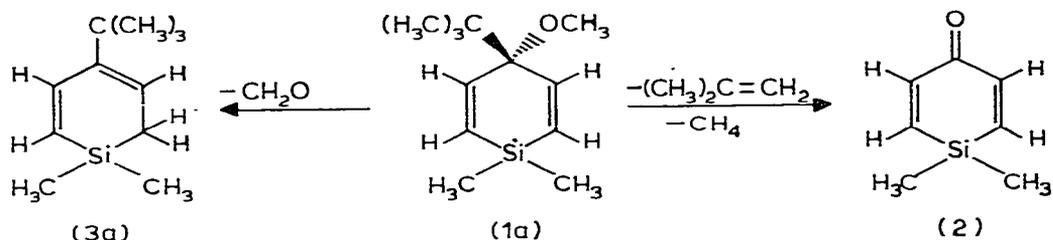
Bei den auf diesem Wege dargestellten Ketonen 1H-1-Methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on und 1H-1-Ethyl-1-germacyclohexa-2,5-dien-4-on können die 4-Hydroxy-sila(germa)-benzol-Tautomeren nicht beobachtet werden.

Die Thermolyse von 1-Methyl-1-chlormethyl-4R-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienen erlaubt auch die Darstellung der sonst nicht zugänglichen 1-Methyl-1-chlormethyl-4R-1-silacyclohexa-2,4-diene und des 1-Methyl-1-chlormethyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-ons.

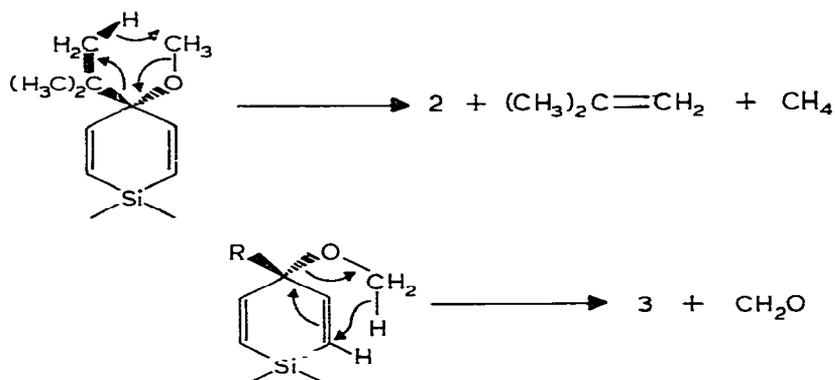
Der Thermolyse organischer Verbindungen als präparativer Methode kommt mit der Entwicklung geeigneter apparativer Anordnungen zunehmende Bedeutung zu [1].

Wir berichten hier über die Darstellung von 1-Sila(germa)-cyclohexa-2,5-dien-4-onen und 1-Sila(germa)-cyclohexa-2,4-dienen durch Gasphasen-Vakuumthermolyse von 4-Alkyl(Aryl)-4-methoxy-1-sila- (bzw. 1-germa)cyclohexa-2,5-dienen bei 500–600°C in einer variierten Apparatur nach Seybold [2] und in der aufsteigenden Gasphase in mit Glaswendeln beschickten Quarzthermolyse-rohren.

1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (1a) [3] zerfällt bei einer Verweilzeit von etwa 1–5 sec in der Reaktionszone bei 0.2–0.4 Torr in etwa 70-proz. Ausb. zu einem Gemisch von 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on (2) und 1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (3a):



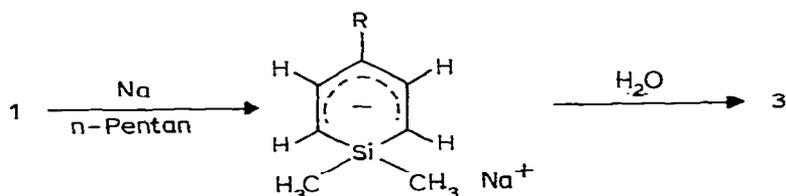
Die GC-Analyse (Carlo Erba, Fractovap Linear 2450, 80–100 mesh Chromosorb, WAW-DMCS) zeigt, dass 2 und 3a im Verhältnis 76/24 gebildet werden. Die Bildung von 2 erfolgt wahrscheinlich unter Eliminierung von Isobuten und Methan über einen 6-gliedrigen Übergangszustand. Das Dien 3a entsteht unter Abspaltung von Formaldehyd, diese Eliminierung stellt formal eine Retro-Enreaktion dar:



Durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Petrolether 50–70°C) und anschließende fraktionierende Destillation im Wasserstrahlvakuum lassen sich 2 und 3a trennen und rein darstellen.

Wie wir kürzlich beschrieben haben, lassen sich die 4-Alkyl(aryl)-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-diene durch reduzierende Etherspaltung mit Natrium in *n*-Pentan [4] bzw. Natrium in flüssigem Ammoniak [5] und anschließende Hydrolyse der gebildeten Natriumsalze in die 1-Silacyclohexa-2,5-diene über-

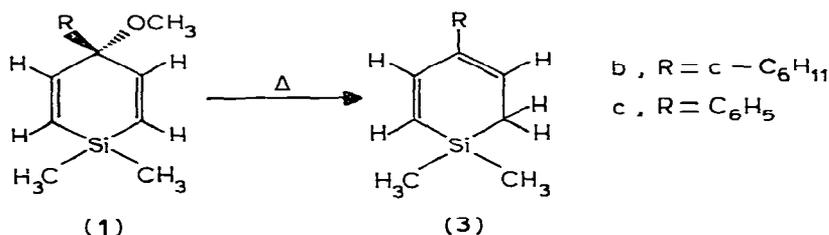
führen:



Ein auf diesem Wege aus **1a** dargestelltes, authentisches Produkt **3a** erweist sich als identisch mit dem der thermolytischen Etherspaltung (Tab. 1).

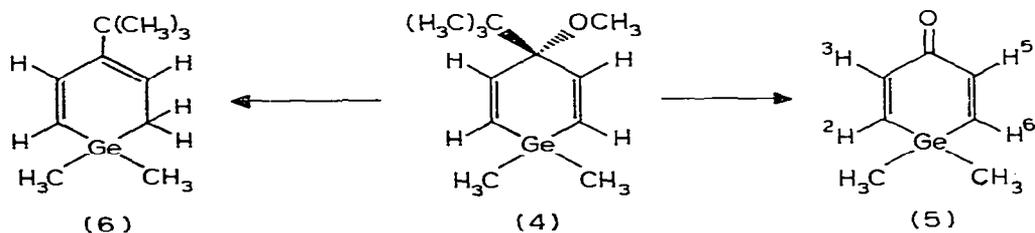
Das Keton **2** ist identisch mit dem in vielstufigen Synthesen durch SeO_2 -Dehydrierung von 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexan-4-on [6] bzw. CrO_3 - oder MnO_2 -Oxidation von 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-ol [7] dargestellten Produkt (Tab. 2). **2** wurde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. $150\text{--}152^\circ\text{C}$ charakterisiert.

Mit abnehmender Abgangsgruppenqualität von R in den 1,1-Dimethyl-4R-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienen (**1**) überwiegt bei deren Thermolyse (14–16 Torr, 600°C) die Retro-Enreaktion zu den 2,4-Dienen **3**.



1b, ($\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{11}$) liefert in praktisch quantitativer Ausbeute neben **3b** (75–80%) das Keton **2** nur noch in geringer Ausbeute (20–25%), aus **1c**, ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) entsteht ausschliesslich 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**3c**) in 77-proz. Ausbeute [4] (Tab. 1).

1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (**4**) [5] zerfällt unter analogen Thermolysebedingungen bei $500\text{--}600^\circ\text{C}/0.2$ Torr in 64-proz. Gesamtausbeute zu einem Gemisch von 1,1-Dimethyl-1-germacyclohexa-2,5-dien-4-on (**5**) (78%) und 1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-1-germacyclohexa-2,4-dien (**6**) (14%), das sich durch sorgfältige Destillation mit einer Mikro-Ringspaltkolonne trennen lässt:



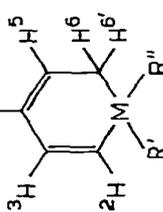
Das Dien **6** ist identisch mit dem durch Etherspaltung von **4** mit Natrium-sand analog **3** erhalten Produkt [6] (Tab. 1).

(Fortsetzung s. S. 180)

TABELLE 1

1H-NMR-SPEKTREN DER SILA- UND GERMACYCLOHEXA-2,4-DIENE (60 MHz, CDCl₃)

Verbindungsname	δ (ppm)	R'	R''	H ⁶	H ⁵	H ³	H ²
6 M = Ge R = C(CH ₃) ₃ R' = R'' = CH ₃	1.06(s)	0.23(s)		1.58(d) $J(\text{H}^5, \text{H}^6) = 6 \text{ Hz}$	5.78(t) ^a	6.67 6.90 $J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 14 \text{ Hz}$	6.02 6.25
	1.07(s)	0.14(d) $J(\text{CH}_3, \text{H}) = 4 \text{ Hz}$	4.17(sext)	^b	5.83(t) ^a $J(\text{H}^5, \text{H}^6) \approx 5 \text{ Hz}$	6.87 7.10 $J(\text{H}^2, \text{H}^3) \approx 14 \text{ Hz}$ $J(\text{H}^3, \text{H}^5) \approx 2 \text{ Hz}$	5.83 6.07
	1.05(s)	0.73–1.17(m)	4.03(m)	1.70(m)	5.83(t) $J(\text{H}^5, \text{H}^6) \approx 6 \text{ Hz}$	6.73 6.97 $J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 14 \text{ Hz}$	6.06 6.30
15a M = Si R = C(CH ₃) ₃ R' = CH ₃ R'' = CH ₂ Cl	1.07(s)	0.23(s)	2.80(s)	1.47(m)	5.83(t) $J(\text{H}^5, \text{H}^6) \approx 5 \text{ Hz}$	6.90 7.13 $J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 14 \text{ Hz}$ $J(\text{H}^3, \text{H}^5) \approx 2 \text{ Hz}$	5.80 6.03
	0.80–2.00(m)	0.22(s)	2.79(s)	0.80–2.00(m)	5.78(t) $J(\text{H}^5, \text{H}^6) \approx 5 \text{ Hz}$	6.63 6.86 $J(\text{H}^2, \text{H}^3) \approx 14 \text{ Hz}$ $J(\text{H}^3, \text{H}^5) \approx 1.5 \text{ Hz}$	5.75 5.98



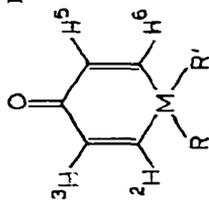
16c										
M = Si	7.23(s)	0.28(s)	2.82(s)	1.70(d)	6.12(t) ^a	6.93	5.88			
R = C ₆ H ₅				1.77(d)		— ^c	6.12			
R' = CH ₃				J(H ⁶ , H ⁵) ≈ 6 Hz		J(H ³ , H ⁵) ≈ 2 Hz				
R'' = CH ₂ Cl										

^a Mit Feinstruktur. ^b 2 AB-Systeme, bei 1.49 ppm zentriert, J(H⁶, H^{6'}) = 18 Hz; J(H⁵, H^{6'}) ≈ 5 Hz, die SiH, H⁶ bzw. SiH, H^{6'}-Kopplungen sind im 60 MHz-Spektrum nicht bestimmbar. ^c Liegt im Phenylsignal.

TABELLE 2

1H-NMR-SPEKTREN DER SILA- UND GERMACYCLOHEXA-2,5-DIEN-4-ONE (60 MHz, 90 MHz, CDCl₃)

Verbindung	δ (ppm)		J (Hz)				Spektrrentyp		
	R	R'	H ² , H ⁶	H ³ , H ⁵	H ² , H ³ = H ⁵ , H ⁶	H ² , H ⁶		H ³ , H ⁵	H ² , H ⁵ = H ³ , H ⁶
2									
M = Si		0.20(s)	6.63	6.97	14.5	≈1.5	—	—	60 MHz
R = R' = CH ₃			6.90	7.23					
5									
M = Ge		0.37(s)	6.47	6.90	14.0	~2.0	—	—	60 MHz
R = R' = CH ₃			6.70	7.13					
11									
M = Si	0.35(d)	4.32(q)	6.92	7.07	14.90	2.35	2.35	0.28	90 MHz
R = CH ₃									
R' = H	J(CH ₃ , H) = 4.31 Hz								
13									
M = Ge	0.93–1.27(m)	4.53(m)	6.91	7.24	13.83	2.27	2.27	0.14	90 MHz
R = C ₂ H ₅									
R' = H									
16									
M = Si	0.45(s)	2.95(s)	6.53	7.00	14.0	—	—	—	60 MHz
R = CH ₃			6.70	7.26					
R' = CH ₂ Cl			6.96	7.46					



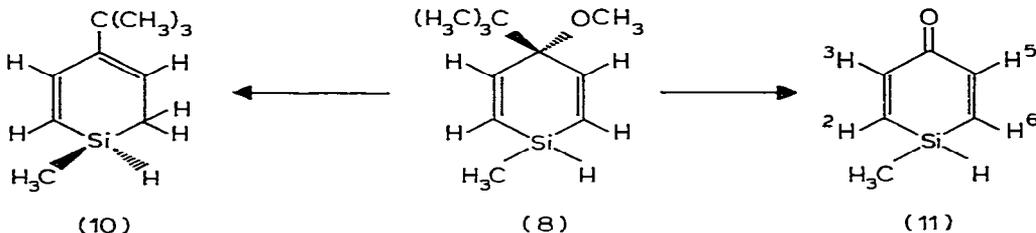
1-Germacyclohexa-2,4-diene wurden erstmals von Seyferth [9] durch Umsetzung von 1-Germacyclopent-3-enen mit Dichlorcarben dargestellt, wir beschreiben kürzlich mehrere allgemeine Synthesen für diese Verbindungsklasse [5,6].

Die analytischen und spektroskopischen Daten des 1-Germacyclohexa-2,5-dien-4-ons (5) (Tab. 2) sichern dessen Struktur. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachten wir die Ringprotonen als AA'BB'-System; die Lage der CO-Valenzschwingung bei 1650 cm^{-1} spricht für ein doppelt α,β -ungesättigtes Keton, das gleiche Strukturelement zeigt das UV-Spektrum mit einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 226 nm (in *n*-Hexan, ϵ 12.400). Chemisch wird 5 als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. $158\text{--}159^\circ\text{C}$ charakterisiert.

1-Germacyclohexa-2,5-dien-4-one waren bislang nicht bekannt und werden durch die hier beschriebene Thermolysemethode erstmals zugänglich.

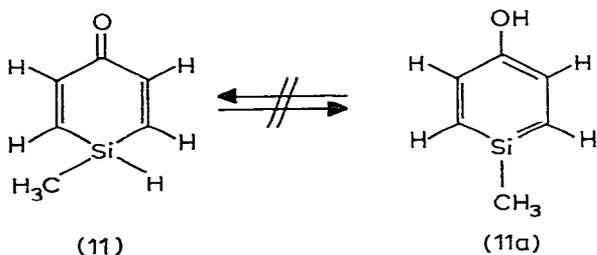
Besonders interessant ist das Ergebnis der Thermolysen von 1H-4-t-Butyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dienen und 1H-4-t-Butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dienen.

Die Thermolyse von 1-Methyl-1H-4-t-butyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (8) [3] bei $550\text{--}600^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$ (Verweilzeit in der Reaktionszone etwa 5 sec) liefert ein Gemisch von 1-Methyl-1H-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (10) und 1-Methyl-1H-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on (11) im Verhältnis von 30/70 (GC-Analyse), das sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 und anschließende Destillation trennen lässt:



Die Struktur von 10 wird durch Vergleich mit einer, analog 3, durch Etherspaltung von 8 mit Natriumsand erhaltenen authentischen Probe gesichert [3] (Tab. 1).

Das 1-Methyl-1H-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on (11) ist formal das Keto-Tautomere des 1-Methyl-4-hydroxy-1-silabenzols (11a):



Die spektroskopischen Daten von 11 sprechen indes eindeutig für die Ketoformel, Hinweise auf das Vorliegen des Silabenzol-Tautomeren 11a finden sich nicht (Tab. 2).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die Ringprotonen H², H³, H⁵, H⁶ als AA'BB'-

System auf, die nach LAOCOON-LAME berechneten I - und δ -Werte (Fig. 1, 2; Tab. 2) liefern ein geplottetes Spektrum, das mit dem hochaufgelösten 90 MHz-Teilspektrum von 11 identisch ist.

Beweisend für das Vorliegen des Si-H-Tautomeren sind insbesondere das Si-H-Quartett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und das IR-Spektrum (Film) mit der CO-Valenzschwingung bei 1625 cm^{-1} (ss) (gegenüber 1635 cm^{-1} für 2 [7] und der charakteristischen Si-H-Valenzschwingung bei 2150 cm^{-1} (s); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1560 cm^{-1} (ss).

Im UV-Spektrum (n-Heptan) ist das Absorptionsmaximum bei 225 nm dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Dienonsystems zuzuordnen, der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von 2 [7] wird bei 230 nm (ϵ 12.000) beobachtet.

Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande (in n-Heptan) erfährt bei der Zugabe von wenig Triethylamin bzw. Trifluoressigsäure eine überraschende bathochrome Verschiebung nach λ_{max} 246 nm bzw. λ_{max} 234 nm über deren Ursache noch keine Klarheit besteht.

Das Massenspektrum (Varian MAT CH 5, 70 eV) von 11 zeigt das für

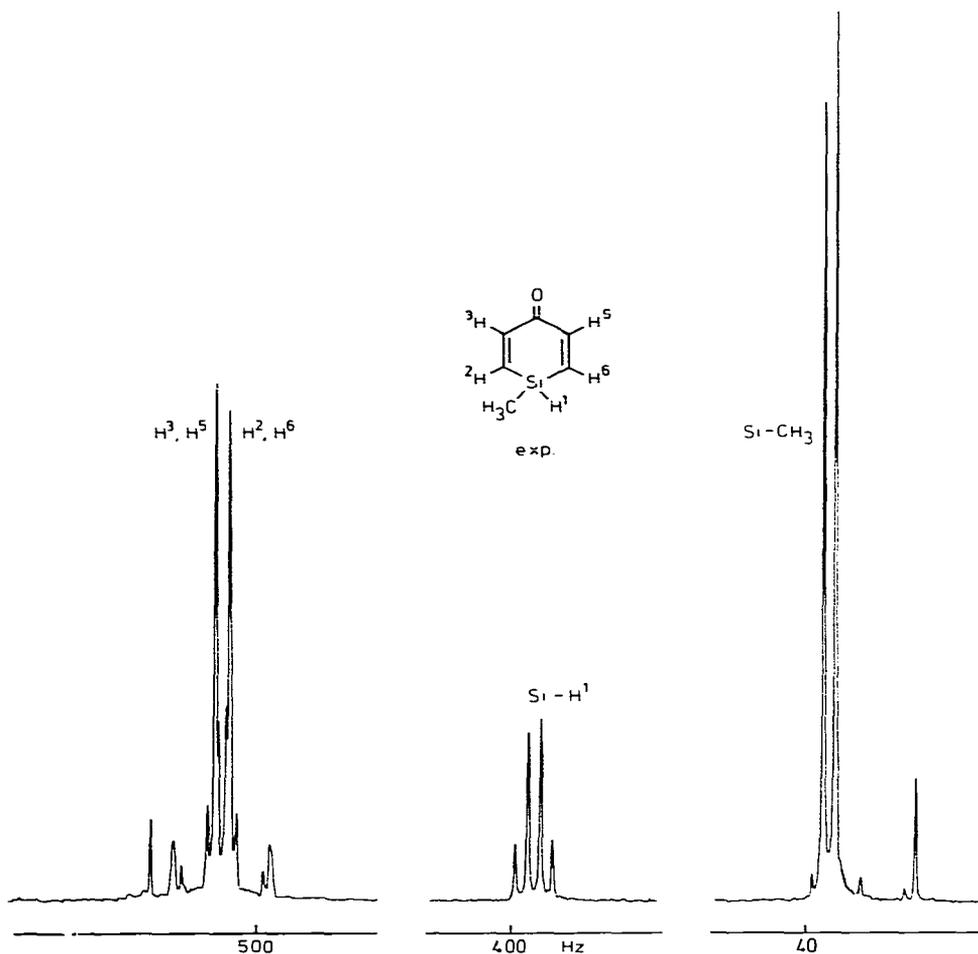


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz, CDCl_3) von 1H-1-Methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on.

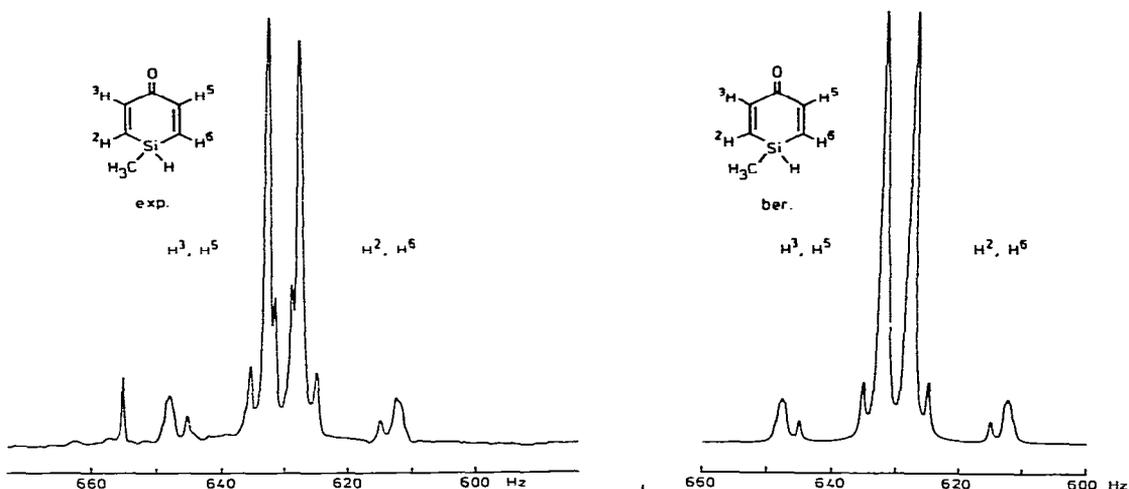
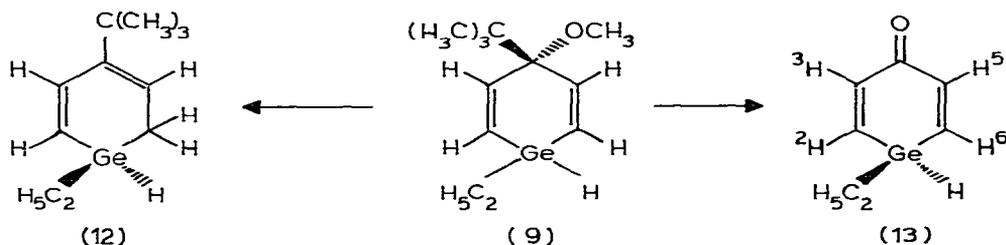


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektren (90 MHz, CDCl_3) der Vinylprotonen von 1H-1-Methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on, experimentell und nach LAOCOON-LAME berechnet (bei einer Linienbreite von 0.7 Hz werden die direkt an den Hauptbanden liegenden Signale im berechneten Spektrum nur noch als Schulter ausgedruckt).

cyclische Ketone charakteristische Zerfallschema: M^+ , m/e 124 (rel. Int. 25%); $[M - \text{CH}_3]^+$, 109 (5%); $[M - \text{CO}]^+$, 96 (100%); $[96 - \text{C}_2\text{H}_2]^+$, 70 (86%) $[70 - \text{CH}_3]^+$, 55 (58%). Base peak ist das durch CO-Abspaltung gebildete 1-Methyl-1H-1-silacyclopentadienyl-Radikalkation, das Bruchstück m/e 55 ist das 1H-1-Silacyclopropenyliumkation.

1-Ethyl-1H-4-t-butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (9) [5] verhält sich thermolytisch analog 8. Das Gemisch aus 1-Ethyl-1H-4-t-butyl-1-germacyclohexa-2,4-dien (12) und 1-Ethyl-1H-1-germacyclohexa-2,5-dien-4-on (13) wird im Verhältnis 24/76 gebildet, seine Auftrennung und die Reindarstellung von 12 und 13 gelingt ebenfalls durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 und anschließende Destillation:



Die spektroskopischen Daten von 12 (Tab. 1) und 13 (Tab. 2) beweisen deren Struktur; hiernach liegt 13 analog 11 in der Dienonform und nicht als das hierzu tautomere 4-Hydroxy-1-germabenzol vor.

Das hochaufgelöste 90 MHz-NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigt die Ringprotonen H^2 , H^3 , H^5 , H^6 als $\text{AA}'\text{BB}'$ -System, in Fig. 3 ist das nach LAME berechnete Teilspektrum dem experimentellen Spektrum gegenübergestellt. Das GeH-Proton

ist als Teil des komplexen $\text{A}^3\text{B}^2\text{X}$ -Systems ($\text{H}_3\text{CCH}_2\text{GeH}$) ein Multiplett.

Im IR-Spektrum (Film) ist die Lage der CO-Valenzschwingung bei 1635

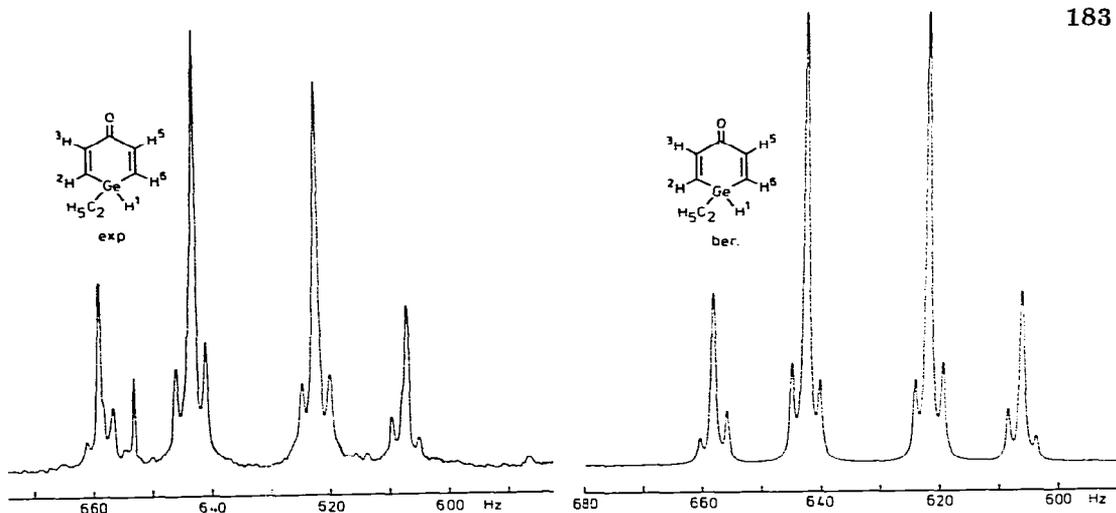


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektren (90 MHz, CDCl_3) der Vinylprotonen von 1H-1-Ethyl-1-germacyclohexa-2,5-dien-4-on, experimentell und nach LAOCOON-LAME berechnet.

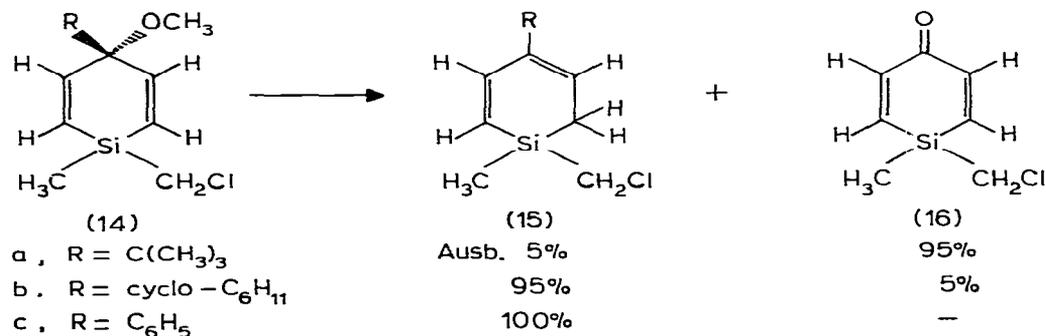
cm^{-1} in Übereinstimmung mit **11**, $\nu(\text{Ge-H})$ 2080 cm^{-1} (ss), $\nu(\text{C=C})$ 1580 cm^{-1} .

Im UV-Spektrum (n-Hexan) ist das $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsmaximum, λ_{max} 231 nm (ϵ 14.800) gegenüber **11** schwach bathochrom verschoben; **13** zeigt wie **11** bei der Zugabe von katalytischen Mengen Triethylamin bzw. Trifluoressigsäure bathochrome shifts nach 246 nm (ϵ 50.000) bzw. 249 nm (ϵ 10.600).

Das Massenspektrum von **13** (70 eV, ^{74}Ge) unterscheidet sich von dem des 1H-1-Methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-ons (**11**). Hier ist das durch Eliminierung von $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ entstehende 1H-1-Germacyclohexa-2,5-dien-4-on-Radikalkation basepeak, die Eliminierung von CO zum 1H-1-Germacyclopropenylumkation erfolgt erst im Germacyclobutadienon-Fragment m/e 129. $M^{+\cdot}$, m/e 184 (14%); $[M - \cdot\text{H}]^+$, 183 (11%); $[M - \cdot\text{CH}_3]^+$, 169 (18%); $[M - \cdot\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 155 (100%), $[155 - \text{C}_2\text{H}_2]^+$, 129 (41%); $[129 - \text{CO}]^+$, 101 (48%).

Die Thermolyse der 4-Methoxy-4-alkyl(aryl)-1-silacyclohexa-2,5-diene erlaubt auch deren Überführung in 4-Alkyl(aryl)-1-silacyclohexa-2,4-diene und 1-Silacyclohexa-2,5-dien-4-one, die auf dem Wege der reduzierenden Etherspaltung mit Natriumstaub in n-Pentan oder Natrium in flüssigem Ammoniak bzw. auf anderem Wege nicht zugänglich sind.

1-Chlormethyl-1-methyl-4-methoxy-4-phenyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (**14c**) zerfällt bei $600^\circ\text{C}/14$ Torr ausschliesslich unter Abspaltung von Formaldehyd zum 1-Chlormethyl-1-methyl-4-phenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**15c**), das bei $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr als schwach gelbes Öl in 54-proz. Ausbeute erhalten wird (Tab. 1):



Die 4-Cyclohexylverbindung **14b** zerfällt unter gleichen Thermolysebedingungen; die Bildung des 1-Chlormethyl-1-methyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-diens (**15b**) (schwach grünliches Öl, Ausb. 65%) wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem ABC-System der Ringprotonen H^2 , H^3 , H^5 und dem bei tiefem Feld liegenden CH_2Cl -Signal (2.79 (s) ppm) bestätigt (Tab. 1).

In **14b** wird neben der Eliminierung von Formaldehyd zu **15b** bereits zu etwa 5% die Cyclohexyl-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung des 1-Chlormethyl-1-methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-ons (**16**) gespalten, das sich durch Chromatographie an Kieselgel **60** von **15b** abtrennen lässt.

Das 4-*t*-Butyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (**14a**) schliesslich zerfällt bei $600^\circ\text{C}/12$ Torr fast ausschliesslich unter Eliminierung des *t*-Butylrestes, das 4-*t*-Butyl-1-methyl-1-chlormethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**15a**) wird nur noch in Spuren beobachtet. Das 1-Chlormethyl-1-methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on (**16**) kann auf diesem Wege präparativ dargestellt werden; nach der chromatographischen Abtrennung von Spuren **15a** liefert die Destillation bei $110\text{--}115^\circ\text{C}/12$ Torr **16** als schwachgrünliche Flüssigkeit in 28-proz. Ausbeute (Tab. 2).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ketons **16** ist ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -System, im 60 MHz-Spektrum (CDCl_3) sind nur die Hauptbanden eindeutig bestimmbar (Tab. 2).

Im Massenspektrum von **16** ist die Eliminierung von $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ zum Silabenzolradikalkation der base-peak (M^+ , m/e 172 (8.1%); $[\text{M} - \cdot\text{CH}_3]^+$, 157 (5.4%); $[\text{M} - \cdot\text{CH}_2\text{Cl}]^+$, 123 (100%); $[123 - \text{CO}]^+$, 95 (8%); im Gegensatz zu **11** und **13** erfolgt die CO-Eliminierung zum 1-Methylsilokation (m/e 95) mit nur geringer Häufigkeit.

Die Lage der CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 1660 cm^{-1} (ss) ($\nu(\text{C}=\text{C})$ 1570 cm^{-1}) bestätigt das Dienonsystem. Gegenüber dem 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on ($\nu(\text{CO})$ 1635 cm^{-1}) liegt die CO-Absorption aber, wohl bedingt durch den $-I$ -Effekt der CH_2Cl -Gruppe, bei deutlich höheren Wellenzahlen.

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Gerät PE-IR 33 und dem Beckman Acculab 1, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Varian T60, dem XL 100 und dem Bruker-Spektroskop (90 MHz) gemessen, die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren mit dem Bruker-Spektroskop (22.63 MHz). Einige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz) wurden mit dem Program "LAOCOON with magnetic equivalence" (LAME) von Haigh [10] am TR 440 (Telefunken) der Universität Regensburg gerechnet und geplottet.

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

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

Ausgangsmaterialien

Die 1,1-Dimethyl-4*R*-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-diene (**1a**, R = (CH₃)₃C; **1b**, R = cyclo-C₆H₁₁; **1c**, R = C₆H₅) und 1-Methyl-1*H*-4-*t*-butyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (**8**) wurden nach [3] dargestellt.

Die als Vergleichssubstanzen benötigten 1,1-Dimethyl-4*R*-1-silacyclohexa-2,4-diene (**3a**, R = (CH₃)₃C; **3b**, R = cyclo-C₆H₁₁; **3c**, R = C₆H₅) werden nach [3] bzw. [4] durch Etherspaltung der 1,1-Dimethyl-4*R*-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-diene erhalten.

Die Synthese von 1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (**4**) und 1-Ethyl-1*H*-4-*t*-butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (**9**) ist in [5] beschrieben.

Darstellung der 1-Methyl-1-chlormethyl-4*R*-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-diene (**14a**, R = (CH₃)₃C; **14b**, R = cyclo-C₆H₁₁; **14c**, R = C₆H₅)

19.2 g (50.0 mmol) 1,1-Di-*n*-butyl-4-*t*-butyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannan werden wie bei [3] beschrieben mit 100 mmol *n*-BuLi in das 1(*Z*), 4(*Z*)-1,5-Dilithium-3-*t*-butyl-3-methoxypenta-1,4-dien überführt und mit 8.5 g (52.0 mmol) Methylchlormethyl-dichlorsilan umgesetzt. Die destillative Aufarbeitung liefert bei 80–85°C (Badtemperatur)/10⁻² Torr 6.40 g (52%) **14a** als schwach grünliches Öl. Gef.: C, 58.78; H, 8.45. C₁₄H₂₁ClOSi (244.6) ber.: C, 58.93; H, 8.58%.

20.6 g (50.0 mmol) 1,1-Di-*n*-butyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannan werden wie bei **14a** beschrieben umgesetzt. Bei 120°C (Badtemperatur)/10⁻² Torr erhält man 9.00 g (66%) **14b** als schwach grünes Öl. Gef.: C, 62.43; H, 8.52. C₁₄H₂₃ClOSi (270.6) ber.: C, 62.13; H, 8.49%.

20.3 g (50.0 mmol) 1,1-Di-*n*-butyl-4-phenyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannan werden wie bei **14a** umgesetzt. Bei 110°C/10⁻² Torr erhält man 6.00 g (47%) **14c** als schwach grün gefärbtes Öl. Gef.: C, 63.35; H, 6.62. C₁₄H₁₇ClOSi (264.6) ber.: C, 63.54; H, 6.42%.

Thermolyse von 1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (**1a**) zu 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on (**2**) und 1,1-Dimethyl-4-*t*-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**3a**)

3.20 g (15.2 mmol) **1a** werden bei 600°C/0.2–0.4 Torr in der Blitzthermolyseapparatur nach Seybold thermolysiert. Hierzu wird die Probe in etwa 15 cm Entfernung von der Reaktionszone aus einem Schiffchen bei etwa 100–120°C innerhalb von etwa 2 h verdampft und mit einer Verweilzeit von 1–5 sec durch das etwa 5–7 cm lange Reaktionsrohr geführt.

Man erhält 1.90 g Kondensat, ein gelbes Öl, das zu 76% aus **2** und 24% aus **3a** besteht. Bei geringeren Verweilzeiten und Temperaturen wird z.T. noch unumgesetztes Edukt **1a** zurückerhalten.

Durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (30 cm Füllhöhe, Durchmesser 1.5 cm) kann mit Petrolether (50–70°C) als Eluens zunächst das Dien **3a** (400 mg), mit Petrolether/Ether (v/v 2/1) des Keton **2** (1.20 g) abgetrennt werden.

Durch Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur, Sdp. 90–100°C (Badtemperatur)/12 Torr werden 1.00 g **2** als gelbliches Öl erhalten, dessen

spektroskopische Daten (IR, $^1\text{H-NMR}$, Massen-Spektrum) mit den Literaturwerten [7,8] übereinstimmen.

2,4-Dinitrophenylhydrazon

Man schüttelt die perchlorsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung mit **2**; Umkristallisation aus Isopropanol, hellrote Kristalle, Schmp. $150\text{--}152^\circ\text{C}$. Gef.: C, 49.03; H, 4.46. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}$ (318.4) ber.: C, 49.04, H, 4.44%.

Das Dien **3a** wird durch Destillation im Kugelrohr (Sdp. $75\text{--}80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) ebenfalls rein erhalten, 340 mg farbloses Öl; die spektroskopischen Daten sind ebenfalls identisch mit einem nach [4] aus **1a** dargestellten Produkt.

Die Thermolyse von **1a** bei 600°C kann auch in einem mit Glaswendeln gefüllten, 15 cm langen Quarzrohr durchgeführt werden. Das Dien **1a** wird hierbei bei $15\text{--}20$ Torr, $120\text{--}150^\circ\text{C}$ verdampft und mit einem Stickstoffstrom durch das Thermolyserohr geführt. Die Ausbeuten an **2** und **3a** sind praktisch gleich.

Thermolyse der 1,1-Dimethyl-4R-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-diene (1b, R = cyclo-C₆H₁₁; 1c, R = C₆H₅)

950 mg (4.00 mmol) **1b** werden in der aufsteigenden Dampfphase in einem mit Glaswendeln gefüllten 15 cm langen Quarz-Reaktionsrohr bei 600°C thermolysiert. Die Probe wird auf $100\text{--}120^\circ\text{C}$ erhitzt und bei $14\text{--}16$ Torr mit einem Stickstoffstrom innerhalb von etwa 90 min durch das Rohr geführt.

Man erhält 915 mg rohes Thermolysat, das etwa 20% Keton **2** enthält; durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether ($50\text{--}70^\circ\text{C}$) lässt sich das Dien **3b** von **2** abtrennen. Die Destillation im Kugelrohr liefert bei $70\text{--}80^\circ\text{C}$ (Badtemp.)/ 10^{-2} Torr 580 mg (70%) reines **3b** als farblose Flüssigkeit.

1.10 g (4.60 mmol) **1c** werden wie bei **1b** beschrieben bei $600^\circ\text{C}/14\text{--}16$ Torr thermolysiert. Man erhält 770 mg rohes Thermolysat, das ausschliesslich aus dem 2,4-Dien **3c** besteht, und das sich durch Destillation im rotierenden Kugelrohr bei $80\text{--}90^\circ\text{C}$ (Badtemperatur)/ 10^{-2} Torr als schwach gelbes Öl rein erhalten lässt, Ausb. 710 mg (77%).

Thermolyse von 1,1-Dimethyl-4-t-butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (4) zu 1,1-Dimethyl-1-germacyclohexa-2,5-dien-4-on (5) und 1,1-Dimethyl-4-t-butyl-1-germacyclohexa-2,4-dien (6)

2.00 g (7.80 mmol) **4** werden in der Blitzthermolyseapparatur bei $600^\circ\text{C}/6 \times 10^{-4}$ Torr innerhalb von 90 min durchgesetzt. Man erhält 1.16 g rohes Thermolyseprodukt, die Destillation liefert bei $120\text{--}125^\circ\text{C}/25$ Torr 1.00 g einer schwach gelben Flüssigkeit, die sich nach der $^1\text{H-NMR}$ - und GC-Analyse zu 78% aus Keton **5** und 14% aus Dien **6** zusammensetzt.

Die Trennung von **5** und **6** gelingt wie bei **2/3a** durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 durch Elution von **6** mit Petrolether ($50\text{--}70^\circ\text{C}$) und von **5** mit Petrolether/Ether. Die Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur liefert bei $120\text{--}125^\circ\text{C}/26$ Torr 0.60 g (64%) Keton **5** als farblose Flüssigkeit.

Das Keton wird als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert; Darstellung mit einer perchlorsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung; Umkristallisation aus Isopropanol, hellrote Kristalle, Schmp. $158\text{--}159^\circ\text{C}$, Ausb. 69%. Gef. C, 42.48; H, 3.85. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{GeN}_4\text{O}_4$ (364.3) ber.: C, 42.82; H, 3.84%.

Das neben 5 erhaltene Dien 6 konnte wegen der geringen Menge nicht feingereinigt werden. Die spektroskopischen Daten sind aber identisch mit einem nach [5] dargestellten authentischen Produkt.

1,1-Dimethyl-4-t-butyl-1-germacyclohexa-2,4-dien (6)

1.10 g (4.30 mmol) 4 werden in 10 ml Petrolether (50–70°C) mit 390 mg (17.0 mmol) Natriumstaub 20 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit scheidet sich das Natriumsalz des 1,1-Dimethyl-4-t-butyl-1-germacyclohexadienyl-anions als grünlicher Niederschlag ab. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung erhält man 830 mg Rohprodukt, die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 40–45°C/10⁻² Torr 725 mg (75%) 6 als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 58.76; H, 8.95. C₁₁H₂₀Ge (224.9) ber.: C, 58.75; H, 8.97%.

Thermolyse von 1-Methyl-1H-4-t-butyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (8) zu 1-Methyl-1H-1-silacyclohexa-2,5-on-4 (11) und 1-Methyl-1H-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (10)

2.56 g (10.0 mmol) 8 [3] werden in der Blitzthermolyseapparatur bei 600°C thermolysiert. Hierzu wird mit einem modifizierten Einlasssystem die auf 100°C erhitzte Probe aus einem Schiffchen bei 10⁻³–10⁻⁴ Torr innerhalb von 2 h durch die Reaktionszone geführt. Man erhält 1.50 g schwach gelbliches, leicht bewegliches Reaktionsprodukt, das sich nach der GC-Analyse aus 70.4% 11 und 29.6% 10 zusammensetzt. Zur Trennung der beiden Produkte wird an Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Petrolether (50–70°C) wird zunächst 10, mit einem 1/1-Gemisch Petrolether (50–70°C)/Ether 1-Methyl-1H-1-silacyclohexadien-2,5-on-4 (11) eluiert, das durch Destillation im rotierenden Kugelrohr (80–90°C Luftbadtemp./14 Torr) als schwach gelbliches, stechend riechendes Öl erhalten wird. Ausb. 0.70 g (56%, bezogen auf eingesetztes 8). Gef.: C, 58.46; H, 6.25. C₆H₈OSi ber.: C, 58.01; H, 6.50%.

Das 1-Methyl-1H-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (10) wird nach der Destillation (70–80°C Luftbadtemp./14 Torr) als farblose Flüssigkeit erhalten, Ausb. 0.25 g (15%). Das Dien ist identisch mit einem Produkt, das durch Ether-spaltung von 8, analog der in [3] beschriebenen Methode, erhalten wurde.

1-Methyl-1H-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (10)

4.91 g (25 mmol) 8 werden in 50 ml abs. Petrolether (50–70°C) gelöst und mit 1.15 g (50 mmol) Natriumsand 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung wird zur Abtrennung von gebildetem 1-Methyl-1-methoxy-4-t-butyl-1-silacyclohexa-2,4-dien an Kieselgel 60 mit Petrolether (50–70°C) chromatographiert (siehe [3]). Die Destillation bei 90–105°C (Badtemp.)/14 Torr im rotierenden Kugelrohr liefert 1.65 g (40%) 10 als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 72.03; H, 11.01. C₁₀H₁₈Si (166.4) ber.: C, 72.19; H, 10.93%.

Thermolyse von 1-Ethyl-1H-4-t-butyl-4-methoxy-1-germacyclohexa-2,5-dien (9) zu 1-Ethyl-1H-1-germacyclohexa-2,4-dien-4-on (13) und 1-Ethyl-1H-4-t-butyl-1-germacyclohexa-2,4-dien (12)

2.25 g (8.80 mmol) 9 werden in der aufsteigenden Gasphase in einem mit Glaswendeln beschickten 10 cm langen Reaktionsrohr aus Quarz bei 600°C/

15–20 Torr im Verlauf von 3 h, wie bei der Umsetzung von **1b** beschrieben, thermolysiert. Das rotbraune, leicht bewegliche Rohprodukt (1.15 g) wird an Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Petrolether (50–70°C) wird das Dien **12**, mit einem 1/1-Gemisch Petrolether/Ether das Keton **13** eluiert. Durch Destillation in einer Mikroapparatur erhält man bei 107–112°C/15 Torr 0.61 g (39% bezogen auf **9**) **13** als gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit. Gef.: C, 47.34; H, 6.10. C₇H₁₀GeO (182.7) ber.: C, 46.01; H, 5.52%.

Das Dien **12** lässt sich ebenfalls durch Destillation (60–65°C/10⁻² Torr) reinigen, farblose Flüssigkeit, Ausb. 0.20 g (10%); das Dien ist identisch mit einem durch reduzierende Etherspaltung von **9** erhaltenen authentischen Produkt: 2.45 g (9.60 mmol) **9** werden mit der Spritze zur Lösung von 0.45 g (19.3 mmol) Natrium in flüssigem Ammoniak (–70°C) gegeben. Nach 5 min entfernt man das Kältebad und lässt das Ammoniak abdampfen. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Man erhält 1.90 g leicht gelbliches Rohprodukt, die Destillation in der Mikrodestille liefert bei 55–65°C (Badtemp.)/10⁻² Torr 0.89 g (38%) **12** als farblose Flüssigkeit. Gef.: C, 58.82; H, 9.01. C₁₁H₂₀Ge (224.9) ber.: C, 58.75; H, 8.97%.

Thermolyse von 1-Methyl-1-chlormethyl-4-phenyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (14c) zu 1-Methyl-1-chlormethyl-4-phenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (15c)

2.50 g (9.40 mmol) **14c** werden in einem Ölbad auf 160°C erwärmt und mit einem Stickstoffstrom bei 15–20 Torr im aufsteigenden Gasstrom durch das Reaktionsrohr (600°C) geführt.

Das in zwei nachgeschalteten Kühlfallen (flüssige Luft) kondensierte, violett gefärbte Reaktionsprodukt lässt sich destillativ reinigen, Sdp. 120°C/10⁻² Torr, schwach gelbes Öl. Gef.: C, 66.31; H, 6.85. C₁₃H₁₅ClSi (234.8) ber.: C, 66.49; H, 6.45%.

Thermolyse von 1-Methyl-1-chlormethyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (14b) zu 1-Methyl-1-chlormethyl-4-cyclohexyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (15b)

2.25 g (8.3 mmol) **14b** werden wie bei **14c** bei 600°C/15–20 Torr thermolysiert; man erhält 1.40 g olivgrünes Rohprodukt; zur Abtrennung von geringen Anteilen Keton **16** wird über Kieselgel 60 mit Petrolether chromatographiert, die anschließende Destillation liefert bei 110°C/10⁻² Torr 1.30 g (65%) **15b** als Farbloses Öl. Gef.: C, 65.64; H, 8.83, C₁₃H₂₁ClSi (240.9) ber.: C, 64.82; H, 8.81%.

Thermolyse von 1-Methyl-1-chlormethyl-4-t-butyl-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (14a) zu 1-Methyl-1-chlormethyl-1-silacyclohexa-2,5-dien-4-on (16)

1.50 g (6.1 mmol) **14a** werden wie bei **14c** beschrieben bei 600°C/15–20 Torr thermolysiert. Nach der Chromatographie des violetten Rohprodukts an Kieselgel 60 mit Petrolether (50–70°C) (Elution von **15a**) und Petrolether/Ether (v/v 1/1) (Elution von **16**) liefert die Destillation bei 110–115°C/12 Torr 290 mg (28%) reines Keton **16** als schwach grünliche Flüssigkeit. Gef.: C, 48.75; H, 5.50. C₇H₉ClOSi (172.7) ber.: C, 48.68; H, 5.26%.

Literatur

- 1 G. Seybold, *Angew. Chem.*, **89** (1977) 377.
- 2 Hersteller Fa. Otto Fritz GmbH (Normag^R), Feldstr. 1, D-6238 Hanau; apparative Änderungen, Diplomarbeit D. Rudnick, Universität Regensburg.
- 3 G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees und C. Soper, *J. Organometal. Chem.*, **173** (1979) 125; G. Märkl und P. Hofmeister, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 3419.
- 4 G. Märkl, C. Soper, P. Hofmeister und H. Baier, *J. Organometal. Chem.*, **174** (1979) 305.
- 5 G. Märkl und D. Rudnick, *J. Organometal. Chem.*, **181** (1979) 305.
- 6 G. Märkl und D. Rudnick, *J. Organometal. Chem.*, **187** (1980) 175.
- 7 R.A. Benkeser und E.W. Bennett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 5414; W.P. Weber und R. Laine, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 4169; A. Felix und W.P. Weber, *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 2323.
- 8 Th.J. Barton und D.S. Banasiak, *J. Organometal. Chem.*, **157** (1978) 255.
- 9 D. Seyferth, Th.F. Jula, D.C. Mueller, P. Mazerolles, G. Manuel und F. Thoumas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 657; siehe auch T.J. Barton, E.A. Kline und P.M. Garvey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3078.
- 10 C.W. Haigh, *Ann. Report on NMR-Spectroscopy*, Academic Press, London, 1971, Vol. 4, S. 311; LAME: C.W. Haigh, University College, Swansea.