

SILAETHENE

VI *. GASPHASENPYROLYSE PHENYLSUBSTITUIERTER 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 (625 and 700°C, respectively, 10^{-2} mbar) of phenyl-substituted mono- and di-silacyclobutanes is described. With high gas density head-to-tail combination of the silaethene intermediates takes place, giving 1,3-disilacyclobutanes in yields up to 35%. At low gas density intramolecular follow-up reactions of Si=C with the phenyl groups are preferred, which via silacyclooctatetraene, silacycloheptatriene and silabenzene lead to the observed condensate with benzene, cycloheptatriene, toluene, and cyclopentadiene as components. The results of the pyrolysis experiments are supported by the observed mass spectrometric fragmentation of the starting silacyclobutanes.

Zusammenfassung

Es wird die Gasphasenpyrolyse (625 bzw. 700°C, 10^{-2} mbar) phenylsubstituierter Mono- und Disilacyclobutane beschrieben. Bei hohen Gasdichten wird in Ausbeuten bis zu 35% die Kopf/Schwanz-Kombination der Silaethen-Zwischenstufen zu 1,3-Disilacyclobutanen beobachtet. Bei geringer Gasdichte sind intramolekulare Folgereaktionen unter Beteiligung der Phenylsubstituenten bevorzugt, die über Silacyclooctatetraene, Silacycloheptatriene und Silabenzol zu den im Pyrolysekondensat nachgewiesenen Produkten Benzol, Cycloheptatrien, Toluol und Cyclopentadien führen. Die Pyrolyseergebnisse finden eine Stütze in der massenspektrometrischen Fragmentierung der Ausgangsverbindungen.

* Mitteilung V, s. Lit. 1.

Einleitung

Wie am Beispiel vinyl- bzw. cyclopentadienylsubstituierter Silaethene gezeigt werden konnte [1,2], führen ungesättigte Substituenten am Si zu intramolekularen Folgereaktionen, die in Konkurrenz zur intermolekularen Kombination von zwei Silaethenen zu 1,3-Disilacyclobutanen treten. Für Phenylreste ist wegen der Aromatizität eine reduzierte Reaktivität gegenüber SiC-Doppelbindungen zu erwarten. Zur Überprüfung des reaktiven Verhaltens phenylsubstituierter Silaethene wurde die Pyrolyse einiger Phenyl-mono- und -disilacyclobutane studiert.

1. Pyrolyse von $\text{Me}(\text{Ph})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$

Im Gegensatz zu cyclopentadienylsubstituierten Monosilacyclobutanen liefern Silaethen-Zwischenstufen des Typs $\text{Ph}(\text{R})\text{Si}=\text{CH}_2$ generell unter Kopf/Schwanz-Verknüpfung die entsprechenden 1,3-Disilacyclobutane, allerdings je nach Art des Restes R in geringen bis mässigen Ausbeuten. Als Konkurrenzreaktion ist eine intramolekulare Si=C-Einschiebung denkbar, wie sie für $\text{R}(\text{Cp})\text{Si}=\text{CH}_2$ -Systeme auf der Basis der experimentellen Befunde zu fordern ist [2].

Bei der kernresonanzspektrometrischen Untersuchung der durch fraktionierte Kondensation erhaltenen Fraktionen eines Pyrolysekondensats werden folgende Reaktionsprodukte nachgewiesen:

1. Ethen in mehr als 90%iger Ausbeute spricht für eine sehr einheitlich verlaufende Ringthermolyse unter gleichzeitiger Bildung von $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}=\text{CH}_2$.
2. Geringe Mengen Propen, die bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur und/oder der Verweilzeit im Pyrolyserohr zunehmen.
3. Erhebliche Mengen Benzol, deutlich weniger Toluol und überraschenderweise nur Spuren Biphenyl und Naphthalin.
4. 1,3-Disilacyclobutan als Produkt der Kopf/Schwanz-Verknüpfung der Silaethen-Zwischenstufe in etwa 35%iger Ausbeute.

Die massenspektrometrische Untersuchung eines bis zur Aufnahme bei

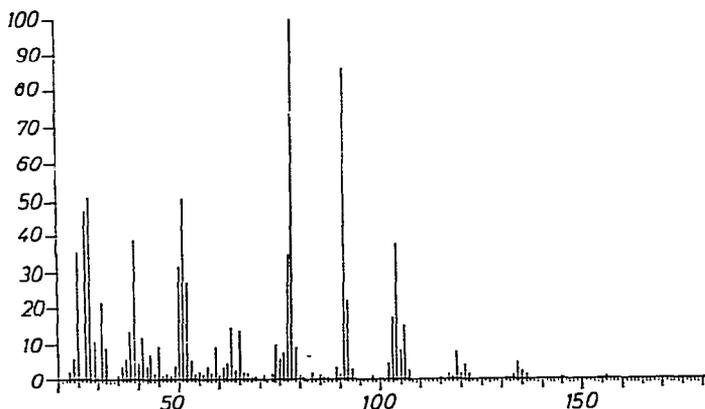


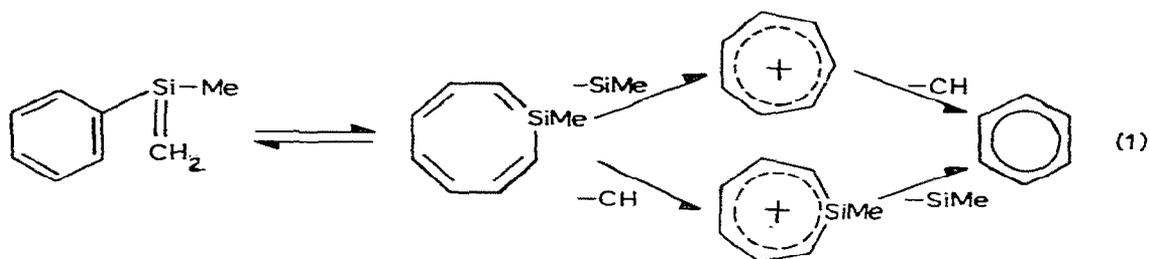
Fig. 1. Massenspektrum eines Pyrolysekondensats von $\text{Me}(\text{Ph})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$.

–196°C aufbewahrten Pyrolysekondensats (Fig. 1) liefert folgende Informationen:

(a) Der Monosilacyclobutanring $\text{Ph}(\text{Me})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ liegt im Produktgemisch nicht mehr vor, so dass seine vollständige Thermolyse zu $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}=\text{CH}_2$ vorausgesetzt werden kann.

(b) $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}=\text{CH}_2$ oder aus ihm gebildete Valenzisomere sind im Gemisch nachzuweisen ($m/e = 134$; 4.8%). Die durch Abspaltung von Ph ($m/e = 57$; 3.5%) bzw. Me ($m/e = 119$; 7.8%) erwarteten Bruchstücke treten im Spektrum auf.

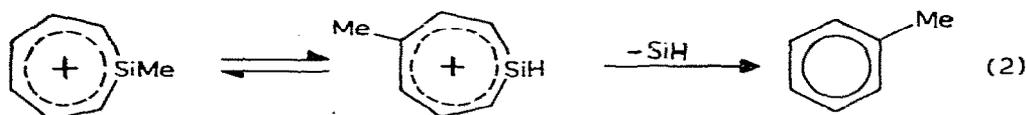
(c) Die grosse Reaktionsfähigkeit des Silaethens manifestiert sich in intramolekularen Folgereaktionen mit dem Phenylsubstituenten. In Analogie zu den Reaktionen des $\text{Cp}(\text{R})\text{Si}=\text{CH}_2$ formulieren wir als hypothetische Zwischenstufe ein Silacyclooctatetraenderivat, das durch MeSi-Abspaltung gemäss Gl. 1



in das mit einer Intensität von 86.4% auftretende Cycloheptatrienyl-Kation ($m/e = 91$) übergeht.

Die weniger günstige CH-Eliminierung liefert das entsprechende methylsubstituierte Silacycloheptatrienyl-Kation ($m/e = 121$; 4%). Auf beiden Wegen wird als stabiles Endprodukt Benzol ($m/e = 78$; 100%) erreicht, das Basispeak des Spektrums ist. Die Bildung des Benzols ist in gewissem Umfang auch auf die Thermolyse der Si-Ph-Bindung zurückzuführen. Dass dieser Prozess eine untergeordnete Rolle spielt, ergibt sich aus der Tatsache, dass Biphenyl und Naphthalin im Massenspektrum nicht auftreten und selbst in einem präparativen Pyrolyseansatz nur spurenweise nachzuweisen sind. Ausserdem treten die Bruchstücke $\text{MeSi}=\text{CH}_2$ ($m/e = 57$; 4%) und $\text{Si}=\text{CH}_2$ ($m/e = 42.4\%$), die durch Phenylabspaltung aus $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}=\text{CH}_2$ bzw. $\text{PhSi}=\text{CH}_2$ gebildet werden, mit überraschend geringer Häufigkeit auf.

(d) Der hohe Toluolanteil ($m/e = 92$; 21.8%) lässt sich durch eine Umlagerung auf der Stufe des Silacycloheptatriens (Gl. 2) erklären:



(e) Die Fragmentationen mit Massenzahlen unterhalb des Benzols lassen sich zwanglos durch den Abbau von Toluol, Tropyliumkatione und Benzol interpretieren.

Das Pyrolyseverhalten des $\text{Me}(\text{Ph})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ steht in guter Übereinstimmung mit der massenspektrometrischen Fragmentierung. Als Basispeak des Spektrums wird das Silaethen $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}=\text{CH}_2$ ($m/e = 134$) nachgewiesen. Es

dürfte daher auch das Primärprodukt der Pyrolyse sein. Die Folgereaktionen dieser Zwischenstufe sind stark von den Pyrolysebedingungen abhängig. Bei geringer Gasdichte im Reaktionsraum sind intramolekulare, bei hoher Gasdichte intermolekulare Sekundärreaktionen bevorzugt.

Die im Massenspektrum des Pyrolysekondensats beobachteten Verbindungen treten auch im Massenspektrum der Ausgangsverbindung auf, allerdings mit geringeren Intensitäten. Auf eine Diskussionsdiskussion wird hier verzichtet.

Wegen der im Vergleich zu Cyclopentadienyl [2] geringeren Reaktivität des Phenylrestes gegenüber der Si=C-Doppelbindung kommt es zu Rekombinationsreaktionen zwischen Silaethen und Silylen- bzw. Carbenfragmenten, wie sie im Fall der Vinylsilaethene [1] ausführlich besprochen wurden. Solche Reaktionen sind für das Auftreten von Peaks oberhalb der Masse des Moleküls verantwortlich zu machen.

2. Pyrolyse von $\text{Me(Ph)Si} \langle \text{Si(Ph)Me}$

Die Pyrolyse dieser Verbindung bei 700°C liefert die gleichen Reaktionsprodukte wie das entsprechende Monosilacyclobutan. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Pyrolysekondensats zeigt allerdings eine andere Verteilung an. Der Anteil an Ethen ist erwartungsgemäss deutlich geringer, der Anteil an Methylsilanen $\text{Me}_n\text{SiH}_{4-n}$ und an Propen deutlich höher als im Fall des $\text{Me(Ph)-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$.

Dafür ist in erster Linie die Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 625 auf 700°C verantwortlich. Die Rekombination der Silaethen-Spezies liefert natürlich auch die Ausgangsverbindung zurück.

Die massenspektrometrische Untersuchung eines weiteren Kondensats, das unmittelbar nach dem Auftauen vermessen wurde, führt zu folgendem Ergebnis: Das Massenspektrum ist bis auf Unterschiede in den Intensitäten der Fragmente exakt identisch mit dem des Monosilacyclobutan-Pyrolysekondensats, so dass sich hier eine Bestätigung der oben diskutierten Folgereaktionen ergibt. Die Unterschiede in der Substanzverteilung sind auf die grössere Stabilität des 1,3-Disilacyclobutanringes und den fehlenden Verdünnungseffekt des Ethens zurückzuführen. Die intermolekulare Kopf/Schwanz-Kombination wird dadurch wahrscheinlicher als bei der Gasphasenpyrolyse des $\text{Me(Ph)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, wo intramolekulare Reaktionen begünstigt sind.

Der schon beim Tetravinyl-1,3-disilacyclobutan beobachtete Effekt, dass die Fragmentierung der Substanz im Massenspektrometer unter vergleichbaren Bedingungen sehr verschieden ablaufen kann [1], wird bei der Untersuchung des $\text{Me(Ph)Si} \langle \text{Si(Ph)Me}$ erneut bestätigt. Die Fig. 2a und b sind kaum als Spektren der gleichen Verbindung zu identifizieren. Die Unterschiede bestehen aber im wesentlichen in der Intensitätsverteilung der Fragmente, wie die Gegenüberstellung in Tab. 1 eindrucksvoll zeigt. Fragmentierung I entspricht in Übereinstimmung mit Ergebnissen bei anderen Phenylsilanen noch am ehesten den Erwartungen. Der Abbau des Moleküls $\text{Me(Ph)Si} \langle \text{Si(Ph)Me}$ lässt sich gut nachvollziehen. Der eigentlichen Elektronenstoss-Fragmentierung geht offensichtlich eine thermische Si-Ph-Spaltung im Einlasssystem des Massenspektrometers ($T \sim 150^\circ\text{C}$) voraus, die zu Biphenyl führt, das als Basispeak des Spektrums auftritt. Die Aufspaltung des 1,3-Disilacyclobutanringes in zwei Sila-

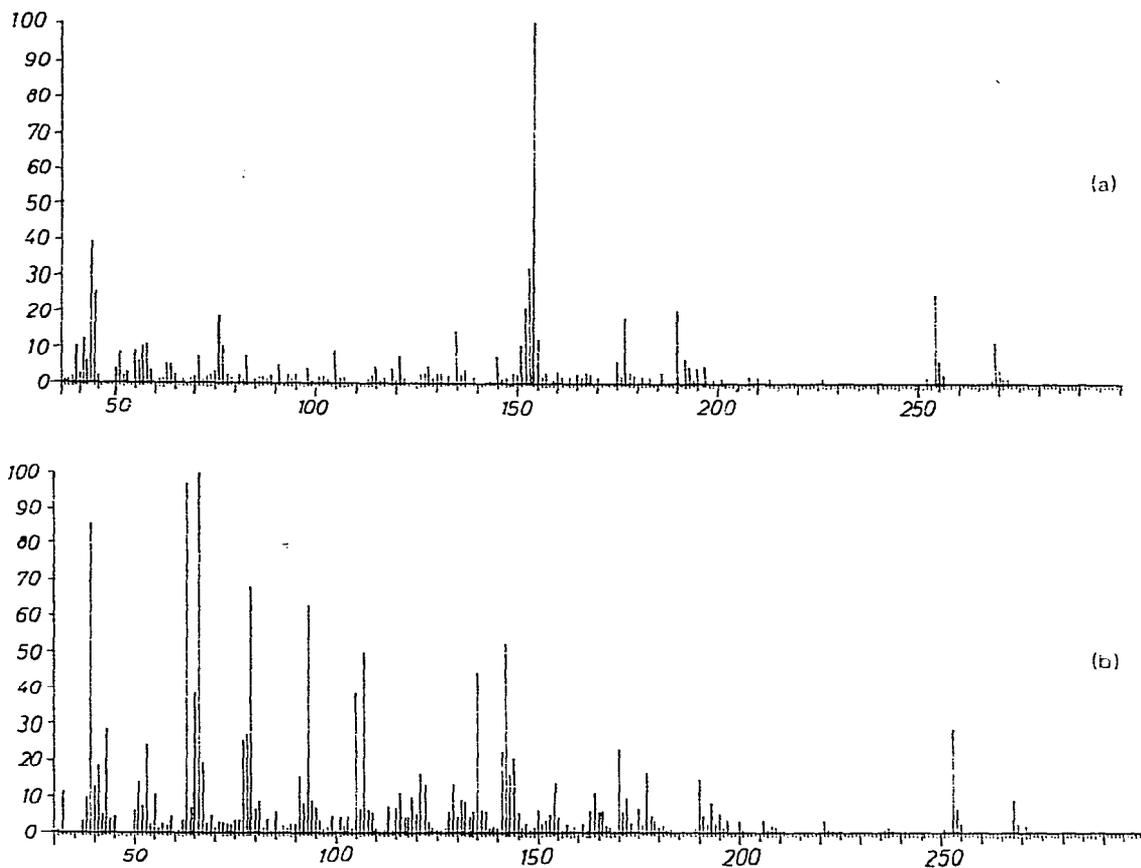


Fig. 2. Zwei Massenspektren des $\text{Me(Ph)Si(CH}_2\text{)Si(Ph)Me}$ mit offensichtlich unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung (150°C) im Einlassteil des Spektrometers.

ethenfragmente Me(Ph)Si=CH_2 ist nur in geringem Masse am massenspektrometrischen Abbau beteiligt ($m/e = 134$; 1%). Die Zwischenstufe wird zudem noch bevorzugt durch Rekombination zu PhSiMe_2 ($m/e = 135$; 14.7%) abgefangen. Intramolekulare Folgereaktionen, wie sie zuvor für die Deutung der Pyrolyseergebnisse postuliert wurden, spielen daher nur eine untergeordnete Rolle.

Auch die Fragmentierung II zeigt im Bereich hoher Massenzahlen das erwartete Bild; allerdings tritt Biphenyl nur mit einer relativen Häufigkeit von 14.2% auf. Basispeak des Spektrums ist Cyclopentadien, ohne Zweifel ein überraschender Befund, der sinnvoll nur auf der Basis von Folgereaktionen der Silaethen-Zwischenstufe ($m/e = 134$; 5%) zu deuten ist. Auch hier wird in grossem Umfang die Bildung von PhSiMe_2 ($m/e = 135$; 44.4%) registriert, doch scheint der Abbau von Valenzisomeren des Ph(Me)Si=CH_2 zum Silatropyliumkation ($\text{C}_6\text{H}_6\text{-SiMe}^+$) und zum Silabenzol ($\text{C}_5\text{H}_5\text{SiMe}^+$ bzw. $\text{(C}_5\text{H}_5\text{Si)}^+$) von mindestens gleicher Bedeutung zu sein. Von beiden Fragmenten aus ist die bevorzugte Bildung von Cyclopentadien und Benzol gut zu verstehen; das Schema 1 erklärt ausserdem

TABELLE 1

VERGLEICH DER MASSENSPEKTROMETRISCHEN FRAGMENTIERUNG ZWEIER PROBEN VON
 $\text{Me(Ph)Si} \langle \text{Si(Ph)Me} \rangle$

Masse	I Intensität (%)	II Intensität (%)	(Fragment)
268	12.6	9.5	$\text{Me(Ph)Si} \langle \text{Si(Ph)Me} \rangle$
253	25.3	28.4	$\text{Me(Ph)Si} \langle \text{SiPh} \rangle$
190	20.0	15.3	$[(\text{Me(Ph)Si} \langle \text{SiMe} \rangle) - \text{H}]$
177	17.9	16.9	$\text{Me(Ph)SiCH}_2\text{SiMe:} [(C_8H_{11}Si + \text{Me(H)Si:}) - 2 H]$
170	2.1	23.7	$[(C_5H_5-SiC_6H_7) - 2 H]$
164	—	10.5	$[(C_8H_{11}Si + H_2Si:) - 2 H]; [Me(Ph)Si=CH_2 + H_2Si:]$
154	100.0	14.7	Ph—Ph
144	—	21.1	$[(C_5H_5SiC_6H_7) - Si]$
143	1.1	15.8	$C_{11}H_{11}$
142	—	52.7	$C_{11}H_{10}$
141	—	22.1	$C_{11}H_9$
135	14.7	44.2	$\text{Me(Ph)SiCH}_3; C_8H_{11}Si$
134	1.1	6.3	Me(Ph)Si=CH_2
129	1.6	13.7	$[(C_{11}H_{11}) - CH_2]$
122	1.1	13.2	$[(C_5H_5Si + H_2Si:) - H]$
121	8.2	16.9	C_7H_9Si
119	4.2	10.5	PhSi=CH_2
107	2.2	49.5	C_6H_7Si
105	9.5	39.0	SiPh
93	4.0	63.2	C_5H_5Si
91	5.3	15.8	C_7H_7
79	1.2	67.9	C_6H_7
78	2.2	27.4	C_6H_6
77	10.5	26.3	C_6H_5
67	1.1	20.0	SiC_3H_3
66	—	100.0	C_5H_6
65	2.1	39.0	C_5H_5
63	5.3	97.9	C_5H_3
55	9.5	10.6	$SiCHCH_2; CH_3CHCHCH_2$
53	3.2	24.2	$[(CH_2=CH-CH=CH_2) - H]$
51	8.4	14.7	$[(CH=C-C=CH) - H]$
43	39.5	29.0	$CH_3-CH=CH_2; SiMe$
41	11.6	18.9	SiCH
39	10.5	82.3	$H_2C=C=CH$

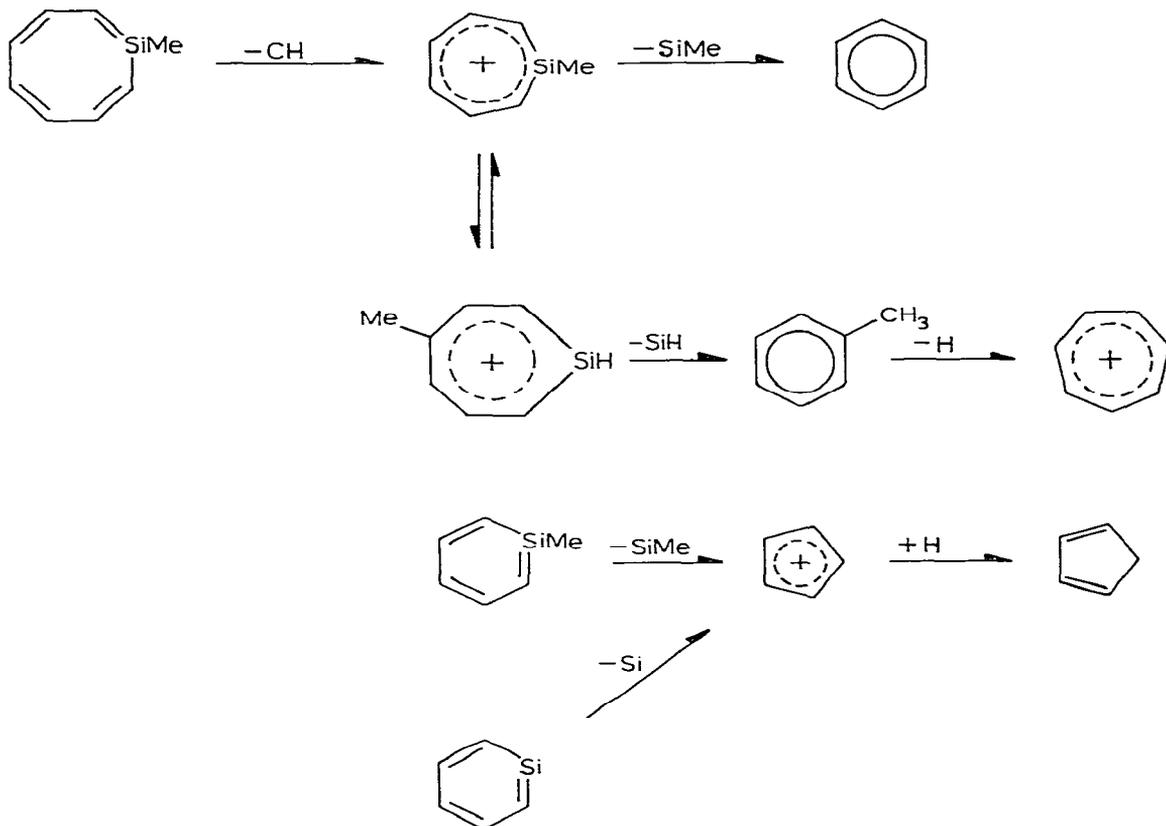
das Auftreten von Toluol und Tropyliumkationen. Weitere Fragmente können durch Carben- oder Silylenaddition an ungesättigte Verbindungen interpretiert werden, obwohl sich hier häufig auch andere Deutungen anbieten.

3. Pyrolyse von $\text{Ph(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

Im Zusammenhang mit den voraufgegangenen Untersuchungen war die Pyrolyse des $\text{Ph(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ von besonderem Interesse, weil das resultierende Silaethen Ph(Vi)Si=CH_2 zwei ungesättigte Gruppen als Reaktionspartner für die Si=C-Doppelbindung enthält.

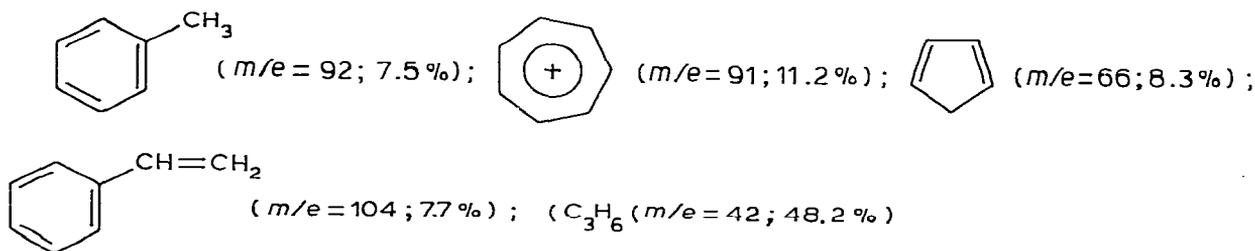
Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung der Einzelfractionen eines Pyrolysegemisches zeigt, dass als Hauptbestandteil Benzol entsteht. Cyclopentadien, Toluol und Propen sind nur in relativ geringen Mengen vorhanden. Durch Kopf/Schwanz-Kombination bildet sich ausserdem in ca. 5% Ausbeute das

SCHEMA 1



1,3-Disilacyclobutan $\text{Ph}(\text{Vi})\text{Si} \text{---} \text{Si}(\text{Vi})\text{Ph}$.

Die massenspektrometrische Überprüfung eines Pyrolysekondensats (Fig. 3a) bestätigt diese Befunde. Als Basispeak tritt das Fragment C_3H_3^+ auf, gefolgt von Benzol mit 99.5%. Als weitere Produkte werden identifiziert:



Diese Verbindungen lassen sich durch Folgereaktionen der Silaethenzwischenstufe $\text{Ph}(\text{Vi})\text{Si}=\text{CH}_2$ plausibel erklären. Zur Absicherung möglicher Vorstufen liefert die massenspektrometrische Fragmentierung der Ausgangsverbindung $\text{Ph}(\text{Vi})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ einen wichtigen Beitrag. Das in Fig. 3b wiedergegebene Spektrum zeigt neben dem erwarteten Abbau Verbindungen an, die wir als

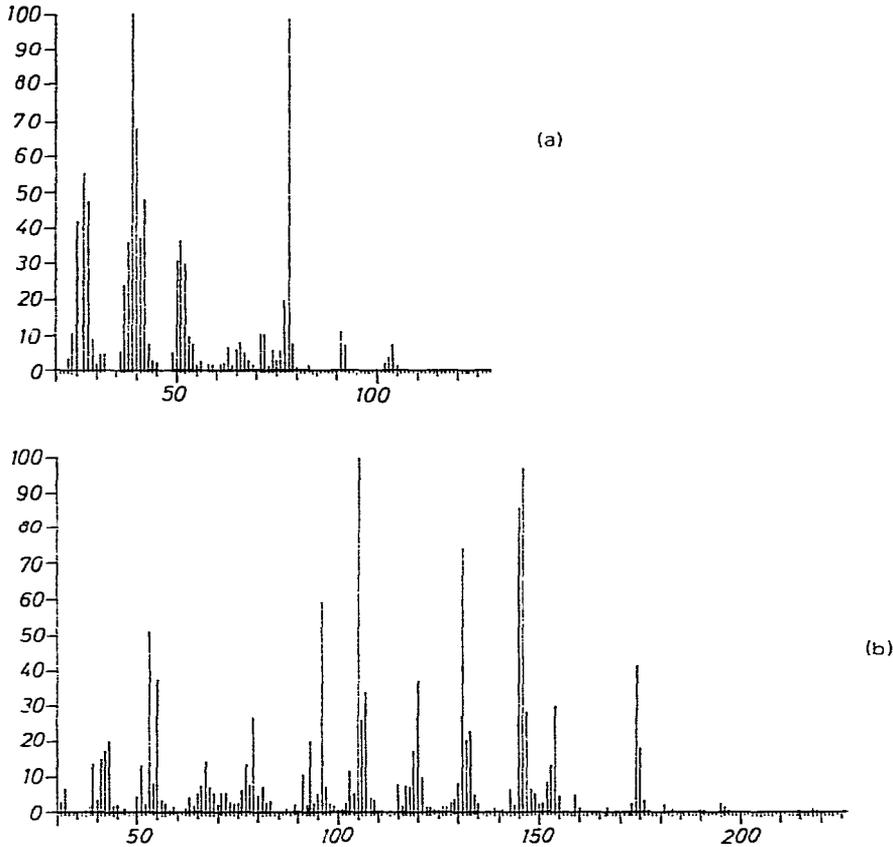


Fig. 3. (a) Massenspektrum eines Pyrolysekondensats von $\text{Ph(Vi)Si(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$; (b) Massenspektrum des $\text{Ph(Vi)Si(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$.

Folgeprodukte von Vinyl- bzw. Phenylsilaethenen schon diskutiert haben.

Anstelle einer ausführlichen Diskussion werden hier die Zusammenhänge in einem Abbauschema (Fig. 4) dargestellt, das die häufigsten Massenzahlen berücksichtigt.

4. Massenspektrometrische Fragmentierung von $\text{Ph(Vi)Si} \langle \text{Si(Vi)Ph} \rangle$

Wegen der für das Verbindungspaar $\text{Ph(Me)Si(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ und $\text{Ph(Me)Si} \langle \text{Si(Me)Ph} \rangle$ nachgewiesenen guten Übereinstimmung der Pyrolysegemische wurde im Fall des $\text{Ph(Vi)Si} \langle \text{Si(Vi)Ph} \rangle$ nur die massenspektrometrische Fragmentierung untersucht. Das in Fig. 5 wiedergegebene Spektrum enthält als schwerstes Fragment eine Spezies mit $m/e = 174$. Die erwartete Fragmentierung des Disilacyclobutansystems unter Abspaltung der Reste pH und/oder Vi wird also nicht beobachtet. Das Spektrum zeigt in allen Peaks hoher Intensität gute Übereinstimmung mit dem des Monosilacyclobutans $\text{Ph(Vi)Si(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (Fig. 3b). Es ist auch insofern uncharakteristisch für die eingesetzte Verbindung, als bei 1,3-Disilacyclobutanen das Fragment $M/2$ in der Regel nicht als Basispeak

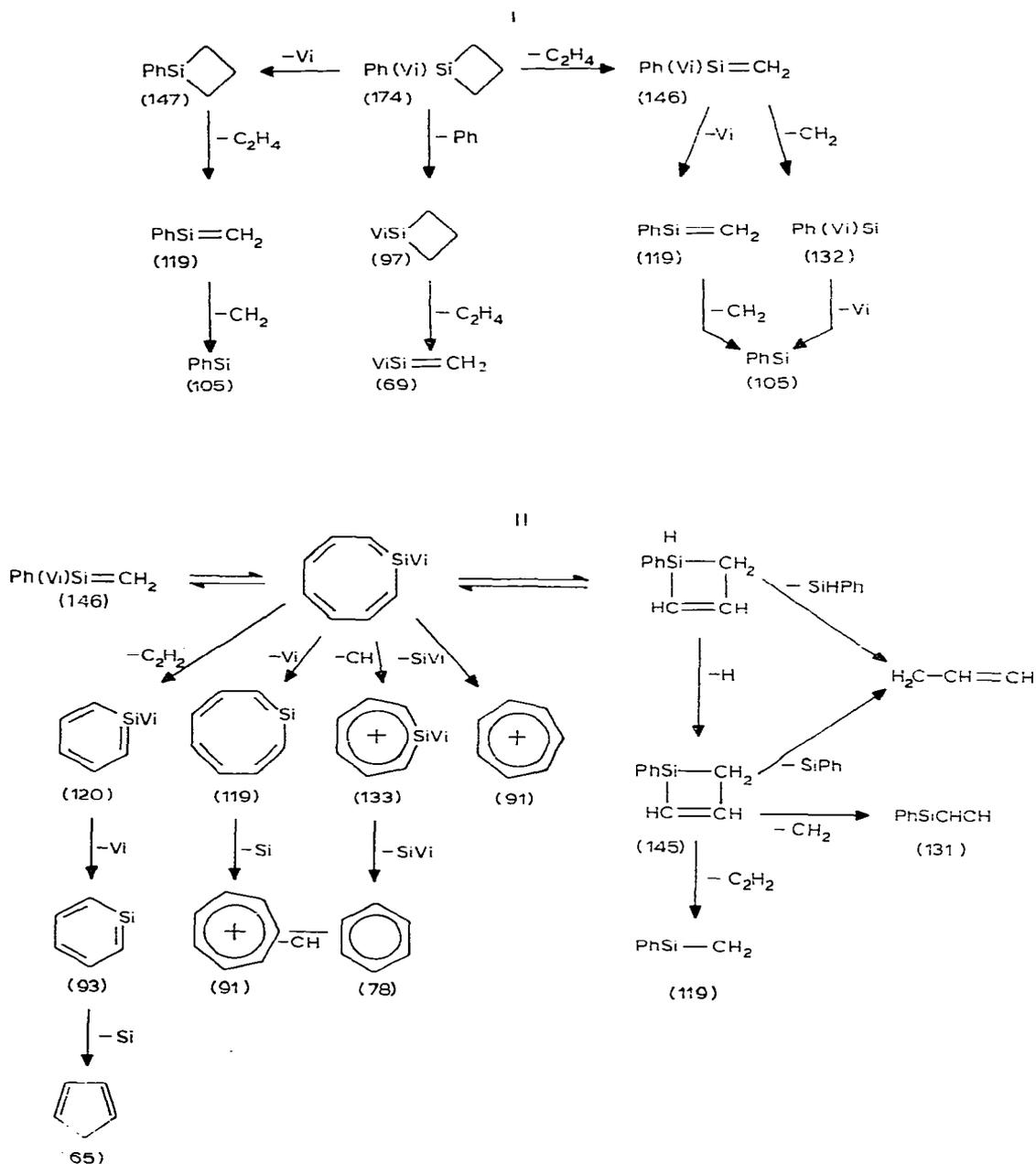


Fig. 4. Fragmentierungsschema von $\text{Ph(Vi)Si(CH}_2\text{)}_3$ (I) "Normaler" Abbau; (II) Fragmentierung von Folgeprodukten der Silaethen-Zwischenstufe.

des Spektrums auftritt. Das Ergebnis ist daher wohl nur so zu interpretieren, dass die Verbindung unter den Bedingungen im Massenspektrometer (Einlasszeit: 150°C) rasch in einige besonders stabile Bruchstücke zerfällt, die dann registriert werden. Für die m/e -Werte mit Intensitäten $>10\%$ lassen sich folgende

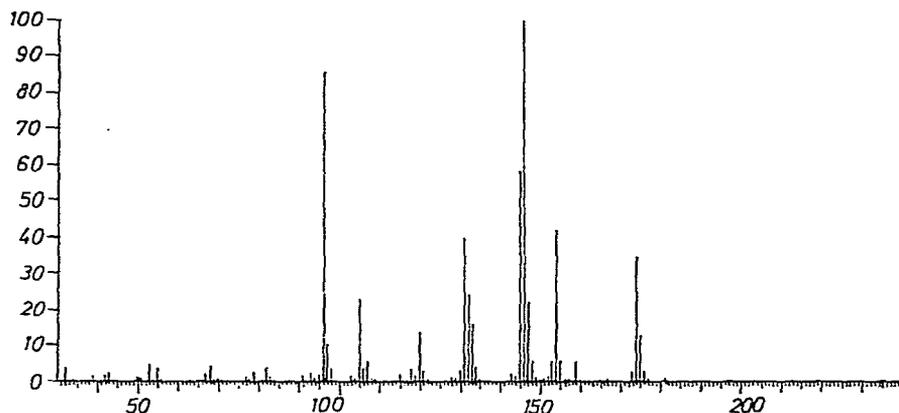


Fig. 5. Ungewöhnliches Massenspektrum des $\text{Ph(Vi)Si(CH}_2\text{)}_2\text{Si(Vi)Ph}$.

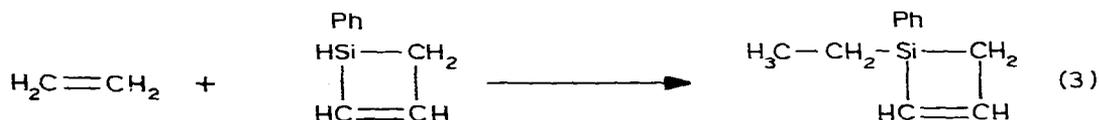
Zuordnungen treffen:

$m/e =$	146	(100%)	Ph(Vi)Si=CH_2 und Valenzisomere
	96	(86%)	SiC_5H_8
	145	(58.9%)	Ph(Vi)Si=CH
	154	(41.9%)	Ph-Ph
	131	(39.8%)	PhSiCHCH
	174	(35%)	$\text{Ph(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ oder $\text{Ph(Vi)SiCH}_2\text{Si}$
	132	(24.3%)	Ph(Vi)Si
	105	(23%)	PhSi
	147	(22.5%)	Ph(Vi)SiCH_3
	133	(15.8%)	Ph(Vi)SiH
	120	(13.7%)	PhSiCH_3

Versucht man diese Fragmente, ausgehend vom Basispeak $m/e = 146$ zu erklären, so bieten sich für die kleineren Massenzahlen die Abbaufolgen des Fragmentierungsschemas des $\text{Ph(Vi)SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ an. Die hohe Intensität des Fragments $m/e = 145$ legt für den Basispeak eine Formulierung nahe, die eine Si-H-Gruppe enthält, z.B.:



Die Verbindung mit der Massenzahl $m/e = 174$ kann nach allen bisherigen Erfahrungen nicht durch die Kombination von Ph(Vi)Si=CH_2 mit Ethen (C_2H_4) erklärt werden. Sinnvoller erscheint die Addition von SiH-Verbindungen an C_2H_4 gemäss Gl. 3.



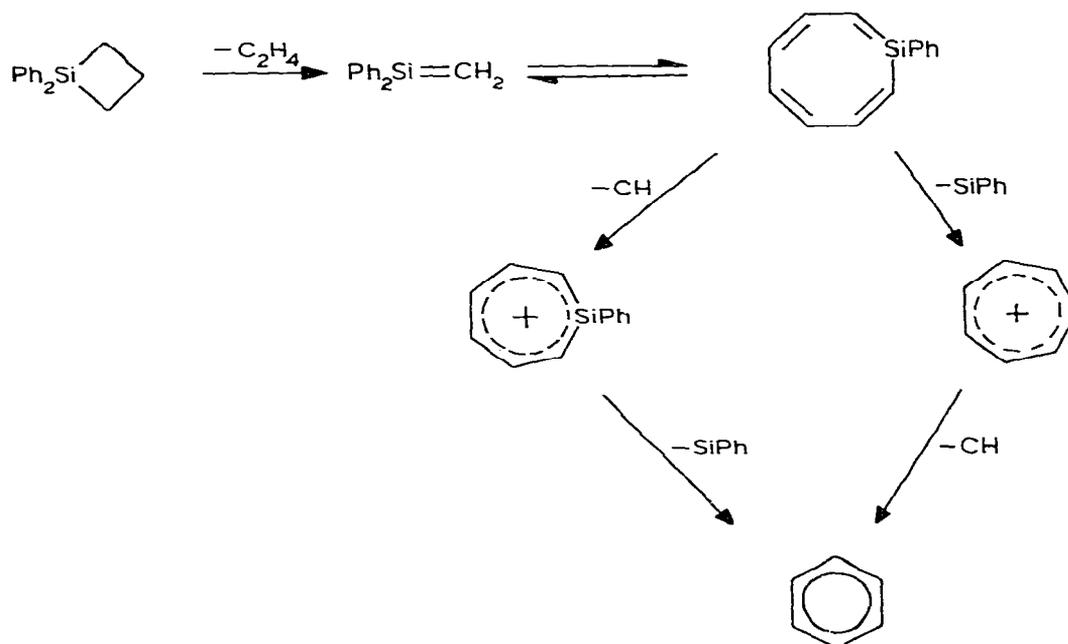
Wenn hier bevorzugt intramolekulare Folgereaktionen des Silaethens Ph(Vi)-Si=CH₂ postuliert werden, die die Vinylgruppe als Reaktionspartner einbeziehen, so erscheint dies ausser durch die hohe Intensität des (M - H) Peaks auch durch die im Vergleich zum Ph(Vi)SiCH₂CH₂CH₂ geringere Intensität der Bruchstücke *m/e* = 92, *m/e* = 91 und *m/e* = 78 gerechtfertigt, die den aromatischen Systemen Toluol, Tropyliumkation und Benzol zuzuordnen sind.

5. Pyrolyse von Ph₂SiCH₂CH₂CH₂

Die Fragmentierung des Ph₂SiCH₂CH₂CH₂ durch Pyrolyse oder Elektronenbeschuss überrascht nach den vorstehenden Diskussionen möglicher Folgereaktionen nicht mehr. Die NMR-Untersuchung des Pyrolysats weist als Produkte Ethen, Benzol, Toluol, Biphenyl, wenig Naphthalin und 1,3-Tetraphenyl-1,3-disilacyclobutan nach. Propen wird nur bei grosser Verweilzeit der Substanz im Pyrolyserohr oder bei Temperaturen >700°C gebildet.

Bei der massenspektrometrischen Überprüfung des Pyrolysats wird als Hauptbestandteil Benzol nachgewiesen. Daneben finden sich die Verbindungen Toluol (15.2%), C₇H₇⁺ (27.9%), C₆H₅⁺ (20%), C₅H₅⁺ (6.2%) und aus der Fragmentierung des Benzols resultierende Bruchstücke.

Im Massenspektrum der Ausgangsverbindung tritt das (M - 28)-Fragment Ph₂Si=CH₂ als Basispeak auf, so dass die bei der Pyrolyse gebildeten Produkte auf Folgereaktionen der Silaethen-Zwischenstufe zurückgeführt werden können. Auf eine detaillierte Diskussion kann hier verzichtet werden; es wird nur der Weg zum Hauptprodukt Benzol aufgezeigt:



Die massenspektrometrische Fragmentierung des Tetraphenyl-1,3-disilacyclobutans enthält das Silaethen-Fragment nur in einer Intensität von 5.2%, so dass die oben diskutierten Folgereaktionen auch nur in untergeordnetem Masse auftreten können. Die Peaks mit m/e 105; 91 und 78 dokumentieren jedoch die Analogie zum Zerfall des Diphenylmonosilacyclobutans.

Die in den Abschnitten 1. bis 5. gegebene Interpretation des Reaktionsverhaltens phenylsubstituierter Silaethene wird durch die Ergebnisse einer unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Gasphasenpyrolyse des Cyclooctatetraens gestützt, bei der als Thermolyseprodukte in hohen Anteilen Benzol, Naphthalin und Biphenyl isoliert werden. Eine ausführliche Diskussion mechanistischer Aspekte erfolgt in einer zusammenfassenden Arbeit [3].

6. Experimentelles

Über allgemeine Untersuchungsmethoden wird in Mitteilung I dieser Reihe [4] berichtet. Die Pyrolyse erfolgte mittels der früher [5] in verschiedenen Varianten beschriebenen Apparatur, die spektroskopischen Untersuchungen der Pyrolysekondensate analog zu an anderer Stelle [6] mitgeteilten Verfahren. Die Darstellung phenylsubstituierter Monosilacyclobutane ist in Mitteilung I [4], die der Disilacyclobutane in Mitteilung II [5] beschrieben.

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. Für die massenspektrometrischen Messungen gilt unser Dank den Herren Dr. Veith und Fischer, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

Literatur

- 1 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 13.
- 2 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 190 (1980) 129.
- 3 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
- 4 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) 25.
- 5 N. Auner und J. Grobe, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) 151.
- 6 N. Auner und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459 (1979) 15.