

## SILAETHENE

### IV \*. GASPHASENPYROLYSE VON CYCLOPENTADIENYL-MONOSILACYCLOBUTANEN

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 1. Oktober 1979)

#### Summary

The gas phase pyrolysis ( $625^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-2}$  mbar) of cyclopentadiene, dicyclopentadiene and trimethylsilylcyclopentadiene as well as of the monosilacyclobutanes  $\text{Cp}(\text{R})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $t\text{-Bu}$ ,  $\text{Cl}$ ) is described. In order to investigate the reaction pathways the copyrolysis of  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  and disilanes [ $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{ClSiSiClMe}_2$ ,  $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiSi}(\text{Vi})\text{Me}$ ], respectively, with cyclopentadiene has been studied under the same conditions. The surprising formation of the aromatic systems benzene (main product) and toluene is interpreted on the basis of sequence of intramolecular reactions of the silaethene intermediate  $\text{Cp}(\text{R})\text{Si}=\text{CH}_2$  (valence isomerisation, elimination).

#### Zusammenfassung

Es wird die Gasphasenpyrolyse ( $625^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-2}$  mbar) des Cyclopentadiens, Dicyclopentadiens und des Trimethylsilylcyclopentadiens sowie der Monosilacyclobutane  $\text{Cp}(\text{R})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $t\text{-Bu}$ ,  $\text{Cl}$ ) beschrieben. Zur Klärung der Reaktionswege werden unter analogen Bedingungen Copyrolysen von  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  bzw. Disilanen ( $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ ,  $\text{Me}_2\text{ClSiSiClMe}_2$ ,  $\text{Me}(\text{Vi})\text{SiSi}(\text{Vi})\text{Me}$ ) mit Cyclopentadien durchgeführt. Die überraschende Bildung der aromatischen Systeme Benzol (Hauptprodukt) und Toluol wird durch intramolekulare Folgereaktionen der Silaethen-Zwischenstufe  $\text{Cp}(\text{R})\text{Si}=\text{CH}_2$  (Valenzisomerisierung, Eliminierung) gedeutet.

---

\* Mitteilung III s. Lit. 1.

## Einleitung

Wie in Mitteilung II dieser Reihe berichtet [2], ist die Pyrolyse von Cyclopentadienylmonosilacyclobutanen nicht zur Darstellung entsprechender 1,3-Disilacyclobutanderivate geeignet. Die Kopf/Schwanz-Verknüpfung der Silaethen-Zwischenstufe wird offensichtlich von einer anderen Folgereaktion unterlaufen, der gegenüber auch die Kopf/Kopf-Kombination keine Chance hat, wie das Fehlen von Propen im Produktgemisch anzeigt. Da dieses Ergebnis praktisch unabhängig von der Gasdichte im Pyrolyseraum ist, muss es sich um eine intramolekulare Folgereaktion des Cyclopentadienylsilaethens handeln.

Um Fehlinterpretationen des komplexen Reaktionsgeschehens soweit wie möglich auszuhalten, wird in einer Reihe von Vorversuchen das Pyrolyseverhalten von monomerem und dimerem Cyclopentadien, von Trimethylsilylcyclopentadien und von verschiedenen Siliciumverbindungen in Gegenwart von Cyclopentadien untersucht.

### 1. Pyrolyseverhalten von Cyclopentadien, Dicyclopentadien und Trimethylsilylcyclopentadien

Die Pyrolyse von Cyclopentadien und Dicyclopentadien im Hochvakuum bei 625°C führt zu Produktgemischen, die neben kleinen Mengen Ethen und Spuren Propen praktisch ausschliesslich das monomere Cyclopentadien enthalten. Dies wird durch Vergleich mit einer authentischen Probe durch Tieftemperatur-IR-Messung und NMR-Untersuchung bei Raumtemperatur bewiesen. Durch Erhöhung der Verweilzeit und/oder der Pyrolysetemperatur steigt der Anteil an Pyrolyseprodukten (hauptsächlich Ethen und Propen) an.

Die Pyrolyse von Trimethylsilylcyclopentadien erweist sich unter gleichen Bedingungen (625°C, HV) als wesentlich komplizierter. Als Hauptprodukte werden  $H_2$ ,  $SiMe_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $Si_2Me_6$ ,  $Me_3SiH$  und  $C_5H_6$  nachgewiesen. Diese Produktpalette erinnert an die Zusammensetzung der leichtflüchtigen Fraktionen aus der von Fritz und Grobe [3] beschriebenen Pyrolyse des Tetramethylsilans; allerdings ist der Benzolanteil wesentlich grösser als im Pyrolysegemisch des  $SiMe_4$ .

Aus dem Vergleich der IR-Spektren von  $Me_3SiCp$  bei Raumtemperatur und bei  $-193^\circ C$  mit dem Tieftemperaturspektrum des Pyrolysekondensats (Fig. 1) ergeben sich folgende Fakten: (a) Die Ausgangsverbindung liegt in Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum im Pyrolyseprodukt nicht mehr vor, (b) das Gemisch enthält in beträchtlichen Mengen ungesättigte Verbindungen, wie die Banden oberhalb  $3000\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(=CH)$ ] und bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(C=C)$ ] erkennen lassen, und (c) die starke SiH-Bande bei  $2120\text{ cm}^{-1}$  zeigt die Bildung SiH-haltiger Pyrolyseprodukte an.

Von besonderer Bedeutung für die weitere Untersuchung ist die Frage nach dem Bildungsweg für Benzol. Hier sind vor allem zwei Alternativen in Betracht zu ziehen; beide setzen die Beteiligung von Silicium-haltigen Fragmenten voraus, da aus Cyclopentadien allein unter vergleichbaren Bedingungen kein Benzol entsteht.

Der erste Mechanismus geht von Silaethen als reaktiver Zwischenstufe aus und postuliert eine Diels-Alder-Reaktion mit anschliessender Isomerisierung,

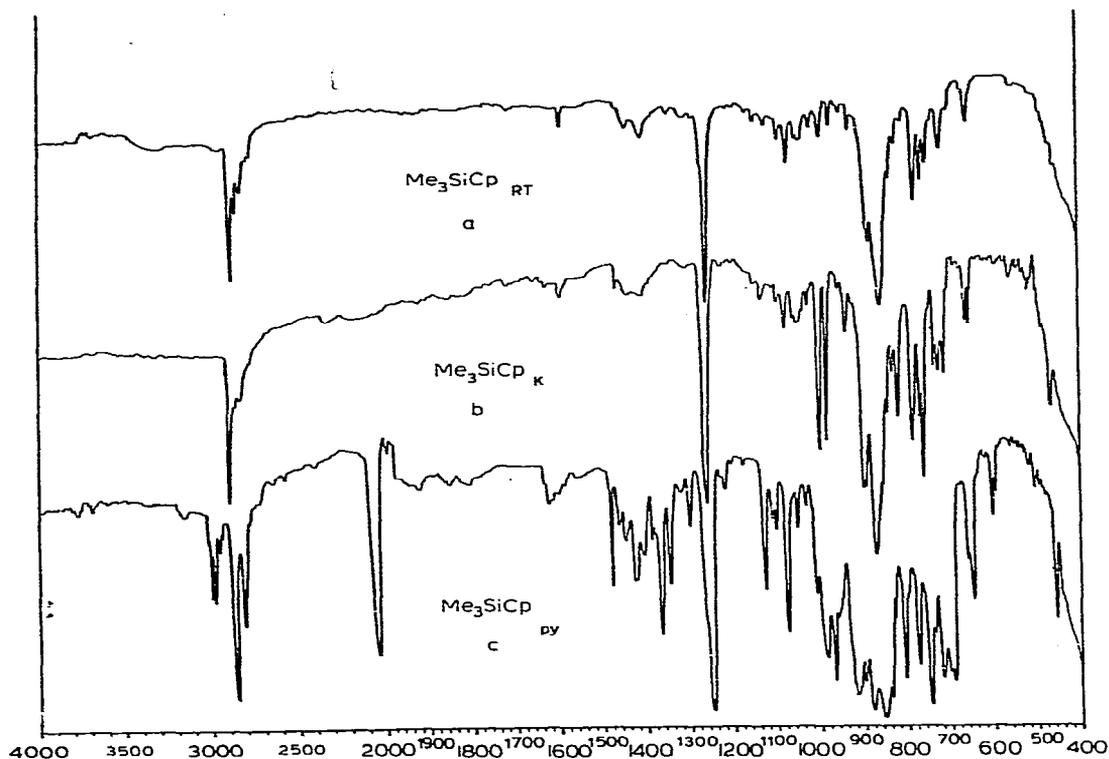
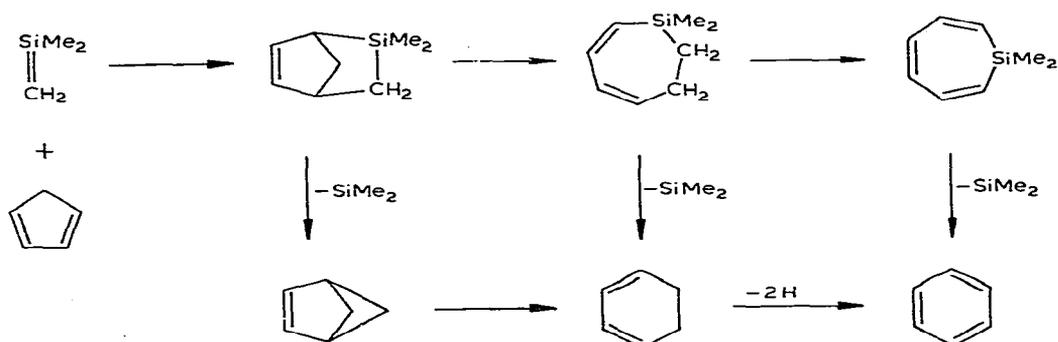


Fig. 1. IR-Spektren des  $\text{Me}_3\text{SiCp}$  bei Raumtemperatur (a) bzw. bei  $-193^\circ\text{C}$  (b) und des aus ihm gewonnenen Pyrolysekondensats ( $-193^\circ\text{C}$ ) (c).

### Dehydrierung und Silylen-Eliminierung entsprechend Reaktionsschema 1.

#### SCHEMA 1

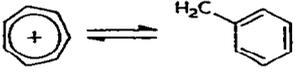


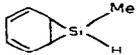
Das bei der Reaktion eliminierte Silylen  $\text{Me}_2\text{Si}$ : kann durch verschiedene Radikale, z.B.  $\text{H}^\cdot$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ , evtl. aber auch durch  $\text{C}_5\text{H}_5^\cdot$  oder  $\text{C}_5\text{H}_6$  abgefangen werden. In einer solchen Abfangreaktion besteht die zweite Möglichkeit zur Bildung des Benzols. In Schema 2 sind zwei Wege formuliert, der erste ausgehend vom  $\text{C}_5\text{H}_5^\cdot$ -Radikal, der zweite mit  $\text{C}_5\text{H}_6$  als Reaktionspartner. Bei



TABELLE 1

MASSENSPEKTROMETRISCHE FRAGMENTIERUNG VON  $\text{Me}_3\text{SiCp}$ : VERSUCHSWEISE ZUORDNUNG DER WICHTIGSTEN IONEN

Summenformel	$m/e$	(Sinnvolle Molekülstruktur) <sup>a</sup>	rel. Intensität (%)
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Si}$	138	$M$ oder $M''$	7.90
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Si}$	126	$M^{\text{IV}}$	1.59
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Si}$	124	$M^{\text{V}}, (M, M'' - \text{CH}_2)$	4.56
$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Si}$	123	$(M, M'' - \text{Me})$	27.52
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Si}$	122	$M'$	1.62
$\text{C}_6\text{H}_9\text{Si}$	109	$(M''' + \text{H}); (M^{\text{V}} - \text{Me})$	1.53
$\text{C}_6\text{H}_8\text{Si}$	108	$(M - 2 \text{ Me}); M'''$	1.23
$\text{C}_6\text{H}_7\text{Si}$	107	$M' - \text{Me}$	2.74
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$	105	$A - 2 \text{ H}; B - 2 \text{ H}$	1.27
$\text{C}_5\text{H}_9\text{Si}$	97	$[(M'' - \text{Me})\text{-CHCH}]$	3.18
$\text{C}_7\text{H}_{11}$	95	$(M - \text{SiMe}); [(M'' - \text{Me}) - \text{CH}_2\text{CH}_2]$	15.99
$\text{C}_7\text{H}_{10}$	94	$(M' - \text{Si})$	1.10
$\text{C}_7\text{H}_9$	93	$(M''' - \text{Me}); (M - 3 \text{ Me}); (M' - \text{SiH})$	6.40
$\text{C}_7\text{H}_7$	91		0.87
$\text{C}_6\text{H}_{11}$	83	$(M^{\text{IV}} - \text{SiMe})$	5.56
$\text{C}_6\text{H}_9$	81	$(M^{\text{V}} - \text{SiMe})$	2.80
$\text{C}_6\text{H}_7$	79	$(M' - \text{SiMe})$	1.54
$\text{C}_6\text{H}_5$	77	$\text{C}_6\text{H}_5$	3.08
$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$	73	$\text{Me}_3\text{Si}$	100
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Si}$	69	$\text{H}_2\text{CSiVi}$	5.61
$\text{C}_5\text{H}_6$	66	$(M^{\text{V}} - \text{Me}_2\text{Si}); \text{C}_5\text{H}_6$	2.37
$\text{C}_5\text{H}_5$	65	$(M''' - \text{MeSi}); \text{C}_5\text{H}_5$	12.22

<sup>a</sup> Abkürzungen:  $M = \text{Me}_3\text{SiCp}$ ;  $M' =$   oder ;  $M'' = \text{Me}_2\text{Si}$  ;  $M''' = \text{MeSi}$  ;

$M^{\text{IV}} = \text{Me}_2\text{Si}$  ;  $M^{\text{V}} =$   oder ;  $A =$  ;  $B =$  

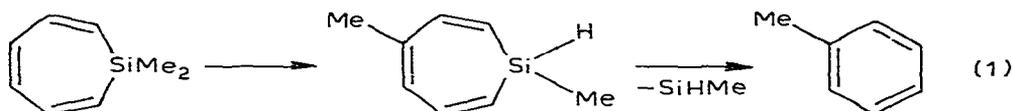
Mengen Benzol (2.5%),  $\text{C}_5\text{H}_6^+$  (15%) und  $\text{C}_5\text{H}_5^+$  (7.4%) vor. Da dem Massenspektrum des  $\text{Me}_3\text{SiCp}$  Hinweise auf Fragmente von Verbindungen zu entnehmen sind, die in beiden diskutierten Bildungswegen für Benzol vorkommen, ist eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten nur auf der Basis weiterer unabhängiger Experimente zu fällen. Dafür erscheinen vor allem solche Untersuchungen geeignet, bei denen in Gegenwart von Cyclopentadien ein Silaethen  $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  bzw. Silylen  $\text{R}_2\text{Si}$ : erzeugt wird. Über Ergebnisse solcher Untersuchungen wird in den beiden folgenden Abschnitten berichtet.

## 2. Copyrolyse von $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und Cyclopentadien

Eine Mischung aus 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan und Cyclopentadien wird bei  $625^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar einer Gasphasenpyrolyse unterworfen.  $\text{C}_5\text{H}_6$  wird dabei im Überschuss eingesetzt, um das gebildete Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  möglichst quantitativ abzufangen. Die Fraktionierung des Pyrolysegemisches durch Kon-

densation im Vakuum und die nachfolgende NMR-Untersuchung der Fraktionen führen zu folgendem Ergebnis: (a) Die gebildete Ethenmenge entspricht einer praktisch quantitativen Zersetzung von  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  zu  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ , (b) das übliche Folgeprodukt des Silaethens, Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan, ist im Produktgemisch nicht enthalten; stattdessen wird eine der Molmenge Ethen angenähert entsprechende Menge Benzol nachgewiesen, und (c) als weitere in sehr geringer Menge anfallende Produkte lassen sich die Verbindungen  $\text{SiMe}_4$ ,  $\text{Me}_3\text{SiH}$  und Toluol identifizieren.

Dieses Ergebnis ist nur so zu interpretieren, dass aus dem Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  mit Cyclopentadien in einer sehr glatten und eindeutig verlaufenden Reaktion Benzol gebildet wird. Der im vorstehenden Abschnitt formulierte Bildungsweg wird damit in vollem Umfang bestätigt, so dass diese Untersuchung als indirekter Beweis für das Auftreten von Silaethenen bei der Pyrolyse des  $\text{Me}_3\text{SiCp}$  gewertet werden kann. Die hier nachgewiesene Toluolbildung lässt sich aus einer Umlagerung gemäss Gl. 1 deuten. Eine unter gleichen Bedingungen durchgeführte Pyrolyse von Cycloheptatrien führt quantitativ zur Bildung von Toluol.



Als wichtiges zusätzliches Ergebnis dieser Copyrolyse ist festzuhalten, dass  $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  im Gegensatz zu Ethen ein sehr reaktives Dienophil gegenüber Cyclopentadien zu sein scheint. Die Annahme gleicher reaktiver Zwischenstufen bei der Pyrolyse von  $\text{Me}_3\text{SiCp}$  und der Copyrolyse von  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  mit  $\text{C}_5\text{H}_6$  folgt auch aus dem Vergleich der Tieftemperatur-IR-Spektren beider Pyrolysekondensate. Besonders charakteristisch sind die Absorptionen oberhalb  $3000\text{ cm}^{-1}$  und die scharfe Bande bei  $1480\text{ cm}^{-1}$ , die beim Erwärmen verschwindet.

### 3. Copyrolyse von Disilanen und Cyclopentadien

Nach Informationen aus der Literatur [5,6] sind Disilane  $\text{R}_3\text{SiSiR}_3$  gute Silylen-Vorstufen, da sie thermisch gemäss Gl. 2 zerfallen. Als Nebenreaktion wird im Fall des Hexamethyldisilans die Bildung von Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan nachgewiesen [7,8].



Sie wurden daher zur Überprüfung des zweiten hypothetischen Bildungsweges für Benzol bei der Pyrolyse des Trimethylsilylcyclopentadiens herangezogen. Nach Angaben von Gaspar [9] bildet Hexamethyldisilan bei  $625^\circ\text{C}$  das Diradikal  $\text{Me}_2\text{Si}\cdot$ , das sich nach Gl. 3 mit Cyclopentadien unter Ringerweiterung zu 1-Silacyclohexa-2,4-dien und 1-Silacyclohexa-2,5-dien umsetzt.

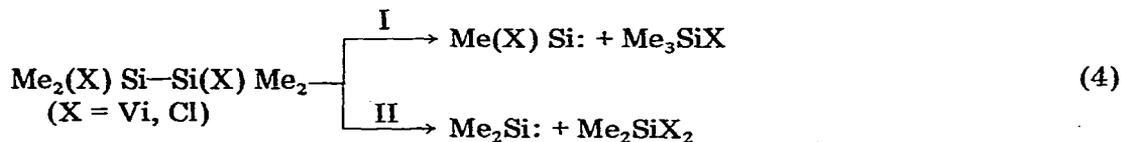


Von uns durchgeführte Pyrolysen des  $\text{Si}_2\text{Me}_6$  bei  $625^\circ\text{C}$  ohne Zusatz von Cy-

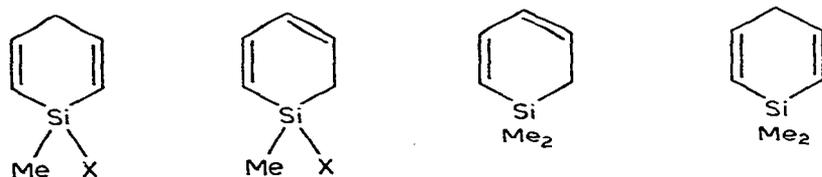
clopentadien bestätigen im wesentlichen die Thermolyse nach Gl. 2. Ausserdem entsteht in geringen Mengen  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$  als Umlagerungsprodukt [10]. Von besonderem Interesse ist im Zusammenhang mit der Benzolbildung der Nachweis geringer Mengen Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan, das als Vorstufe  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  wahrscheinlich macht.

Die bei der Pyrolyse des  $\text{Me}_3\text{SiCp}$  gefundenen Benzolanteile können also auf Nebenreaktionen unter Bildung von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  zurückgeführt werden. Die Copyrolyse von  $\text{Si}_2\text{Me}_6$  und Cyclopentadien liefert unter den gleichen Reaktionsbedingungen neben den in der Literatur angegebenen isomeren Silacyclohexadienen die Verbindungen  $\text{Me}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ , Benzol und  $\text{SiMe}_4$ , nicht jedoch das 1,3-Disilacyclobutan. Ein Teil des Benzols ist daher der Folgereaktion zwischen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_6$  zuzuschreiben. Die Menge Benzol ist jedoch deutlich grösser als der Anteil des  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2$  im Fall der Pyrolyse von  $\text{Si}_2\text{Me}_6$ , so dass in untergeordnetem Massstab Benzol auch durch Thermolyse der Silacyclohexadiene entstehen dürfte. Die zitierte Literatur [9] enthält interessanterweise keine Angaben über das Auftreten von Benzol im Produktgemisch.

Entsprechende Copyrolyseversuche mit Gemischen aus Cyclopentadien und  $\text{Me}_2(\text{Vi})\text{SiSi}(\text{Vi})\text{Me}_2$  bzw.  $\text{Me}_2\text{ClSiSiClMe}_2$  bei  $650^\circ\text{C}$  fügen sich bis auf Unterschiede, die durch die verschiedenen Substituenten bedingt sind, in das oben angegebene Bild ein. Die Produktpalette wird grösser, weil sich für die Silylenbildung zwei Varianten ergeben, die in Gl. 4 wiedergegeben sind.



Als Hauptprodukte der Silylen-Einschiebung werden also vier Silacyclohexadiene erwartet:



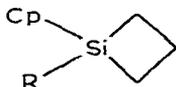
Selbstverständlich ergeben sich als Funktion des Substituenten X Unterschiede. Während für  $\text{X} = \text{Vi}$  die Bildung der Silylene  $\text{Me}_2\text{Si:}$  und  $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si:}$  etwa gleich wahrscheinlich ist, führt die Thermolyse von  $\text{Me}_2\text{ClSiSiClMe}_2$  bevorzugt zur Bildung von  $\text{Me}(\text{Cl})\text{Si:}$ . Dieser Trend setzt sich mit zunehmender Chlorsubstitution fort, wie eine 1977 publizierte Arbeit von Barton und Banasiak [4] zeigt. Sie beobachten bei der Copyrolyse von  $\text{MeCl}_2\text{SiSiCl}_2\text{Me}$  mit  $\text{C}_5\text{H}_6$  im Stickstoffstrom bei  $600^\circ\text{C}$  praktisch ausschliesslich die Bildung und Einschiebung des Silylens  $(\text{Me})\text{ClSi:}$ . Auch in dieser Arbeit werden keine Angaben über die Bildung von Benzol gemacht.

Durch die vorstehend beschriebenen Copyrolyseversuche ist nachgewiesen, dass als bevorzugter Bildungsweg für das bei der Pyrolyse von  $\text{Me}_3\text{SiCp}$  beobachtete Benzol die Diels—Alder-Reaktion zwischen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  und Cyclo-

pentadien anzusehen ist. Kleine Mengen des energiearmen Aromaten werden offensichtlich aber auch bei der Thermolyse der durch Silylen-Einschiebung in Cyclopentadien gebildeten Silacyclohexadiene gebildet. Die diskutierten Reaktionswege sind in Anlehnung an Mechanismen der Kohlenstoffchemie formuliert und als Arbeitshypothesen anzusehen. Trotz der bestehenden Informationslücken dürften die erzielten Ergebnisse eine brauchbare Grundlage für die Deutung der nachfolgend beschriebenen Pyrolysen von Cyclopentadienylsilacyclobutanen abgeben.

#### 4. Pyrolyse von Cyclopentadienylsilacyclobutanen

Für diese Untersuchungen wurde eine Reihe von Silacyclobutanen des Typs



mit verschiedenen Substituenten R eingesetzt, um die in den Vorversuchen hypothetisch formulierten Zwischenstufen nach Möglichkeit näher charakterisieren zu können. Besonders eingehend wurden die Derivate mit R = Me, t-Bu und Cl studiert. Das experimentelle Programm umfasst dabei folgende Einzeluntersuchungen: (a) Pyrolyse des Silacyclobutans in der Gasphase bei 625°C / 10<sup>-2</sup> mbar und Untersuchung des Pyrolysekondensats durch Tieftemperatur-IR- und Massenspektrometrie. (b) NMR-spektrometrische Kontrolle eines unter gleichen Bedingungen erzeugten Pyrolyseproduktes, gegebenenfalls nach Zerlegung in Fraktionen, (c) Massenspektrometrischer Abbau der Ausgangsverbindung durch Elektronenstossionisation.

##### 4.1. 1-Methyl-1-cyclopentadienyl-1-silacyclobutan

Die Pyrolyse dieser Verbindung führt zu einem intensiv gelb gefärbten Reaktionsgemisch, das sich in Kontakt mit Luftsauerstoff nach grün verfärbt. Die Ausgangsverbindung ist im Gemisch NMR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen, so dass von einer vollständigen Thermolyse auszugehen ist. Der Vergleich der Tieftemperatur-IR-Spektren (-193°C) von Cp(Me)SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und des aus ihm erzeugten Pyrolysekondensats (Fig. 2) liefert folgende Informationen:

1. Das Pyrolysegemisch enthält weder die Ausgangsverbindung noch die Folgeprodukte Cyclopentadien, Benzol oder Toluol. Das Spektrum ist gegenüber dem des eingesetzten Silacyclobutans in praktisch allen Bereichen grundlegend verändert. Besonderes Interesse beanspruchen die Banden oberhalb 3000 cm<sup>-1</sup> und bei 1480 cm<sup>-1</sup>, die den Absorptionen des Pyrolysekondensats aus Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> entsprechen und eine gemeinsame Zwischenstufe bestätigen.

2. Das Fehlen der SiH-Bande ist als Hinweis auf eine sehr eindeutig verlaufende Reaktion zu werten; dafür spricht auch das insgesamt sehr einfache Schwingungsspektrum, das grosse Ähnlichkeit mit denen von 1,3,5-Cycloheptatrien oder Norbornadien besitzt. Tab. 2 gibt die Lage der Banden und eine versuchsweise Zuordnung wieder.

3. Das nach Erwärmung der Probe auf Raumtemperatur in der gleichen Zelle

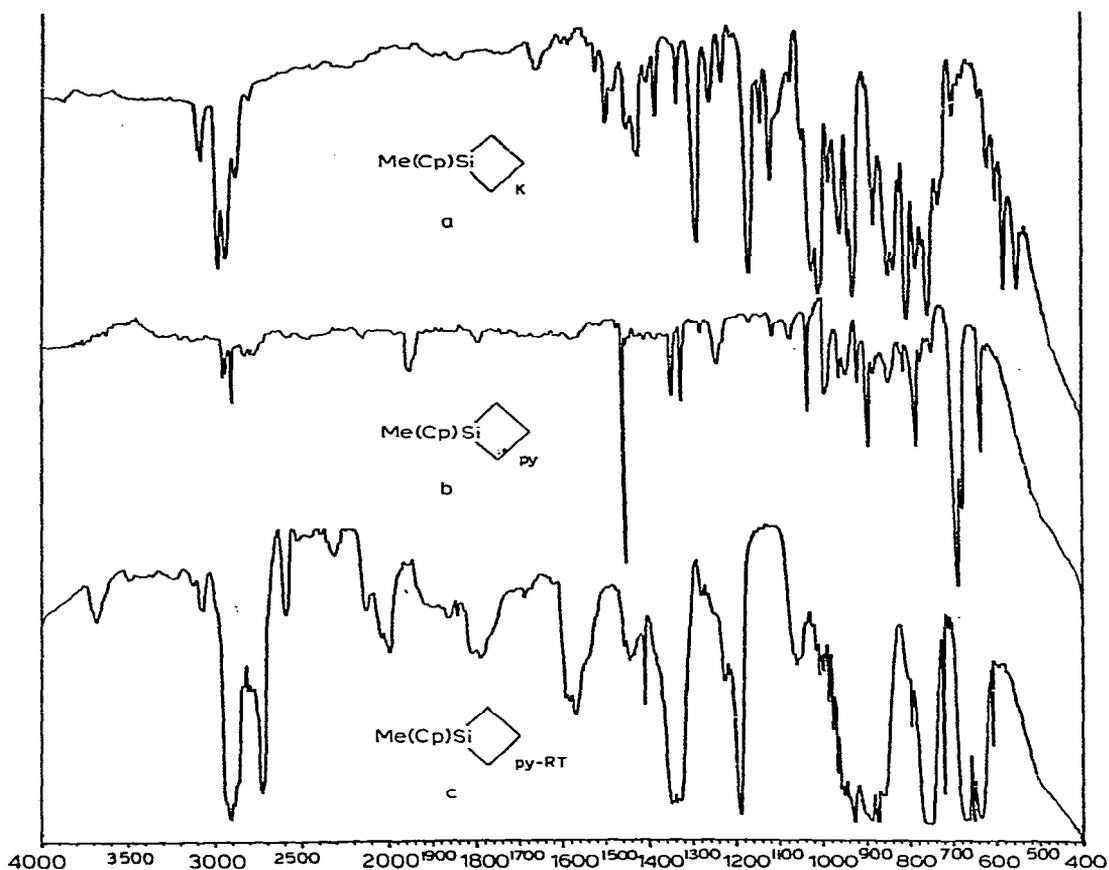


Fig. 2. IR-Spektren von  $\text{Me}(\text{Cp})\text{Si}(\text{CH}_2)_3$  bei  $-193^\circ\text{C}$  (a), des Pyrolysekondensats bei  $-193^\circ\text{C}$  (b) bzw. bei  $20^\circ\text{C}$  (c).

registrierte Gasspektrum (Fig. 2) zeigt deutlich mehr und breitere Absorptionen, die zum Vergleich mit in die Tab. 2 aufgenommen wurden. Charakteristische Frequenzen ermöglichen die Identifizierung der Produkte Ethen, Benzol, Cyclopentadien und Methan.

Die massenspektrometrische Untersuchung eines unter gleichen Bedingungen erzeugten Pyrolysekondensats bestätigt diese Ergebnisse durch den Nachweis von Cyclopentadien, Allen, Ethen, Benzol und Toluol. Über die Anteile der Komponenten am Pyrolysegemisch gibt eine in präparativem Massstab durchgeführte Pyrolyse mit anschließender Fraktionierung des Kondensats Auskunft. In der am leichtesten flüchtigen Fraktion liegen zur Hauptsache Methan und Ethen vor, wobei die Ethenmenge in etwa der für eine quantitative Thermolyse des Silacyclobutanringes erwarteten entspricht. Die  $-126^\circ\text{C}$ -Fraktion enthält nach Aussage von NMR- und Massenspektrum als Hauptbestandteil Cyclopentadien neben Spuren Benzol und einer SiMe-haltigen Komponente. Auch in der  $-95^\circ\text{C}$ -Fraktion ist  $\text{C}_5\text{H}_6$  noch der überwiegende Bestandteil, während die  $-78^\circ\text{C}$ -Fraktion zu fast 70% aus Benzol besteht. Die restlichen 30% verteilen sich auf Cyclopentadien, Toluol und eine gelbe Substanz, die sich auch beim

TABELLE 2

LAGE, INTENSITÄT <sup>a</sup> UND VERSUCHSWEISE ZUORDNUNG DER IR-ABSORPTIONEN (cm<sup>-1</sup>) DES PYROLYSEPRODUKTS VON (Cp) SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

-193°C	20°C	Zuordnung
3082 w	3240 bis	
3029 m	2740 vs	ν(CH)
2930 w		
	2266 bis 2130 s	
	1853 bis 1833 m	
	1615 w	
1478 vs	1479 w	ν(C=C)
	1446 w	ν(C-C)
	1383 s	
1359 m, 1338 m, 1248 m	1253 m	δ(CH <sub>3</sub> )
	1218 vs	
1035 m	1080 m	ν(Ring)
892 m	980 bis 892 vs	ρ, γ(CH <sub>2</sub> )
777 m	746 vs	ν, δ(Ring)
	729 m	δ(CH <sub>3</sub> )
683 vs, 678 s, 621 m	680 bis 640 vs	ν <sub>3</sub> (SiC)

<sup>a</sup> Intensitäten: s = stark, vs = sehr stark, m = mittelstark, w = schwach.

Erwärmen auf Raumtemperatur unter Luftausschluss nicht zersetzt.

Berücksichtigt man die Mengen der einzelnen Fraktionen, so ist Benzol mit ca. 60% neben Ethen (>90%) das wichtigste Pyrolyseprodukt. Seine Bildung ist deshalb nur durch Folgereaktionen der Silaethen-Zwischenstufe Cp(Me)Si=CH<sub>2</sub> zu erklären. Da die bei der Pyrolyse in geringer Menge (ca. 10%) gebildete gelbe Verbindung Aufschluss über den Bildungsmechanismus für Benzol versprach, wurde sehr viel Mühe in ihre Abtrennung und eindeutige Charakterisierung investiert. Trotz sehr sorgfältiger Fraktionierung unter Verwendung von Kühlbädern bei -65, -78, -95 und -112°C gelang nur eine Anreicherung der Komponente. Für die erforderliche weitere Untersuchung mit dem Ziel der Isolierung dieser Verbindung seien hier folgende Befunde festgehalten:

(a) Der gelben Verbindung sind im Protonenresonanzspektrum Signalgruppen im Bereich von Olefinprotonen bei δ 6.36 und 5.60 ppm, ein Quintett bei δ 2.23 ppm und SiMe-Resonanzen (δ 0.55) zuzuordnen. Das Muster besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit den Spektren von Cyclopentadien bzw. Cycloheptatrien.

(b) Die massenspektrometrische Untersuchung der gelben Fraktion ergibt neben Peaks geringer Intensität bei m/e 122, 108 und 107 Ionenpeaks grosser relativer Häufigkeit für Toluol, Benzol und Cyclopentadien, obwohl nach Aussage des NMR-Spektrums weder Toluol noch Cyclopentadien in der Probe enthalten sind. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, dass Toluol und Cyclopentadien durch Fragmentierung aus der gelben Verbindung entstehen und dass ihr evtl. die Masse 122 zuzuordnen ist.

(c) Eine C,H-Analyse der Fraktion liefert die Werte C 73.4% und H 7.8%. Setzt man für die Differenz zu 100% Silicium ein, so resultiert die Summenformel SiC<sub>9</sub>H<sub>11</sub>, die sich unter Berücksichtigung der Verunreinigung (im wesentlichen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) in guter Übereinstimmung mit der für die Masse 122 berechneten Formel SiC<sub>7</sub>H<sub>10</sub> befindet.

(d) Versuche, die gelbe Substanz aus der NMR-Lösung in Toluol- $d_8$  gaschromatographisch abzutrennen und massenspektrometrisch zu erfassen, bestätigen die Massenzahlen 122 und 107. Zusätzlich werden die  $m/e$ -Werte 117, 119 und 121 registriert.

Weitere Informationen über die pyrolytische Bildung von Benzol und Toluol aus  $\text{Me}(\text{Cp})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  ergeben sich aus dem Massenspektrum der Ausgangsverbindung. Neben der "normalen Fragmentierung" [11] unter Abspaltung von Ethen, Me und Cp, wird in geringem Umfang ein Abbau beobachtet, der von der Massenzahl  $m/e$  122 ausgeht und die Bildung von Benzol plausibel macht. Im Abbauschema der Fig. 3 wird versucht, diese Fragmentierung formelmässig zu erfassen..

In der ersten Formelreihe ist angedeutet, in welcher Weise aus der Silaethenstufe durch Valenzisomerisierung (intramolekulare Diels-Alder- oder Si=C-Einschiebungsreaktion) Silacycloheptatrien oder Silanorcaradien gebildet werden kann. Aus den valenzisomeren Produkten entstehen durch Eliminierung von  $\text{Si}(\text{H})\text{Me}$ ,  $\text{SiMe}$  oder  $\text{SiH}$  hauptsächlich Benzol und in geringerem Umfang Toluol und Cyclopentadien.

Die Formulierung der Fragmentierung in Fig. 3 wird durch die massenspektrometrische Untersuchung weiterer Cyclopentadienylsilacyclobutane gestützt.

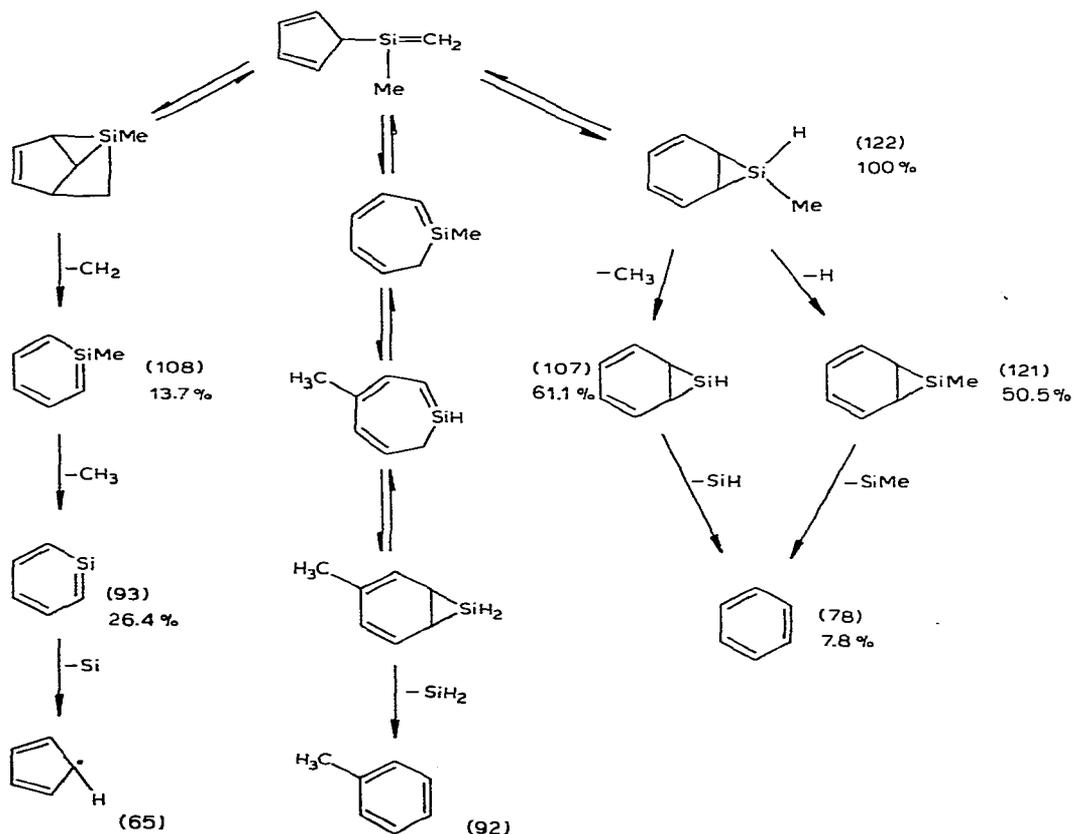


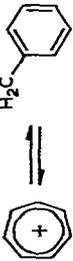
Fig. 3. Mögliche Fragmentierung von Valenzisomeren des Cyclopentadienyl-methylsiläthens.

(Fortsetzung s. S. 142)

TABELLE 3

FRAGMENTIERUNG VON HYPOTHETISCHEN FOLGEPRODUKTEN DER SILAETHENE R(Cp)Si = CH<sub>2</sub> (R = Me, VI, t-Bu, Cl)

Sinnvolle Formel	R = Me		R = VI		R = t-Bu		R = Cl	
	m/e	rel. Int. (%)	m/e	rel. Int. (%)	m/e	rel. Int. (%)	m/e	rel. Int. (%)
	122	100	134	17.1	164	7.6	142	49.0
	121	50.5	133	11.6	163	3.0	141	16.0
	108	13.7	120	6.2	150	4.2	128	6.2
	107	61.1	107	31.0	107	39.0	107	36.4

	93	26.4	93	56.0	93	100	93	42.0
$C_6H_6R$	92	1.6	104	1.2	134	8.2	112	0.6
	91	10.7	91	8.0	91	8.0	91	7.0
	78	7.4	78	6.0	78	21.5	78	20.0
	66	14.7	66	88.0	66	36.0	66	100

So enthält das Massenspektrum des  $\text{Cp}(\text{Vi})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  die entsprechenden Ionen mit Vi anstelle von Me. Tab. 3 fasst diese Ergebnisse zusammen und gibt sinnvolle Formeln für die beobachteten Ionen an.

#### 4.2. 1-*t*-Butyl-1-cyclopentadienyl-1-silacyclobutan

Um den Einfluss sterisch anspruchsvoller Substituenten auf die Bildung und das Verhalten der Si=C-Zwischenstufe zu erfassen, wird die thermische und massenspektrometrische Fragmentierung von  $(t\text{-Bu})\text{CpSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  untersucht. Das Massenspektrum enthält wie die oben diskutierten im wesentlichen drei Abbaufolgen. Wegen der sterischen Behinderung der beiden Substituenten am Silicium ist die Abspaltung der *t*-Bu-Gruppe gegenüber der Etheneliminierung bevorzugt; das Fragment  $M - \text{C}_4\text{H}_9$  wird zum Basispeak des Spektrums. Mit angenähert gleicher Intensität tritt die Masse 93 auf. Die Ethen-Eliminierung verteilt sich offenbar auf mehrere Stufen. Der  $(M - \text{C}_2\text{H}_4)$ -Peak liegt nur mit einer Intensität von 7.6% vor. Günstiger erscheint die Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  aus dem Basispeak  $\text{CpSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , wodurch das Bruchstück  $(\text{CpSi}=\text{CH}_2)^+$  mit einer relativen Häufigkeit von 39% erreicht wird. Der Abbau im Massenspektrometer ist schematisch in Fig. 4 wiedergegeben.

Für die intramolekulare Bildung von Silacycloheptatrien bzw. Silanorcaradien sprechen vor allem die relativ hohen Intensitäten der aus ihnen zu folgenden Abbauprodukte, speziell des Peaks bei  $m/e$  93, der eine relative Häufigkeit von fast 100% erreicht und der Summenformel  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Si}$  entspricht. Von der Stufe  $\text{RSi}=\text{CH}_2$  mit  $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_5$  aus ist eine solch hohe Intensität nicht zu erwarten, da die Si-Cp-Bindung vergleichsweise schwach ist. In den Massenspektren von Cyclopentadienylsilanen ist in Einklang mit dieser Interpretation der Peak für das Bruchstück Si-Cp nur wenig intensiv.

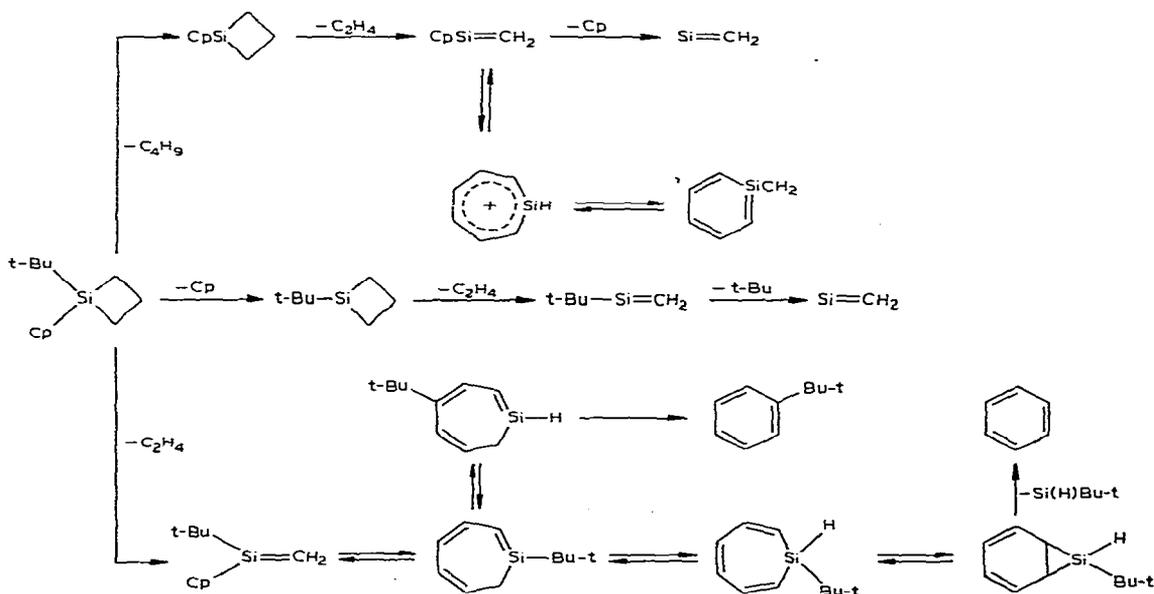


Fig. 4. Möglicher massenspektrometrischer Abbau von  $\text{Cp}(t\text{-Bu})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ .

Das Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung wird durch ein Pyrolyseexperiment bei 625°C abgesichert. Die im Massenspektrum des Pyrolysekondensats nachgewiesenen Verbindungen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Si (*m/e* 93; 3.7%), Toluol (*m/e* 92; 2.8%), Benzol (*m/e* 78; 41.6%), Cyclopentadien (39.8%), Propen (100%), Allen (87.3%) und Ethen (37.7%) machen eine Formulierung des Reaktionsweges analog zu dem in Fig. 4 wahrscheinlich.

#### 4.3. 1-Chlor-1-cyclopentadienyl-1-silacyclobutan

In einer früheren Mitteilung [1] und bei bisher unveröffentlichten Untersuchungen [12] wurde festgestellt, dass die Silaethen-Grundkörper H<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> und ihre Halogenderivate X<sub>2</sub>Si=CH<sub>2</sub> unterschiedlichen intermolekularen Folgereaktionen unterliegen. Bei der Pyrolyse der Cyclopentadienyl-derivate ist die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion der Cp(R)Si=CH<sub>2</sub>-Zwischenstufen (R = Me, Vi, t-Bu) eindeutig gegenüber der intermolekularen Kopf/Schwanz-Kombination zu den 1,3-Disilacyclobutanen Cp(R)SiCH<sub>2</sub>Si((R)-Cp)CH<sub>2</sub> bevorzugt. Es war daher von Interesse, welcher der beiden Substituenten im Cp(Cl)SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> die Folgereaktion des Silaethens Cp(Cl)Si=CH<sub>2</sub> bestimmt.

Die Pyrolyse von Cp(Cl)SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> wird in der üblichen Weise bei 625°C/10<sup>-2</sup> mbar durchgeführt, die Pyrolyseprodukte werden auf -193°C abgeschreckt und spektroskopisch untersucht. Als wichtigste Bestandteile des Gemisches lassen sich Ethen, Cyclopentadien, Benzol und Chlorwasserstoff identifizieren. Die Verbindung (Cp)Cl<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> als Produkt der Addition von HCl an die Si=C-Doppelbindung ist nur in geringer Menge nachzuweisen. Ebenso fehlt Toluol, das allerdings als Produkt auch nicht erwartet werden kann, wenn die Folgereaktionen des Cp(Cl)Si=CH<sub>2</sub> denen der übrigen Cp-Silaethene Cp(R)-Si=CH<sub>2</sub> entsprechen. Das dem Toluol äquivalente Produkt ist hier Chlorbenzol. Da es im Protonenresonanzspektrum wegen zufälliger Entartung nur ein Resonanzsignal ergibt, ist es von Benzol nicht ohne weiteres zu unterscheiden. Die Pyrolyse verläuft praktisch ausschliesslich unter Abspaltung von Ethen, so dass die übrigen Produkte erneut durch Folgereaktionen des Cp(Cl)Si=CH<sub>2</sub> erklärt werden müssen.

Aus dem Vergleich der Schwingungsspektren der Ausgangsverbindung und des Pyrolysekondensats bei -193°C lassen sich folgende Aussagen ableiten:

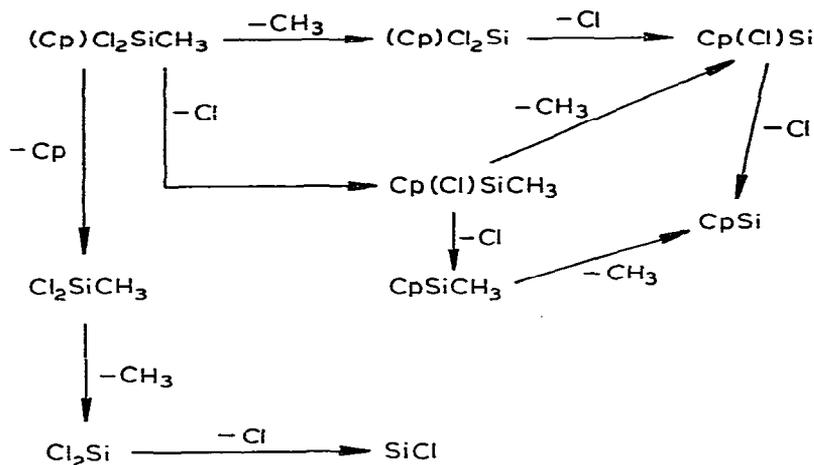
1. Die Thermolyse ist vollständig; die charakteristischen Banden der Ausgangsverbindung sind nicht mehr vorhanden. Das Spektrum des Kondensats zeigt grosse Ähnlichkeit mit dem des Pyrolysegemisches aus Me(Cp)SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.
2. Das Pyrolysekondensat enthält weder Benzol noch monomeres Cyclopentadien in grösseren Mengen.
3. Die bei allen Cyclopentadienylsilacyclobutan-Pyrolysen beobachtete scharfe Bande bei 1480 cm<sup>-1</sup> tritt mit mittlerer Intensität auf und verschwindet beim Erwärmen des Kondensats auf Raumtemperatur.
4. Das Raumtemperatur-Gasspektrum zeigt Banden von Ethen, HCl und Benzol.

Weitere Information über den Pyrolyseverlauf gibt die massenspektrometrische Untersuchung eines zweiten Pyrolysekondensats:

- (a) Das Spektrum enthält die Masse des Silaethens Cp(Cl)Si=CH<sub>2</sub> (*m/e* 142; 5.5%) und/oder valenzisomerer Verbindungen, die durch Diels-Alder- oder

Si=C-Einschiebungsreaktion gebildet werden können.

(b) Als untergeordnete Folgereaktion des Silaethens wird die Addition von HCl zu  $\text{Cp}(\text{Cl}_2)\text{SiCH}_3$  beobachtet, das in der erwarteten Weise fragmentiert.



(c) Als Basispeak des Spektrums wird Benzol (*m/e* 78) nachgewiesen. Dies ist der sicherste Hinweis auf einen Reaktionsverlauf, wie er weiter oben für die analogen Silacyclobutane  $\text{Cp}(\text{R})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Vi}, \text{t-Bu}$ ) ausführlich diskutiert wurde. Ersetzt man in Fig. 3 alle  $\text{CH}_3$ -Gruppen durch Cl, so ergibt sich das für  $\text{Cp}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CH}_2$  sinnvolle hypothetische Reaktionsmuster.

(d) Von besonderem Interesse ist das Massenspektrum eines auf Raumtemperatur erwärmten Pyrolysekondensats. Als Verbindung höchster Massenzahl wird Benzol nachgewiesen; Basispeak des Spektrums ist Cyclopentadien. Weitere charakteristische Fragmente sind  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ . Belässt man die Probe drei Minuten lang im Vorratsbehälter des Massenspektrometers, so laufen Abbaureaktionen ab, die zu einer erheblichen Verminderung des  $\text{C}_5\text{H}_6$ -Anteils und zur Bildung von  $\text{SiH}_4$  führen. Eine Erklärung für diesen überraschenden Befund steht noch aus.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung von Pyrolysekondensaten des  $\text{Cp}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  stehen in guter Übereinstimmung mit der Elektronenstoss-Fragmentierung der Verbindung. Dem Massenspektrum sind folgende Informationen zu entnehmen:

Neben der "normalen" Fragmentierung unter Abspaltung von Ethen, Cyclopentadienyl oder Cl werden hier zwei weitere Abbaufolgen registriert, die beide die Silaethen-Zwischenstufe  $\text{Cp}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CH}_2$  zum Ausgangspunkt haben. An die Si=C-Doppelbindung addiert sich intermolekular HCl; das Produkt  $(\text{Cp})\text{Cl}_2\text{SiCH}_3$  bildet den Startpunkt einer Abbaufolge, die weiter oben schon beschrieben wurde. Durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion werden Valenzisomere des Silaethens erzeugt, die allerdings nur indirekt aufgrund des Fragmentierungsmusters bestätigt werden können. Sie entsprechen den in Fig. 3 für die analoge Methylverbindung formulierten Derivaten und sind unter  $\text{R} = \text{Cl}$  mit in die Tab. 3 aufgenommen.

Die Ergebnisse der Pyrolyse des 1-Cyclopentadienyl-1-deutero-1-silacyclobutans fügen sich zwanglos in die für die übrigen Derivate diskutierten Mecha-

nismen ein. Auf eine ausführliche Beschreibung der Experimente wird daher verzichtet.

Insgesamt gesehen wird das Reaktionsgeschehen bei der Pyrolyse von Cyclopentadienylsilacyclobutanen also durch intramolekulare Folgereaktionen der Silaethen-Zwischenstufe mit dem Cyclopentadienylsubstituenten bestimmt. Die Kopf/Schwanz-Kombination, die bei Alkylsilaethenen wichtigste Folgereaktion ist, tritt hier völlig zurück. Die Copyrolyse von  $\text{Me}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  mit  $\text{C}_5\text{H}_6$  läuft in analoger Weise ab, obwohl hier die Diels—Alder-Reaktion nur intermolekular möglich ist. Die Ergebnisse zeigen, dass die Si=C-Spezies sehr reaktive en-Komponenten gegenüber Cyclopentadien sind. Auf eine ausführliche Diskussion mechanistischer Aspekte wird hier verzichtet, da sich ähnliche Reaktionsfolgen bei der Pyrolyse von Vinyl- und Phenylsilacyclobutanen ergeben und daher eine zusammenfassende Betrachtung angeraten erscheint.

## 5. Experimentelles

Bezüglich allgemeiner Untersuchungsmethoden sei auf die Mitteilung I [11] verwiesen. Die Durchführung der Pyrolysen erfolgte mittels der in Mitteilung II [2] in verschiedenen Varianten beschriebenen Pyrolyseapparatur, die spektroskopischen Untersuchungen der Pyrolysekondensate in Anlehnung an früher [1] mitgeteilte Verfahren.

Die Ausgangsverbindungen  $\text{CpSiMe}_3$  [13],  $(\text{Cp})\text{R}\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Cl}, \text{Vi}$ ) [11],  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$  [14] und  $\text{RMe}_2\text{SiSiMe}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Vi}, \text{Cl}$ ) [15] wurden nach Literaturverfahren dargestellt. Die Synthese des  $\text{Cp}(\text{t-Bu})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  aus  $\text{Cp}(\text{Cl})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$  und t-Bu wird in einer späteren Mitteilung ausführlich beschrieben [16], 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 Mitteilung III: N. Auner und J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 N. Auner und J. Grobe, J. Organometal. Chem., 188 (1980) 151.
- 3 G. Fritz und J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem., 315 (1962) 157.
- 4 T.J. Barton und D.S. Banasiak, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5199.
- 5 E.M. Tebben und M.A. Ring, Inorg. Chem., 8 (1969) 1787.
- 6 P. Estacio, M.D. Sefcik, E.K. Chan und M.A. Ring, Inorg. Chem., 9 (1970) 1068.
- 7 I.M.T. Davidson und A.B. Howard, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1973) 323.
- 8 I.M.T. Davidson, C. Eaborn und J.M. Simmie, J. Chem. Soc., Faraday I, 70 (1974) 249.
- 9 Rong-Juh Hwang, R.T. Conlin und P.P. Gaspar, J. Organometal. Chem., 94 (1975) C38.
- 10 K. Shina und M. Kumada, J. Org. Chem., 23 (1958) 139.
- 11 N. Auner und J. Grobe, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 12 N. Auner und J. Grobe, in Vorbereitung.
- 13 H.P. Fritz und C. Kreiter, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 313.
- 14 A. Bygden, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 45 (1912) 707.
- 15 M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima und K. Shina, J. Org. Chem., 21 (1956) 1264.
- 16 N. Auner und J. Grobe, in Vorbereitung.