

SILACYCLOHEXADIENYLANIONEN BIS- UND TRIS-(TRIMETHYLSILYL)-SILACYCLOHEXADIENE

G. MÄRKL*, H. HÖLLRIEGL und W. SCHLOSSER

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. August 1983)

Summary

1,1-Dialkyl(1,1-diaryl)-4-R-1-silacyclohexadienyl anions (**1**) are available by ether cleavage of the corresponding 1,1-dialkyl(1,1-diaryl)-4-methoxy-4-R-1-silacyclohexa-2,5-dienes (**4**), or by deprotonation of the 1,1-dialkyl(1,1-diaryl)-4-R-1-silacyclohexa-2,4-dienes (**3**) – which are available from **4** – with *n*-BuLi or LDA resp.

The anions **1** are regioselectively silylated by trimethylchlorosilane to give the 6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dienes (**7,8**), their alkylation or acylation occurs exclusively in 4-position to **16** or **17** resp.

Deprotonation of **7, 8** with *n*-BuLi gives the 2-trimethylsilyl-1-silacyclohexadienyl anions (**9**), with trimethylchlorosilane they react regioselectively to give the 2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dienes (**10, 11**), with alkyl halides and ketones the anion **9** reacts only in the 4-position.

The 1-silacyclohexa-2,5-dienes **22, 25, 28** substituted at the silicon atom by functional groups (O-*i*-Prop) or by hydrogen can be transformed into 2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dienes **24, 27, 33** resp., if LDA is used as base.

The easily formed 4-R-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dienyl anions (by deprotonation of **10, 11, 24, 27, 33** with LDA) react with trimethylchlorosilane regioselectively to give the 4-R-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,5-dienes **37**. Accessing **37** succeeds very simply by manifold-silylation of the 1-sila-2,4-cyclohexadienes **38** with excess trimethylchlorosilane in the presence of 3 mol LDA.

Owing to trimethylsilyl substitution in the 2,6-position of the 1-silacyclohexa-2,4-dienes, the ring-silicon atom is strongly sterically shielded, therefore reactions of functional groups at the silicon atom are restricted.

Zusammenfassung

1,1-Dialkyl(1,1-Diaryl)-4-R-1-silacyclohexadienylanionen (**1**) sind durch Ether-spaltung der entsprechenden 1,1-Dialkyl(1,1-Diaryl)-4-methoxy-4-R-1-silacyclohexa-2,5-diene (**4**) bzw. durch Deprotonierung der aus **4** erhältlichen 1,1-Dialkyl(1,1-Diaryl)-4-R-1-silacyclohexa-2,4-diene (**3**) mit *n*-BuLi bzw. LDA zugänglich.

Die Anionen **1** werden durch Trimethylchlorsilan regioselektiv zu den 6-Trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dienen (**7,8**) silyliert, ihre Alkylierung bzw. Acylierung erfolgt dagegen ausschliesslich in 4-Stellung zu **16** bzw. **17**.

Aus **7, 8** lassen sich durch Deprotonierung mit *n*-BuLi die 2-Trimethylsilyl-1-silacyclohexadienylanionen **9** darstellen, die mit Trimethylchlorsilan regioselektiv zu den 2,6-Bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dienen (**10,11**) abreagieren, ihre Umsetzung mit Alkylhalogeniden und Ketonen erfolgt ausschliesslich in 4-Stellung.

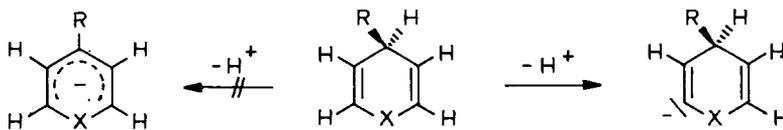
Durch funktionelle Gruppen (z.B. *O*-*i*-Prop) bzw. durch Wasserstoff am Silizium substituierte 1-Silacyclohexa-2,5-diene **22** bzw. **25, 28** können beim Einsatz von LDA als Base analog in die 2,6-Bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-diene **24, 27, 33** überführt werden.

Die durch Deprotonierung von **10, 11, 24, 27, 33** mit LDA entstehenden 4-*R*-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dienylanionen reagieren mit Trimethylchlorsilan regioselektiv zu den 4-*R*-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,5-dienen **37**. Der Zugang zu **37** gelingt besonders einfach durch Mehrfachsilylierung der 1-Sila-2,4-cyclohexadiene **38** mit überschüssigem Trimethylchlorsilan in Gegenwart von 3 Moläquivalenten LDA.

Durch die Trimethylsilylsubstitution in 2,6-Stellung der 1-Silacyclohexa-2,4-diene wird das Ringsiliziumatom sterisch so stark abgeschirmt, dass Reaktionen an funktionellen Gruppen nur noch beschränkt möglich sind.

Einleitung

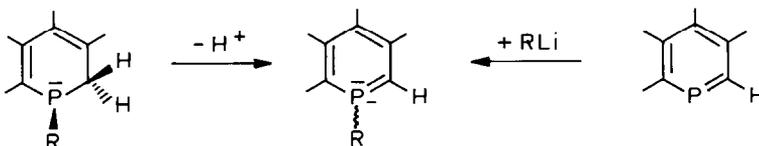
Die Deprotonierung von Heterocyclohexadienen zu Heterocyclohexadienylanionen ist sehr stark von der Natur des Heteroatoms abhängig:



($X = O, NR'$)

Die Deprotonierung von 4-Pyranen ($X = O$) [1] und *N*-Alkyl-1,4-dihydropyridinen ($X = NR'$) [2] mit *n*-BuLi/*KO*^tBu erfolgt ausschliesslich am α -ständigen Vinyl-H, wahrscheinlich verhindert die Bildung eines anti-aromatischen 8π -Systems die Deprotonierung an der Methylengruppe.

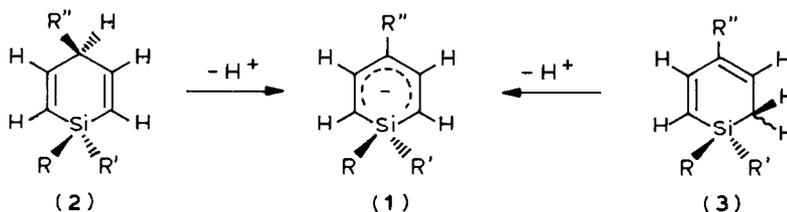
Im Gegensatz hierzu gelingt die Deprotonierung der 1,2- bzw. 1,4-Dihydrophosphorine zu den 1-*R*-Phosphorinylianionen glatt sowohl mit *n*-BuLi, PhLi, als auch mit Lithiumdialkylamiden [3].



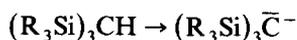
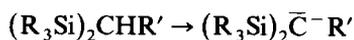
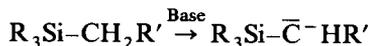
Diese Anionen bilden sich auch bei der Umsetzung der λ^3 -Phosphorine mit Lithiumalkylen bzw. Grignardverbindungen [4].

Die Erklärung für die glatte Bildung der Phosphorinylanionen ist, dass hier keine 8π -anti-aromatischen Hückelsysteme vorliegen; entsprechend dem ausgeprägten Elektronenacceptorcharakter auch des 3-bindigen Phosphors sollte sich hier eine ($d-p$) π -Doppelbindung ausbilden, die eine cyclische Konjugation im 6-Ring nicht zulässt; dementsprechend ist es irrelevant, ob – bei einem planaren Bau des Anions [5] – das freie Elektronenpaar miteinbezogen wird oder nicht, wie dies bei einer pyramidalen Struktur des Phosphin-Phosphors der Fall wäre.

Wie sind die Verhältnisse bei der Deprotonierung von 1-R-1-R'-4R''-1-Silacyclohexa-2,5-dienen **2** bzw. -2,4-dienen **3** zu den entsprechenden Silacyclohexadienylanionen **1**?



Die Bildung von Carbanionen in α -Stellung zu Trialkyl- bzw. Triaryl-silylsubstituenten durch Deprotonierung mit metallorganischen Basen wurde an zahlreichen Alkylsilanen demonstriert [6], diese Carbanionen besitzen ausserordentliche präparative Bedeutung, z.B. in der Wittig-Peterson-Carbonyl-Olefinierung [7]:

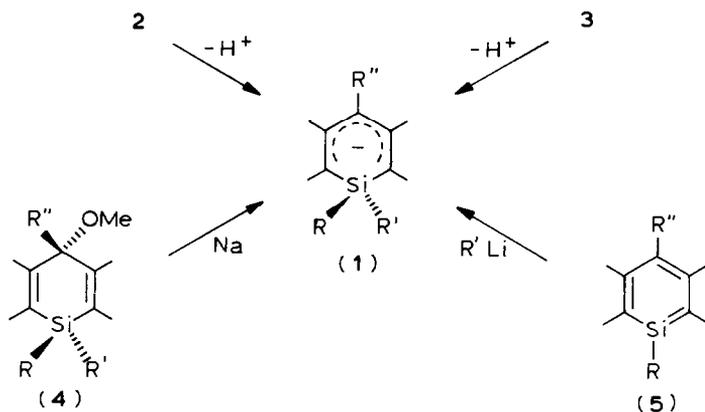


Für einfache Alkylsilane ($\text{R}' = \text{H}$, Alkyl) muss zur Deprotonierung *n*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA [8] eingesetzt werden, Benzyl- ($\text{R}' = \text{Ph}$) und Allylsilane ($\text{R}' = \text{CH}=\text{CH}_2$) werden bereits durch *n*-BuLi in HMPA in die Carbanionen überführt [9]. Die Acidität der Silane steigt ebenfalls beim Übergang von Mono- zu Bis- und Tris-silyl-alkanen, $\text{p}K_s$ -Werte sind unseres Wissens bislang aber nicht publiziert worden.

Man nimmt an, dass die Stabilisierung der Carbanionen durch α -ständige Trialkyl- bzw. Triaryl-silylgruppen neben der ($p-d$) π -Überlappung [10] auch durch eine Polarisierung der Elektronenverteilung – ohne d -Orbitalbeteiligung [11] – und eine Überlappung des Carbanionen- p -Orbitals mit dem antibindenden σ^* -Orbital einer benachbarten antiperiplanaren Si-C-Bindung bewirkt wird [12] (durch die Polarisierung der C-Si-Bindung besitzt das Silicium im σ^* -Niveau einen grossen Atomorbitalkoeffizienten).



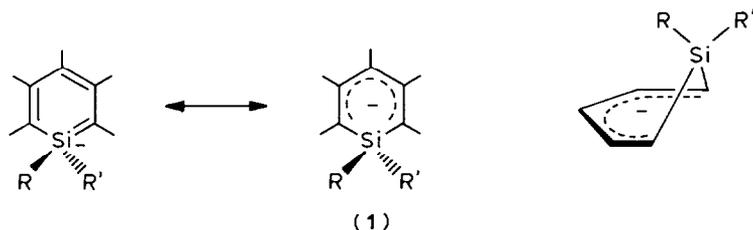
Die Deprotonierung der Silacyclohexadiene **2** bzw. **3** zu **1** gelingt analog den offenkettigen Silanen. In der Literatur sind einige Beispiele beschrieben, nach denen sowohl 1,4-Dihydrosilabenzole **2** (9,10-Dihydro-9-silaanthracen [13]) als auch 1,2-Dihydrosilabenzole **3** [14] und 1,2-Dihydro-2-silanaphthalin [15] bei der Umsetzung mit *n*-BuLi in die Anionen **1** überführt werden (Schema 1).



SCHEMA 1

Wir konnten unlängst zeigen, dass die 4-Methoxy-1,4-dihydrosilabenzole [16] bei der Etherspaltung mit Natriumpulver in siedendem *n*-Pentan glatt in die kristallin ausfallenden Natriumsalze der Anionen übergehen; die in Analogie zur Chemie der λ^3 -Phosphorine zu erwartende Umsetzung der Silabenzole **5** mit Lithiumorganyle zu **1** steht noch aus, da letztere als stabile Vertreter bislang nicht dargestellt werden konnten.

Die Silacyclohexadienylanionen **1** sind 6π -Systeme, ihre glatte Bildung ist dem eingangs diskutierten stabilisierenden Effekt des Siliziums zuzuschreiben. Ob diese Anionen "envelopartige" Struktur besitzen oder als Folge einer (*d-p*) π -Bindung eingeebnet sind, ist unseres Wissens nicht bekannt:

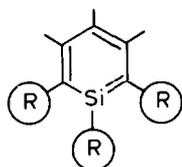


Synthese von 1,1-Dialkyl(1,1-Diaryl)-6-trimethylsilyl-4-R-1-sila-2,4-cyclohexadienen und 1,1-Dialkyl(1,1-Diaryl)-2,6-bis(trimethylsilyl)-4-R-1-sila-2,4-cyclohexadienen

Silabenzole (1-H-Silabenzol, 1-Methyl-silabenzol) wurden bislang thermolytisch aus 1-H-(1-Methyl)-1-Allyl-1-sila-2,4-cyclohexadien [17,18] bzw. 1-Methoxy-1-methyl-2-trimethylsilyl-1-sila-2,5-cyclohexadien [19] dargestellt und bei 10 K in einer organischen Matrix isoliert bzw. mit Hexafluor-2-butin oder Acetylen als Dienophil unter Bildung von Silabarrelenen [18] abgefangen.

Die durch baseninduzierte HCl-Eliminierung aus 1-Chlor-1-methyl-1-sila-2,4-cyclohexadien [20] bzw. 1,4-Di-*t*-butyl-1-chlor-2,4-cyclohexadien [21] dargestellten Silabenzole sind ebenfalls nur reaktive Zwischenstufen. 1,4-Di-*t*-butyl-1-silabenzol reagiert mit 1,3-Dienen unter Bildung der Diels-Alder-Addukte [21].

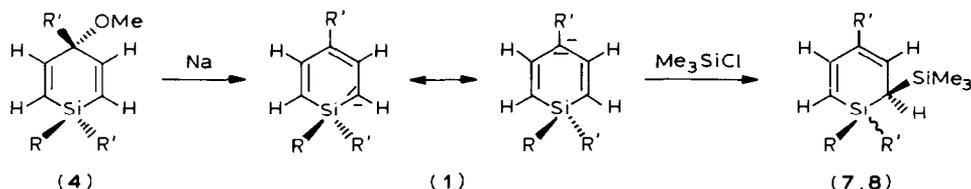
Im Hinblick auf die kürzlich gelungenen Darstellungen von kinetisch stabilisierten Diphosphenen ($R-P=P-R$, $R = 2,4,6$ -Tri-*t*-butylbenzol [22], Tris-trimethylsilyl-methan [23] und von Disilenen ($R_2Si=SiR_2$, $R =$ Mesityl [24]) ist zu erwarten, dass auch die Synthese von Silabenzolen bei kinetischer Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in 1,2- und 6-Stellung (6) möglich sein sollte:



(6)

Mit den hier beschriebenen Synthesen von in 2- und 6-Stellung durch sterisch anspruchsvolle Trialkylsilyl-Substituenten besetzten Silacyclohexadienen sollen die strukturellen Voraussetzungen für die Darstellung kinetisch stabilisierter Silabenzole geschaffen werden.

Die bei der Umsetzung von 1,1-Dialkyl(1,1-Diaryl)-4-methoxy-4-R-1-sila-2,5-cyclohexadienen mit Natriumpulver in Tetrahydrofuran entstehenden 1-Silacyclohexadienylanionen **1** [16] sind ambident, ihre Umsetzung mit Elektrophilen kann in 2,6- oder 4-Stellung erfolgen. Hofmeister [16] konnte zeigen, dass die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan ausschliesslich in α -Stellung zu den 6-Trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadienen **7**, **8** erfolgt (Schema 2).



(7 a , $R = Me$, $R' = c-C_6H_{11}$;

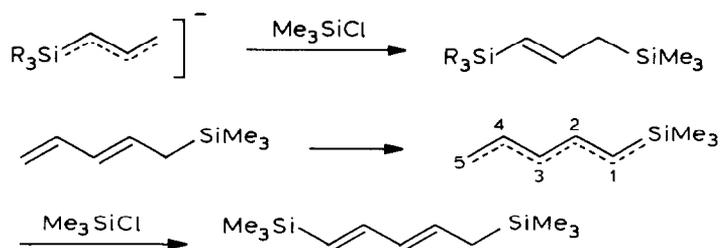
8 a , $R = C_6H_5$; $R' = c-C_6H_{11}$;

8 b , $R = R' = c-C_6H_5$)

SCHEMA 2

Dieser regioselektive Verlauf der Silylierung entspricht der Silylierung offenkettiger 1-Trimethylsilyl-allyl- und pentadienylanionen an dem dem Silylrest entgegengesetzten Ende des Systems.

Metalliertes Allylsilan reagiert mit Trimethylchlorsilan ausschliesslich in 3-Stellung zum 1,3-Bis(trimethylsilyl)-propen [25], Pentadienyllithium gibt mit Trimethylchlorsilan regio- und stereoselektiv *E*-2,4-Pentadienyltrimethylsilan [26] und 1-Trimethylsilylpentadienyllithium liefert mit Trimethylchlorsilan ebenso regioselektiv *E*, *E*-1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,3-pentadien als Ergebnis deutlicher Unterschiede der Elektronendichten in 1,3- bzw. 5-Position [27] (Schema 3).



SCHEMA 3

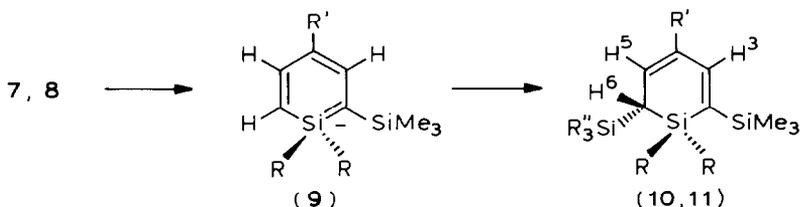
Die 1-Silacyclohexadienylanionen **1** sind den offenkettigen 1-Trimethylsilyl-pentadienylanionen vergleichbar, ihre Silylierung zu **7**, **8** entspricht der Bildung der offenkettigen 1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,3-pentadiene.

Im Gegensatz hierzu wird das aus 1-Methoxy-1-methyl-1-sila-cyclohexa-2,4-dien mit $\text{LiN}(\text{i-Prop})_2$ dargestellte 1-Sila-cyclohexadienylanion regioselektiv zu 4-Trimethylsilyl-1-sila-2,5-cyclohexadien silyliert [14c]. Ein sterischer Einfluss bei der Silylierung von **1** zu **7**, **8** durch die Substituenten in 4-Stellung kann aus diesem Grunde nicht ausgeschlossen werden.

Die als Edukte für die Bis-silylierung benötigten Monosilylierungsprodukte **7**, **8** wurden z.T. bereits publiziert [16], neue Vertreter werden beschrieben.

4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-6-trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadien (**7a**) reagiert mit *n*-BuLi in Tetrahydrofuran bei 0°C sofort unter Bildung des tiefroten Anions **9a**, bei Zugabe von Trimethylchlorsilan bei 0°C wird die Lösung langsam entfärbt. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung liefert die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 130–140°C/10⁻² Torr ein viskoses, schwach gelbes Öl, nach Elementaranalyse und Massenspektrum ist ein Bis-silylierungsprodukt entstanden.

Im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) werden zwei vinyliche Protonen (H^3 : δ 6.74 ppm (d), $J(\text{H}^3/\text{H}^5)$ 1.5 Hz; H^5 : δ 5.67 (dd), $J(\text{H}^5/\text{H}^6)$ 8.0 Hz) beobachtet; damit ist das Vorliegen von 4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **10a** zweifelsfrei gesichert:



(**10a** , $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}'' = \text{CH}_3$;

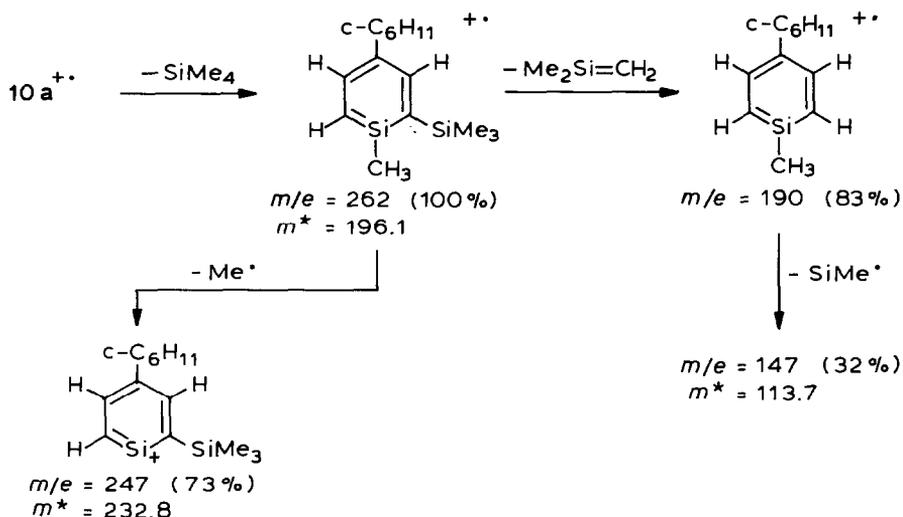
10b , $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$;

11a , $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{R}'' = \text{CH}_3$;

11b , $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}'' = \text{CH}_3$)

Für die Struktur von **10a** spricht auch das Fragmentierungsschema des 70 eV-Massenspektrums. Hier ist das 4-Cyclohexyl-1-methyl-2-trimethylsilyl-silabenzol-radikalkation der basepeak (Schema 4).

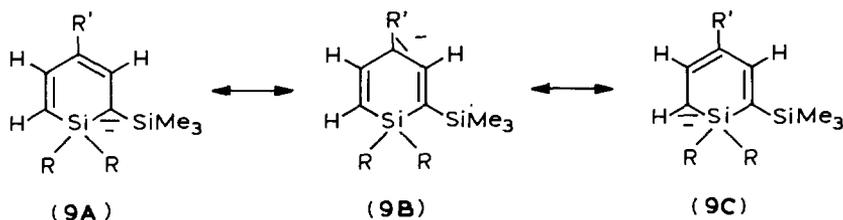
Die Umsetzung des Anions **9a** mit Triethylchlorsilan verläuft analog, man erhält das 4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-2-trimethylsilyl-6-triethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexa-



SCHEMA 4

dien **10b** als viskoses, gelbes Öl in 72% Ausbeute. Die spektroskopischen Daten von **10** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die glatte, regioselektive Silylierung von **9** zu **10** hat sterische wie elektronische Gründe. Von den mesomeren Grenzstrukturen **9A–9C** sollte **9C** gegenüber **9A** wahrscheinlich geringes Gewicht, aber höchste Reaktivität besitzen:



Die Silylierung der Anionen **9** zu den 2,6-Bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadienen **10** entspricht in ihrem regioselektivem Verlauf überdies völlig der oben zitierten Silylierung des 1-Trimethylsilylpentadienylanions zum 1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,3-pentadien [27].

Die Alkyl- bzw. Arylsubstituenten in 4-Stellung erschweren die Silylierung in dieser Position zusätzlich aus sterischen Gründen.

Über die hiervon abweichenden Ergebnisse der Alkylierung und Acylierung von **9** wird weiter unten berichtet.

Die 1,1-Diphenyl-4-R-6-trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadiene **8** bilden bei der Umsetzung mit *n*-BuLi in Tetrahydrofuran bei 0°C innerhalb von 2 h ebenfalls quantitativ die tiefroten Anionen **9**, die mit Trimethylchlorsilan unter Entfärbung abreagieren. Die destillative Aufarbeitung liefert die 1,1-Diphenyl-4-R-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadiene **11** (**11a**, R = *c*-C₆H₁₁; **11b**, R = C₆H₅) in 60 bzw. 83% Ausbeute als viskose Öle, die z.T. kristallisieren.

Die ¹H-NMR-Spektren von **11** (Tab. 1) bestätigen die Strukturzuordnung. In den

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN (60 MHz, CDCl₃) UND MASSENSPEKTREN (70 eV) DER 1,1-DIMETHYL- UND 1,1-DIPHENYL-4-R-2,6-BIS(TRIMETHYLSILYL)-1-SILACYCLOHEXA-2,4-DIENE 10, 11

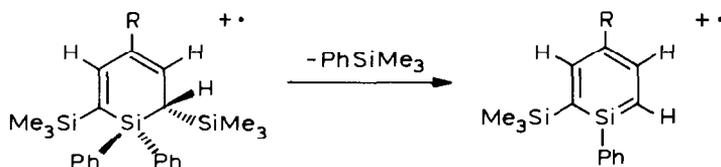
Verb.	Chemische Verschiebung δ(ppm)						Kopplungskonstante J (Hz)		
	R	R', H ⁶	SiR ₃ ''	SiMe ₃	H ³	H ⁵	H ³ /H ⁵	H ⁵ /H ⁶	
10a	0.22 (s)	0.75-2.10 (m)	-0.04 (s)	0.07 (s)	6.74 (d)	5.67 (dd)	~1.5	~8.0	
10b	0.19 (s)	0.45-2.12 (m)		0.24 (s)	6.88 (s)	5.94 (d)	-	~6.0	
11a	7.08- 7.75 (m)	1.00-2.00 (m)	-0.32 (s)	-0.16 (s)	7.08-	5.70 (d) 7.75 (m)	-	~6.0	
11b	7.08-7.80 (m)		1.77 (d)	-0.21 (s)	-0.10 (s)	7.08- 7.50 (m)	6.22 (s)	~6.0	

10a M⁺, m/e = 350 (54%); [M - CH₃]⁺, 335 (10); [M - SiMe₃]⁺, 277 (25), m* = 219.2; [M - SiMe₄]⁺, 262 (100), m* = 196.1; [262 - CH₃]⁺, 247 (73), m* = 232.8; [262 - Me₂Si=CH₂]⁺, 190 (83); [190 - SiMe₃]⁺, 147 (32), m* = 113.7.

11a M⁺, 474 (20); [M - CH₃]⁺, 459 (2); [M - SiMe₃]⁺, 401 (2); [M - SiMe₄]⁺, 386 (6); [386 - CH₃], 371 (11), m* = 356.6; [M - PhSiMe₃]⁺, 324 (100), m* = 221.4; [324 - CH₃], 309 (74), m* = 294.5; SiMe₃⁺, 73 (97).

11b M⁺, 468 (24); [M - CH₃]⁺, 453 (2), [M - SiMe₄]⁺, 380 (13); [380 - CH₃]⁺, 365 (17), m* = 350.6; [M - PhSiMe₃]⁺, 318 (100), m* = 216.1; [318 - CH₃]⁺, 303 (55), m* = 288.7.

Massenspektren (70 eV) werden die durch Eliminierung von PhSiMe_3 gebildeten Silabenzol-Radikalkationen wiederum als basepeaks beobachtet:



11a, $M^{+\bullet}$, $m/e = 474$ (20%)

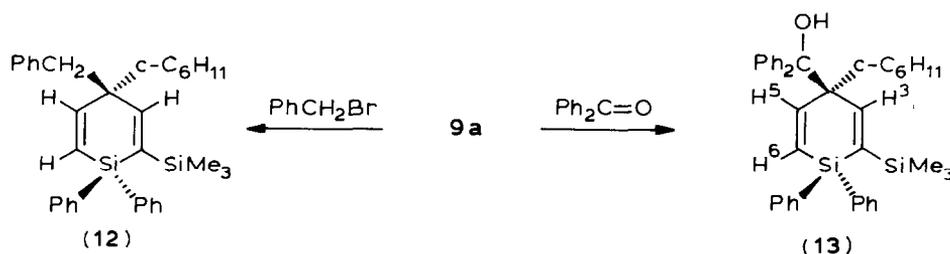
$m/e = 324$ (100%), $m^* = 221.4$

11b, $M^{+\bullet}$, $m/e = 468$ (24%)

$m/e = 318$ (100%), $m^* = 216.1$

Umsetzung der 1-Silacyclohexadienylanionen mit Alkylhalogeniden, Ketonen und Säurechloriden

Überraschend ist das Ergebnis der Umsetzung des 4-Cyclohexyl-1,1-diphenyl-2-trimethylsilylanions **9a** mit Benzylbromid bzw. Benzophenon:



Bei den in 51 bzw. 66% Ausbeute erhaltenen, farblosen, kristallinen Reaktionsprodukten **12** bzw. **13** handelt es sich um die Produkte der Alkylierung von **9a** in 4-Stellung. Die Strukturzuordnung beruht auf dem Auftreten des Hochfeldteils (H^6) eines AB-Systems, das sich nur beim Vorliegen einer unsubstituierten Vinylsilanhälfte (H^5 , H^6) in **12** bzw. **13** ausbilden kann; die Signale der Ringprotonen H^3 und H^5 fallen in den Bereich der aromatischen Multipletts. Die spektroskopischen Daten von **12** und **13** sind in Tab. 2 enthalten.

Die Umsetzung des Anions **9** mit Alkylhalogeniden bzw. Carbonylverbindungen in 4-Stellung zu **12** bzw. **13** gegenüber der Silylierung in 2-Stellung zu **10** bzw. **11** entspricht der Alkylierung und Acylierung der 4-R-1-Silacyclohexadienylanionen **15** in 4-Stellung zu **16** bzw. **17** (Schema 5, Tab. 2).

Die eingesetzten Silacyclohexadienylanionen **15** wurden entweder durch Ether-spaltung der 1,1-Di-R-4-R'-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-diene **4** mit Natrium [16] oder durch Metallierung der aus den Salzen **15** durch Hydrolyse erhältlichen 1-Silacyclohexa-2,4-diene **14** mit *n*-BuLi dargestellt:

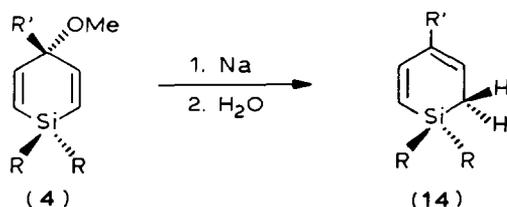
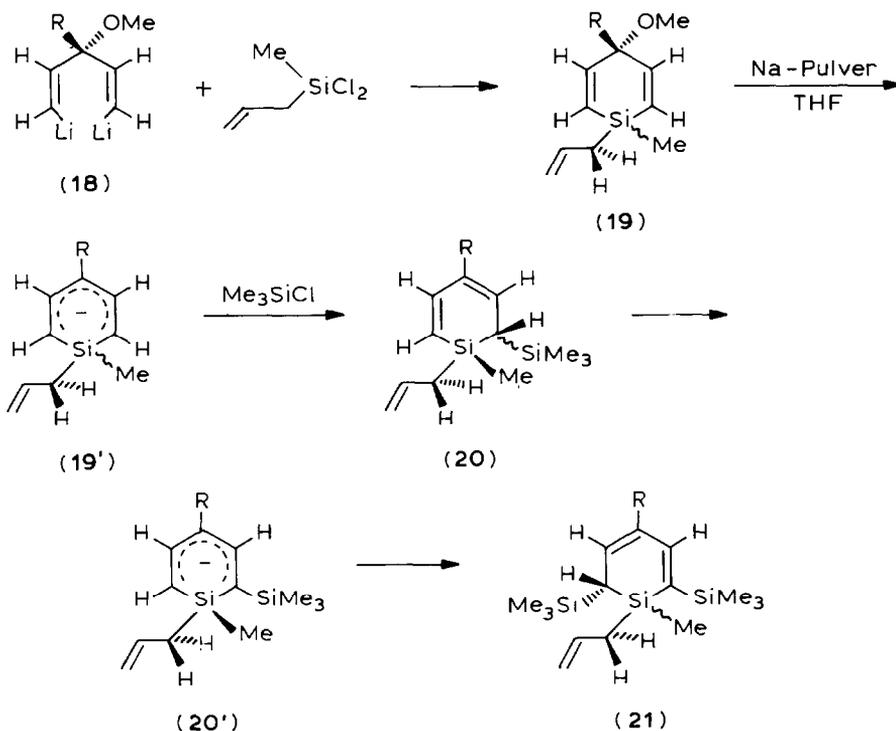


TABELLE 2
¹H-NMR-SPEKTREN (60 MHz, CDCl₃) UND MASSENSPEKTREN (70 eV) DER 1-SILACYCLOHEXA-2,5-DIENE 12, 13, 16, 17

Verb.	Chemische Verschiebung δ (ppm)					Kopplungskonstanten <i>J</i> (Hz)
	C ₆ H ₅	H ³	H ⁵	c-C ₆ H ₁₁	H ⁶	
12	6.51–7.59 (m)		0.74–	–0.20 (s) 2.23 (m)	CH ₂ : 2.87 (s)	H ⁵ /H ⁶ = 14
13	6.58–7.64 (m)		0.70–	–0.03 (s) 1.85 (m)	OH: 2.51 (s)	H ⁵ /H ⁶ = 12
16a	R	R'	R''	H ³ , H ⁵	H ² , H ⁶	H ² /H ³ = H ⁵ /H ⁶
16b	7.20–7.33 (m)	(m)	1.65(s)	6.87 (d)	6.21 (d)	14.0
16c	7.12–7.73 (m)	(m)	6.90–	6.88 (d)	6.10 (d)	15.0
	0.06 (s)	0.70–	6.90–	6.39 (d)	5.97 (d)	15.0
		2.17 (m)	7.53(m)			
17a		7.07–7.66 (m)			6.23	15.0
17b		7.05–8.04 (m)			6.50 6.16 6.43	15.0
17c	7.25–7.75 (m)		OCH ₂ : 4.30(q)	7.25 (d)	6.42 (d)	15.0
17d	–0.16 (s) 0.10 (s)	0.73– 2.01 (m)	7.10– 7.93(m)	6.48 (d)	6.05(d)	<i>J</i> (H/H) 7.0 15.0

12 M⁺, *m/e* = 492 (26%); [M – ·CH₂Ph]⁺, 401 (100%); [M – PhSiMe₃]⁺, 342 (2); [401 – Me₃SiH], 323 (17), *m*⁺ = 260.2; *m/e* = 135 (96) SiMe₃⁺, 73 (18).
13 M⁺, 584 (10); [M – ·C₆H₅]⁺, 507 (2); [M – c-C₆H₁₀]⁺, 502 (2); [M – ·OSiMe₃]⁺, 495 (4); [289 – ·OSiMe₃]⁺, 200 (100); [272 – CH₂ = SiMe₂]⁺, 200 (100); *m*⁺ = 147.0.
16a M⁺, 338 (56); [M – H⁺ – C₆H₆]⁺, 259 (25); [259 – C₆H₄]⁺, 183 (100); [C₆H₅Si]⁺, 105 (42).
16b M⁺, 414 (9); [M – ·C₇H₇]⁺, 323 (61); [323 – C₆H₆]⁺, 245 (100); *m*⁺ = 185.8; C₆H₅Si⁺, 105 (34).
16c M⁺, 296 (17); [M – ·C₇H₇]⁺, 205 (62); [205 – C₆H₁₀]⁺, 123 (100); C₇H₇⁺, 91 (34).
17a M⁺, 428 (20); [M – ·COPh], 324 (17); *m/e* = 230 (100), C₆H₅Si⁺, 105 (15).
17b M⁺, 478 (18); *m/e* = 446 (6), *m/e* = 326 (66); *m/e* = 280 (33); [·COC₁₀H₇]⁺, 155 (100).
17c M⁺, 396 (23); [M – ·CO₂Et]⁺, 324 (100); [M – ·C₆H₅]⁺, 319 (88); [319 – HCO₂Et]⁺, 245 (30).

1-sila-2,5-cyclohexadienen **19***, die glatt der Etherspaltung mit Natriumpulver in *n*-Pentan zu den Anionen **19'** unterliegen, die sich mit Trimethylchlorsilan zu den 1-Allyl-1-methyl-4-*R*-6-trimethylsilyl-1-sila-2,5-cyclohexadienen **20** umsetzen (Schema 6).



(a , R = *n*-C₆H₁₁ , b , R = CMe₃)

SCHEMA 6

Die 1-Allyl-1-sila-2,4-cyclohexadiene **20** besitzen zwei Allylsilan- und ein Vinyl- bzw. Pentadienylsilan-Strukturelement. Bei der Umsetzung mit *n*-BuLi/THF bei 0°C bildet sich ausschliesslich das Silacyclohexadienylanion (**20'**), dessen Silylierung mit Trimethylchlorsilan in 84% Ausbeute das 1-Allyl-4-cyclohexyl-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **21a** als hochviskoses Öl liefert. Die spektroskopischen Daten von **21a** (Tab. 1) lassen eine Entscheidung darüber, ob das *cis*- oder das *trans*-Isomere vorliegt, nicht zu. Im 70 eV-Massenspektrum treten die Fragmente [*M* - ·C₃H₅]⁺, *m/e* = 335; [*M* - ·SiMe₃]⁺, *m/e* = 262, *m*^{*} = 182.5; [262 - ·CH₃]⁺ ≡ 1-Alkyl-4-cyclohexyl-2-trimethylsilyl-silabenzol-Radikalkation, *m/e* = 247, *m*^{*} = 232.8 mit grösster rel. Häufigkeit auf, die Elektronenstoss-induzierte Retro-enreaktion unter Eliminierung von Propen wird nicht beobachtet. In Tab. 3 sind die ¹H-NMR- und die Massenspektren der 1-Allyl-1-silacyclohexadiene **19**–**21** aufgeführt.

* In den ¹H-NMR-Spektren von **19a** und **19b** ist jeweils nur 1 Signal für die OCH₃- und die CH₃-Protonen zu beobachten, dieser Befund bedeutet entweder, dass sich von den zu erwartenden *cis/trans*-(*E/Z*)-Isomeren nur ein Isomeres gebildet hat oder dass – weniger wahrscheinlich – diese Signale für die Isomeren zufällig zusammenfallen.

TABELLE 3

¹H-NMR- SPEKTREN (60 MHz, CDCl₃) UND MASSENSPEKTREN (70 eV) DER 1-ALLYL-1-SILACYCLOHEXA-2,5- UND -2,4-DIENE 19, 20 UND 21

Verb.	Chemische Verschiebung δ (ppm)				Kopplungskonstanten J (Hz)			
	Allyl	Si-CH ₃	R	H ²	H ³	H ⁵	H ⁶	H ² /H ³
19a	1.48(d), 4.53(m), 4.78(m),	0.04(s)	0.34- 2.13(m)	5.89 (d)	6.19 (d)	6.19 (d)	5.89 (d)	16.0 (= H ⁵ /H ⁶)
19b	5.23-5.83(m) 1.55(d), 4.60(m), 4.84(m),	0.10(s)	OCH ₃ : 2.98(s) OCH ₃ : 3.04(s)	5.98 (d)	6.46 (d)	6.46 (d)	5.98 (d)	15.0 (= H ⁵ /H ⁶)
20a a	5.29-5.89(m) 4.42-4.64(m) 4.68-4.88(m)	0.11(s) Si(CH ₃) ₃ : -0.07(s)	0.77- 2.00(m)	5.56 (d)	6.48 (d)	5.50 (d)	a	14.0; H ⁵ /H ⁶ = 8.0; H ³ /H ⁵ ~ 1.0.
20b a	4.43-4.60(m) 4.67-4.88(m) 5.38-5.80(m)	0.15 (s) Si(CH ₃) ₃ : -0.07(s)	1.03(s)	5.60 (d)	6.78 (d)	-	a	14.0; H ⁵ /H ⁶ = 5.0; H ³ /H ⁵ ~ 1.0.
21a a	4.54-4.78(m) 4.85-5.00(m) 5.52-5.97(m)	0.30(s) Si(CH ₃) ₃ : -0.01(s)	0.85- 2.08(m)	-	6.88 (d)	-	a	H ³ /H ⁵ = 1.5; H ⁵ /H ⁶ = 8.0.
21b a	4.55-4.78(m) 4.85-4.97(m) 5.39-6.11(m)	0.32(s) Si(CH ₃) ₃ : -0.01(s)	1.16(s)	-	-7.21 (d)	-	1.51 (s)	H ³ /H ⁵ = 2.0; H ⁵ /H ⁶ = 8.0.

19a M⁺, m/e = 262 (2); [M - CH₃]⁺, 247 (2); [M - OCH₃]⁺, 231 (2); [M - C₃H₅]⁺, 221 (11); [221 - CH₃OH]⁺, 189 (23); [M - C₆H₁₁]⁺, 179 (100); [179 - CH₃OH], 147 (42).

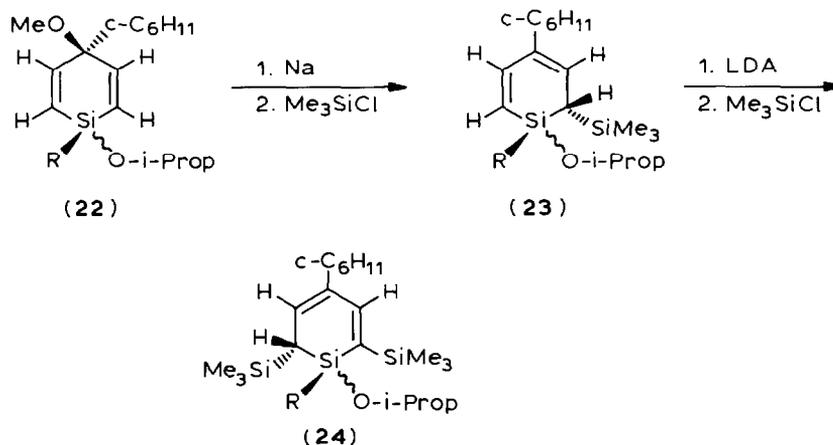
20a M⁺, 304 (9); [M - C₃H₅], 263 (70), m* = 227.5; [M - C₆H₁₀]⁺, 232 (12); [232 - C₃H₅]⁺, 191 (30); [263 - SiMe₃], 190 (40); [190 - C₄H₉]⁺, 133 (100); SiMe₃⁺, 73 (91).

21a M⁺, 376 (4); [M - C₃H₅], 335 (47), m* = 298.5; [M - SiMe₃]⁺, 262 (9), m* = 182.6; [262 - CH₃]⁺, 247 (24), m* = 232.8; SiMe₃⁺, 73 (100).

a Die Signale von Allyl-CH₂ und H⁶ fallen in den e-C₆H₁₁- bzw. C(CH₃)₃-Bereich.

2,6-Bis-trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadiene mit funktionellen Gruppen am Silizium

Das aus der Dilithiumverbindung **16a** ($R = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) durch Umsetzung mit Dichlor-methyl-*i*-propoxysilan als *cis/trans*-(*E/Z*)-Isomerengemisch in 77% Ausbeute erhältliche 4-Cyclohexyl-4-methoxy-1-methyl-1-*i*-propoxy-1-sila-2,5-cyclohexadien **22a** unterliegt mit Natriumpulver in siedendem *n*-Pentan glatt der Etherspaltung zum Natriumsalz des Silacyclohexadienylanions, das mit Trimethylchlorsilan in 87% Ausbeute zum 4-Cyclohexyl-1-methyl-1-*i*-propoxy-6-trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadien **23a** abreagiert (Schema 7).



(a , $R = \text{CH}_3$; b , $R = \text{O-}i\text{-Prop}$)

SCHEMA 7

Die Durchführung dieser Reaktionssequenz von Dichlor-di-*i*-propoxysilan ausgehend liefert **22b** als farbloses Öl in 65% Ausbeute, dessen Etherspaltung mit Natriumstaub in siedendem THF und anschließende Silylierung mit Trimethylchlorsilan **23b** in nur 18% Ausbeute ergibt. Führt man indes die Etherspaltung mit Natriumstaub in Gegenwart von Trimethylchlorsilan durch, dass lässt sich die Ausbeute an **23b** auf 90% steigern.

Beim Versuch der Deprotonierung der Silacyclohexadiene **23** mit Lithiumorganyle (n-BuLi, t-BuLi) läuft die nucleophile Substitution des *i*-Propoxyrestes durch n-Butyl bzw. t-Butyl der Bildung des Anions den Rang ab; es bildet sich zunächst 1-n-Butyl- bzw. 1-t-Butyl-4-cyclohexyl-1-methyl-6-trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadien, das bei der Umsetzung mit überschüssigem RLi in das Anion übergeht.

Mit Lithiumdiethylamid in Tetrahydrofuran bei 0°C bilden die monosilylierten Silacyclohexadiene **23a**, **23b** jedoch glatt die tiefroten Anionen, die mit Trimethylchlorsilan zu **24a**, **24b** silyliert werden.

Im 4-Cyclohexyl-1-methyl-1-isopropoxy-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **24a**, einem schwach gelben, hochviskosen Öl, sind das Heteroatom und C⁶ chiral. Da in den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 4) für die Me₃Si-Substituenten in 2- und 6-Stellung nur zwei scharfe Singulets (bei -0.07 und 0.10 ppm) beobachtet werden, kann von den zwei zu erwartenden diastereomeren Enantiomerenpaaren nur eines, wahrscheinlich das *E*-Isomere, gebildet worden sein. Die Isopropoxygruppe ist

TABELLE 4

¹H-NMR-SPEKTRUM (60 MHz, CCl₄), UND MASSENSPEKTRUM (70 eV) DER 1-ISO-PROPOXY-2,6-BIS(TRIMETHYLSILYL)-1-SILACYCLOHEXA-2,4-DIENE (24)

Verb.	Chemische Verschiebung δ (ppm)				Kopplungskonstanten J (Hz)			
	O-i-Prop	Si-CH ₃	2-SiMe ₃	6-SiMe ₃	c-C ₆ H ₁₁	H ³	H ⁵	H ⁵ /H ⁶
24a	0.95 (d)	0.22 (s)	0.10 (s)	-0.07 (s)	0.80-	6.97 (d)	5.84 (dd)	1.5
	3.67 (sept.)				2.15 (m)			J(H/HX)(O-i-Prop) = 6.0
24b^a	1.02 (d)	-	0.05 (s)	-0.08 (s)	0.65-	6.87(d)	5.74 (dd)	2.0
	1.20 (d)				1.97 (m)			J(H/HX)(O-i-Prop) = 6.0
	3.80 (sept.)							
	4.25 (sept.)							

24a M⁺, m/e = 394 (15%); [M - ·CH₃]⁺, 379 (4); [M - C₃H₆]⁺, 352 (26); [M - ·C₃H₇], 351 (72), m* = 312.7; [M - Me₃SiOiProp]⁺, 262 (44); SiMe₃⁺, 73 (100).
24b M⁺, 438 (10); [M - ·CH₃]⁺, 423 (3); [M - C₃H₆]⁺, 396 (7), m* = 358.0; [396 - Me₂CO]⁺, 338 (21); [396 - ·OiProp]⁺, 337 (46); [396 - i-PropOH]⁺, 336 (39); [396 - Me₃SiO]⁺, 307 (9), SiMe₃⁺, 73 (100).

^a Die i-Propoxysubstituenten sind magnetisch nicht äquivalent, die chemischen Verschiebungen δ 1.02, 3.80 ppm werden der cis-i-Propoxygruppe zugeordnet.

rotationsbehindert, die beiden CH_3 -Gruppen treten jeweils als Dubletts bei 0.93 und 0.96 ppm ($J(\text{H}/\text{H})$ 7.0 Hz) auf.

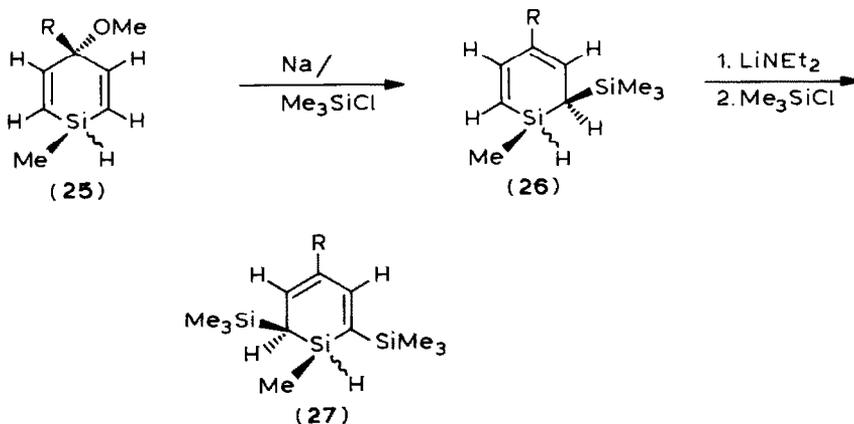
Das im 70 eV-Massenspektrum von **24a** neben dem basepeak $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$, $m/e = 351$, $m^* = 312.7$ auftretende Silabenzolradikalkation $[\text{M} - \text{Me}_3\text{SiO-i-Prop}]^+$, $m/e = 262$ (44%) erscheint im 12 eV-Spektrum als basepeak (Tab. 4).

Im 4-Cyclohexyl-1,1-diisopropoxy-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **24b** sind die beiden i-Propoxygruppen diastereotop. Die Signale der OCHMe_2 -Protonen treten als deutlich voneinander getrennte Septetts auf (*cis* 3.80, *trans* 4.25 ppm), die Signale der Methylprotonen liegen für die *trans*-Verbindung bei 1.20 ppm (d), für die *cis*-Verbindung treten wegen sterischer Rotationshinderung 2 Dubletts bei 1.00 und 1.03 ppm auf (Tab. 4).

Im 70 eV-Massenspektrum tritt – im Gegensatz zu **24a** – das erwartete, durch Eliminierung von $\text{Me}_3\text{Si-O-i-Prop}$ entstehende Silabenzolradikalanion nicht auf, statt dessen wird ein 1-Trimethylsiloxy-1-silabenzolradikalanion ($m/e = 336$) beobachtet, das wahrscheinlich aus dem durch Silylwanderung im $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6]$ -Fragment entstehenden 1-Isopropoxy-1-trimethylsiloxy-1,2-dihydrosilabenzol ($m/e = 396$) durch Eliminierung von Isopropanol resultiert.

1-Methyl-1-H-4-R-2,6-bis-trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadiene

Die als Edukte eingesetzten 1-H-4-Methoxy-1-methyl-4-R-1-sila-2,5-cyclohexadiene **25** werden durch Umsetzung der Dilithiumverbindungen **16** mit Dichlormethylsilan als *cis/trans*-(*E/Z*)-Isomere in 49–54% Ausbeute erhalten (Schema 8).



(**a** , $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$; **b** , $\text{R} = \text{CMe}_3$)

SCHEMA 8

Die Etherspaltung von **25** mit Natriumpulver in siedendem n-Pentan zeigt einige Besonderheiten. Während die Cyclohexylverbindung **25a** mit Natrium in Gegenwart von Trimethylchlorsilan direkt in 54% Ausbeute zur Trimethylsilylverbindung **26a** abreagiert, versagt diese Methode unverständlicherweise bei der 4-t-Butylverbindung **25b**. Die Darstellung von **25b** gelingt aber ohne weiteres, wenn man zunächst die Etherspaltung mit Natriumpulver in siedendem n-Pentan durchführt und dann das

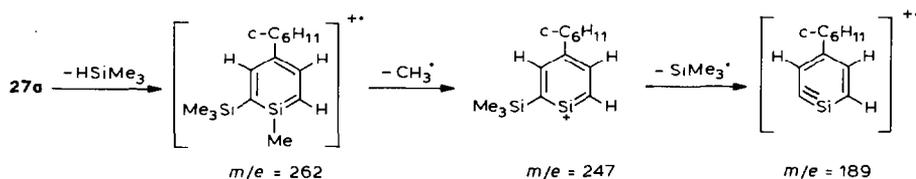
gebildete Natriumsalz mit Trimethylchlorsilan umgesetzt, Ausbeute 34%. Während bei der Darstellung von **26a** das bei der Etherspaltung gebildete Natriummethanolat sofort mit überschüssigem Trimethylchlorsilan abreagiert, bildet sich bei der Darstellung von **26b** neben dem Natriumsalz die äquimolare Menge Natriummethanolat; eine nucleophile Substitution von Si-H durch OCH_3^- findet im Silacyclohexadienylanion aber offenbar nicht statt.

Die Deprotonierung von **26** zu den trimethylsilylsubstituierten Anionen gelingt wiederum nicht mit *n*-BuLi oder *t*-BuLi, da diese Basen die Si-H-Bindung nucleophil substituieren.

Lithiumdiisopropylamid in THF bei 0°C deprotoniert **26** augenblicklich unter Ausbildung der tiefroten Farbe der Anionen, die mit Trimethylchlorsilan glatt zu den 1-H-1-Methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-4-R-1-sila-2,4-cyclohexadienen **27** silyliert werden.

In **27** sind das Ring-Siliziumatom und C⁶ chiral, die ¹H-NMR-Spektren zeigen, dass beide diastereomeren Enantiomerenpaare (*E/Z*-Isomere) gebildet werden (Tab. 5).

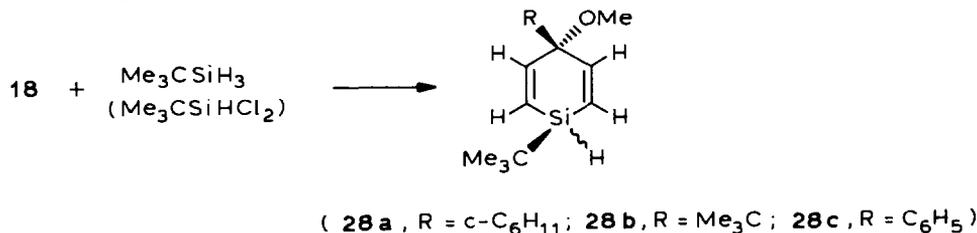
Im 70 eV-Massenspektrum von **27a** ist das durch Eliminierung von HSiMe_3 gebildete Silabenzolradikalkation basepeak (Tab. 5, Schema 9).



SCHEMA 9

1-t-Butyl-1-H-4-R-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien

Für die Darstellung der als Edukte benötigten 1-t-Butyl-1-H-4-methoxy-4-R-1-sila-2,5-cyclohexadiene **28** eignet sich die Umsetzung der Dilithiumverbindungen **16** mit *t*-Butylsilan am besten, man erhält **28** in 67–70% Ausbeute als farblose bis schwach gelbe Öle:

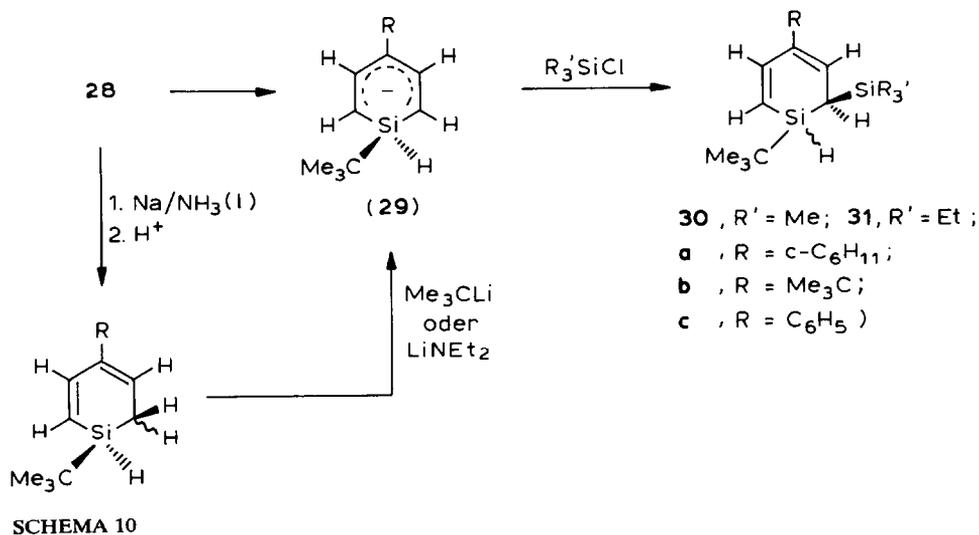


Die Umsetzung von **16** mit *t*-Butyl-dichlorsilan liefert **28** in vergleichbar guten Ausbeuten; die Synthese von *t*-Butyldichlorsilan aus Silikochloroform und *t*-Butyllithium in *n*-Pentan bei -78°C gelingt jedoch nur mit 18% Ausbeute, während *t*-Butylsilan aus dem *t*-Butyl-trichlorsilan durch Reduktion mit LiAlH_4 in 79% Ausbeute zugänglich ist.

Bei der Umsetzung mit *t*-Butylsilan entsteht von den für **28** zu erwartenden

cis/trans(E/Z)-Isomeren eines bevorzugt (**28a**: 88/12; **28b**: 88/12; **28c**: 85/15), eine Entscheidung darüber, ob das hauptsächlich gebildete Isomere *E*- oder *Z*-Struktur besitzt, steht noch aus. Die Isomerenverhältnisse von **28** bei der Umsetzung von **16a** mit $\text{Me}_3\text{CSiHCl}_2$ sind völlig verschieden (55/45).

Die Etherspaltung von **28** zu den Silacyclohexadienylanionen **29** gelingt am besten mit Natriumstaub in siedendem Petrolether (50–70°C), die Na-Salze liefern bei der anschliessenden Umsetzung mit Trimethyl- bzw. Triethylchlorsilan glatt in 40–70% Ausbeute die 1-*t*-Butyl-1-*H*-4-*R*-6-trialkylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadiene **30**, **31** (Schema 10).



Unter den Reaktionsbedingungen erfolgt keine nucleophile Substitution der Si–H-Bindung durch das bei der Etherspaltung gebildete Natriummethanolat. Die durch Etherspaltung von **28** mit Natrium in flüssigem Ammoniak und anschliessende Hydrolyse erhältlichen Sila-2,4-cyclohexadiene **32** können durch sterisch gehinderte Basen, z.B. *t*-BuLi oder Lithiumdiisopropylamid, ebenfalls glatt in die tiefroten Anionen **29** überführt werden; das aus **32b** dargestellte Anion **29b** reagiert mit Triethylchlorsilan zum 1,4-Di-*t*-butyl-1-*H*-6-triethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadien **31b**.

Bei der Umsetzung von 1-*t*-Butyl-4-cyclohexyl-6-trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadien **30a** mit Lithiumdiethylamid, Lithiumdiisopropylamid bzw. *t*-Butyllithium in THF bildet sich augenblicklich die tiefrote Farbe der Silacyclohexadienylanionen, bei der Zugabe von Trimethylchlorsilan entfärbt sich die Reaktionslösung. Die destillative Aufarbeitung liefert unerwartet das Edukt **30a** zurück. Wie ist dieses Ergebnis zu erklären?

Bei der direkten Hydrolyse des Anions liefert die anschliessende Destillation 1-*t*-Butyl-4-cyclohexyl-1-*H*-1-sila-2,4-cyclohexadien **32a**, bei dem gebildeten Anion müsste es sich also um das 1-*t*-Butyl-4-cyclohexyl-1-sila-cyclohexadienylanion handeln. Die sterische Abschirmung durch die *t*-Butylgruppe am Silizium blockiert die Deprotonierung in α -Stellung, statt dessen greift die Base als Nucleophil am Silizium der Trimethylsilylgruppe unter Eliminierung des Silylrestes an (Schema 11).

In Übereinstimmung mit dem angenommenen Mechanismus wird die Lösung des

TABELLE 5

¹H-NMR-SPEKTREN (60 MHz, CCl₄) UND MASSENSPEKTREN (70 eV) DER SILYLSUBSTITUIERTEN 1-H-1-METHYL- UND 1-t-BUTYL-1-H-1-SILA-CYCLOHEXA-2,4-DIENE **26**, **27**, **30** UND **31**

Verb.	Chemische Verschiebung δ (ppm)						Kopplungskonstanten J (Hz)					
	Si-Me	Si-H	6-SiMe ₃	2-SiMe ₃	R/H ⁶	H ³ /H ²	H ⁵	H ² /H ³	H ³ /H ⁵	H ⁵ /H ⁶		
26b	0.05 (d)	4.04 (m)	-0.05 (s)	-	1.02 (s)	6.80 (d)	5.66 (d)	15.0	~1.5	9.0		
	J(CH ₃ /Si-H)	4 Hz	-	-	-	5.72 (d)	-	-	-	-		
27a	0.00 (m)	4.09 (m)	-0.07 (s)	0.05 (s)	0.70-	6.71 (s)	5.56 (d)	-	-	7.0		
					2.06 (m)							
27b	0.09 (m)	4.16 (m)	-0.01 (s)	0.27 (s)	1.10 (s)	7.09 (s)	5.80 (d)	-	-	7.0		
30a	SiCMe ₃ :	3.73 (s)	-0.04 (s)	-	0.82-	6.63 (d)	5.50 (d)	14.0	~1.0	6.0		
	0.70 (s)				2.02 (m)	5.68 (d)						
30b	0.80 (s)	3.70 (s)	-0.04 (s)	-	1.00 (s)	6.82 (d)	5.64 (d)	14.0	~1.5	8.0		
						5.70 (d)						
30c	0.92 (s)	3.83 (s)	0.08 (s)	-	7.15 (m)	7.05 (d)	6.10 (d)	14.0	1.0	7.5		
31b	0.87 (s)	3.82 (s)	6-SiEt ₃ : 0.50-	-	1.07 (s)	5.90 (d)	5.73 (d)	15.0	1.5	6.0		
			1.40 (m)			6.98 (dd)						
						5.87 (d)						

33a	0.99 (s)	3.91 (s)	0.13 (s)	2-SiEt ₃ H ⁶ 0.72–1.39 (m)	1.20 (s)	7.25 (s)	5.93 (d)	–	8.0
33b	0.92 (s)	3.88 (s)	2.6-SiEt ₃ H ⁶ 0.48–1.46 (m)		1.12 (s)	7.35 (s)	5.91 (d)	–	~1.0 8.0
26b	M^{++} ; $m/e = 238$ (12%); $[M - \cdot CH_3]^+$, 223 (7); $[M - \cdot t-Bu]^+$, 181 (4); $[M - Et_3SiH]^+$, 164 (74), $m^* = 113.0$; $[164 - \cdot CH_3]^+$, 149 (100), $m^* = 135.3$; $SiMe_3^+$, 73 (58).								
27a	M^{++} , 336 (6); $[M - Me_3SiH]^+$, 262 (24); $[262 - \cdot CH_3]^+$, 247 (13); $[262 - \cdot SiMe_3]^+$, 189 (100).								
30a	M^{++} , 306 (21); $[M - \cdot CH_3]^+$, 291 (4); $[M - \cdot C_4H_9]^+$, 249 (36), $m^* = 202.6$; $[M - Me_3SiH]^+$, 232 (100), $m^* = 175.9$; $[232 - C_4H_9]^+$, 176 (50), $m^* = 135.5$; $SiMe_3^+$, 73 (87).								
30b	M^{++} , 280 (23); $[M - \cdot CH_3]$, 265 (7); $[M - \cdot C_4H_9]^+$, 223 (60); $[M - Me_3SiH]^+$, 206 (100); $[206 - \cdot CH_3]$, 191 (45), $m^* = 177.1$; $[206 - C_4H_9]^+$, 150 (23); $[206 - \cdot C_4H_9]^+$, 149 (60); $SiMe_3^+$, 73 (98).								
30c	M^{++} , 300 (13); $[M - \cdot CH_3]$, 285 (2); $[M - \cdot C_4H_9]^+$, 243 (11); $[M - Me_3SiH]^+$, 226 (100), $m^* = 170.2$; $[226 - \cdot CH_3]$, 211 (29), $m^* = 197.0$; $[226 - C_3H_6]^+$, 184 (21), $m^* = 149.8$; $[226 - \cdot C_4H_9]$, 169 (17); $SiMe_3^+$, 73 (94).								
31b	M^{++} , 322 (3); $m/e = 217$ (100); $[M - Et_3SiH]^+$, 206 (27); $[217 - \cdot C_2H_5]^+$, 188 (84), $m^* = 162.9$; $[188 - \cdot C_3H_7]^+$, 161 (46), $m^* = 137.9$.								
33a	M^{++} , 394 (19); $[M - \cdot C_4H_9]^+$, 337 (100), $m^* = 288.2$; $[M - Et_3SiH]^+$, 320 (38); $m^* = 259.9$; $m/e = 279$ (73); $[M - Me_3SiH]^+$, 263 (31); $[320 - Et_2Si=CHMe]^+$, 206 (32); $SiEt_3^+$, 115 (35); $SiMe_3^+$, 73 (84).								
33b	M^{++} , 436 (<1); $[M - \cdot C_4H_9]^+$, 379 (3); $[M - Et_3SiH]^+$, 320 (5); $[320 - \cdot C_4H_9]$, 263 (7); $m/e = 206$ (72); $[320 - Et_2Si=CHMe]^+$, 206 (22); $m/e = 189$ (100).								

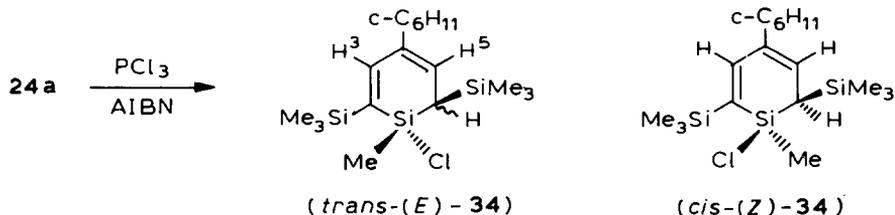
– $\text{Et}_2\text{Si}=\text{CHMe}]^+$, $m/e = 206$ (32%) treten mit hoher relativer Häufigkeit auf. In **33b** werden die entsprechenden Silabenzolradikalkationen $[M - \text{HSiEt}_3]^+$, $m/e = 320$ und $[320 - \text{Et}_2\text{Si}=\text{CHMe}]^+$, $m/e = 206$ nur mit 5 bzw. 22% rel. Int. beobachtet (Tab.5).

Substitutionsreaktionen am Ringsiliziumatom der 2,6-Bis-trialkylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadiene

Während in den 6-Trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadienen Substitutionsreaktionen am Ringsiliziumatom, z.B. $\text{>Si-OR} \xrightarrow{\text{PCl}_3} \text{>Si-Cl}$, $\text{>Si-OR} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{>Si-H}$ und $\text{>Si-H} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{>Si-Cl}$ relativ glatt durchgeführt werden können, bereiten entsprechende Substitutionen in den 2,6-Bis(trialkylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadienen wegen der sterischen Abschirmung des Heteroatoms durch die Silylreste erhebliche Schwierigkeiten.

Si-OR → *Si-Cl-Austausch*

4-Cyclohexyl-1-methyl-1-isopropoxy-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **24a** reagiert mit PCl_3 in siedendem Ether auch bei mehrtägiger Reaktionszeit nicht. Erst in Gegenwart von Azoisobuttersäurenitril gelingt der $\text{>Si-O-i-Prop} \rightarrow \text{>Si-Cl}$ -Austausch, das 1-Chlor-4-cyclohexyl-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **34** wird als schwach gelbes Öl in 48% Ausbeute erhalten:



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **34** bestätigt die Bildung der diastereomeren Enantiomerenpaare *E/Z*-**34**, aus den Signalen für H^3/H^5 und für SiMe_3 ergibt sich ein Isomerenverhältnis von 75/25, hierbei liegt wahrscheinlich das *E*-Isomere als Hauptprodukt vor (Tab. 6).

Im 70 eV-Massenspektrum von **34** ist das durch Eliminierung von Me_3SiCl gebildete Silabenzolradikalkation basepeak (Tab. 6, Schema 12).

Die Umwandlung des 4-Cyclohexyl-1-diisopropoxy-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadiens **24b** in die 1,1-Dichlorverbindungen gelingt weder mit PCl_3/AIBN in siedendem Ether, noch mit BCl_3 oder AlCl_3 in *n*-Pentan. Das von Corey [30] für die Spaltung sterisch abgeschirmter Silylether als besonders geeignet empfohlene $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ führt ebenfalls nicht zum 1,1-Difluorderivat.

Si-O-i-Prop → *Si-H-Austausch*

Der reduktive $\text{Si-OR} \rightarrow \text{Si-H}$ -Austausch im 4-Cyclohexyl-1-methyl-1-isopropoxy-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **24a** mit LiAlH_4 in THF gelingt erst bei 20 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur. Die chromatographische und

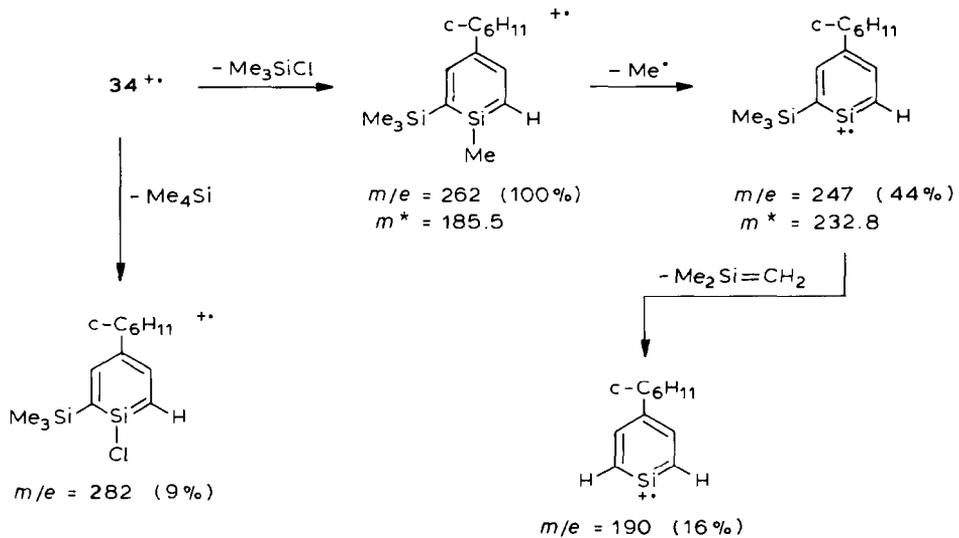
TABELLE 6

¹H-NMR-SPEKTRUM (60 MHz, CCl₄) UND MS-SPEKTRUM (70 eV) DER 1-SILACYCLOHEXA-2,4-DIENE 34 UND 35

Verb.	Chemische Verschiebung δ (ppm)					Kopplungskonstante J (Hz)			
	Si-CH ₃	Si-H	2-SiMe ₃	6-SiMe ₃	c-C ₆ H ₁₁ , H ⁶	H ³	H ⁵	H ² /H ³	H ⁵ /H ⁶
<i>E</i> -34	0.39 (s)	-	0.11 (s)	0.03 (s)	0.80- 2.06 (m)	6.70 (d)	5.63 (d)	1.5	6.0
<i>Z</i> -34	0.60 (s)	-	0.11 (s)	-0.04 (s)	0.80- 2.06 (m)	6.84 (d)	5.76 (d)	1.5	6.0
35	-	4.17 (s)	0.04 (s)	0.00 (s)	0.85- 2.14 (m)	6.93 (s)	6.52 (d)	-	8.0

34 M⁺⁺, 370 (5); [M - ·CH₃], 355 (3); [M - SiMe₃]⁺⁺, 282 (9); [M - Me₃SiCl]⁺⁺, 262 (100), m* = 185.5; [262 - ·CH₃]⁺, 247 (44), m* = 232.8; [247 - Me₂Si=CH₂]⁺⁺, 190 (16); [190 - ·SiCH₃], 147 (29); SiMe₃⁺, 73 (98).

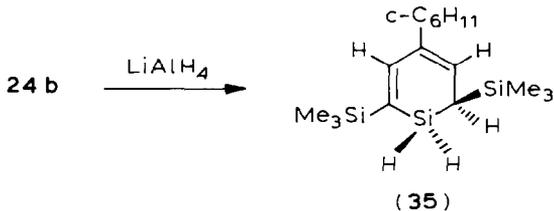
35 M⁺⁺, 322 (6); [M - Me₃SiH]⁺⁺, 248 (39), m* = 191.0; [248 - ·CH₃]⁺, 233 (27), m* = 218.9; SiMe₃⁺, 73 (100).



SCHEMA 12

destillative Aufarbeitung liefert in nur 16% Ausbeute das 1-H-Silacyclohexadien **27a**, das mit dem direkt dargestellten Produkt identisch ist.

Die Umsetzung der 1,1-Diisopropoxyverbindung **24b** mit LiAlH_4 in siedendem THF (Reaktionszeit 24 h) liefert in 46–58% Ausbeute ein farbloses Öl, bei dem nach den analytischen und spektroskopischen Befunden das 4-Cyclohexyl-1,1-di-H-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,6-cyclohexadien **35** vorliegt:



Im 70 eV-Massenspektrum ist das durch Eliminierung von HSiMe_3 entstehende Silabenzolradikalkation, $m/e = 248$, $m^* = 191.0$ basepeak.

Si-H → *Si-Cl*-Austausch

Im Modellversuch konnte gezeigt werden, dass 4-Cyclohexyl-1-H-1-methyl-6-trimethylsilyl-1-sila-2,4-cyclohexadien **26a** mit PCl_5 in siedendem CCl_4 innerhalb von 30 min in 75% Ausbeute zum 1-Chlorderivat umgesetzt werden kann.

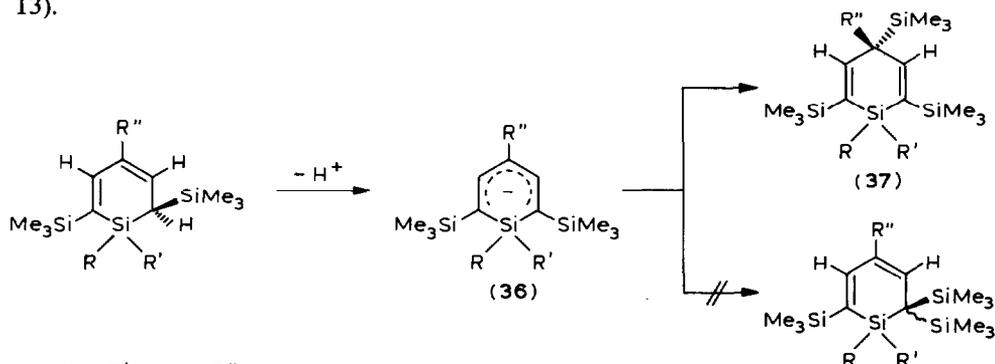
4-Cyclohexyl-1-H-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **27a** reagiert analog mit PCl_5 in siedendem CCl_4 innerhalb von 2 h vollständig ab, die destillative Aufarbeitung liefert das Chlorderivat **34** als schwach gelbes Öl in 81% Ausbeute.

Überraschenderweise gelingt dieser $\text{Si-H} \rightarrow \text{Si-Cl}$ -Austausch mit dem 1,1-Di-H-1-sila-2,4-cyclohexadien **35** nicht. Selbst nach mehrtägigem Erhitzen von **35** mit überschüssigem PCl_5 in siedendem CCl_4 wird das Edukt zurückerhalten. Die Umsetzungen von **35** mit $t\text{-BuCl}/\text{AlCl}_3$, mit $\text{SbF}_3/\text{CCl}_4$ [31], $\text{KF}/[18]$ -Krone-6 in

Acetonitril führen ebenfalls nicht zu den erwarteten Halogenierungsprodukten. Diese Ergebnisse zwingen zu der Annahme einer vollständigen sterischen Abschirmung von >SiH_2 durch die Trimethylsilylsubstituenten in 2- und 6-Stellung.

4-Cyclohexyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadiene

Analog dem reaktiven Verhalten der 6-Trimethylsilyl-4-R-1-sila-2,4-cyclohexadiene war zu erwarten, dass sich auch die 2,6-Bis(trimethylsilyl)-4-R-1-sila-2,4-cyclohexadiene durch Basen in die Silacyclohexadienyl-anionen **36** überführen lassen. Die Anionen **36** sind wiederum ambident, wenn eine weitere Silylierung gelingt, so war sie als Zweitsubstitution in 2,6-Stellung bzw. 4-Stellung zu erwarten (Schema 13).



- (a , $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$; $\text{R}'' = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$;
 b , $\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{O-i-Prop}$; $\text{R}'' = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$;
 c , $\text{R} = \text{R}' = \text{O-i-Prop}$; $\text{R}'' = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$)

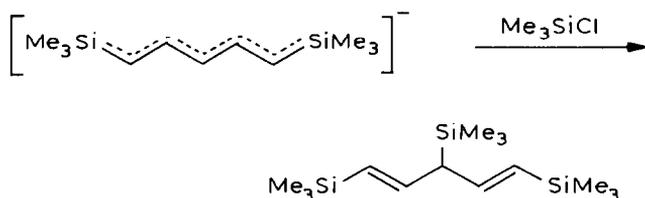
SCHEMA 13

4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **10a** reagiert mit *n*-BuLi in THF bei 0°C praktisch augenblicklich zum tiefroten Anion **36**, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$, $\text{R}'' = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$. Der Grund für die glatte Bildung des Anions ist die Mesomeriestabilisierung des Carbanions durch die beiden Trimethylsilylreste in 2,6-Stellung.

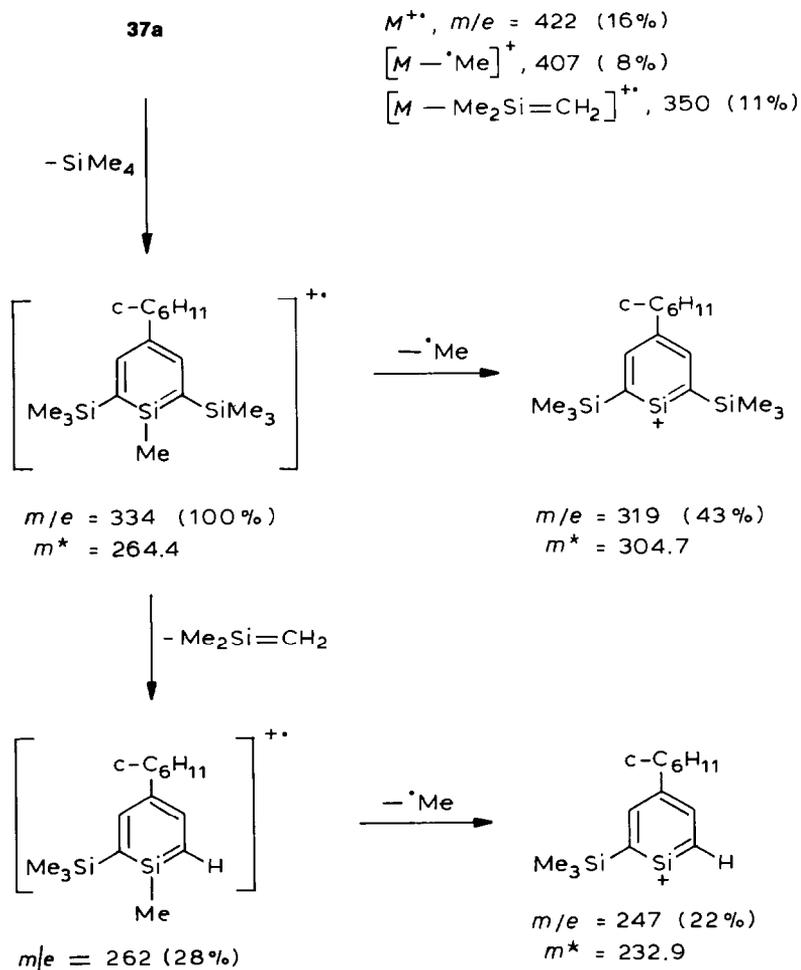
Diese Stabilisierung dürfte – neben sterischen Aspekten – auch dafür verantwortlich sein, dass bei der Umsetzung des Anions mit Trimethylchlorsilan die dritte Silylierung regioselektiv in 4-Stellung erfolgt. Aus **10a** wird in 63% Ausbeute das 4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadien **37a** als hochviskoses, schwach gelbes Öl erhalten, das in der Kälte langsam kristallisiert. Entsprechend der symmetrischen Struktur von **37a** werden die Ringprotonen H^3 , H^5 als Singulett bei 6.62 ppm beobachtet (Tab. 7).

Im Massenspektrum von **37a** (70 eV) (Schema 14) ist das durch Eliminierung von SiMe_3 entstehende Silabenzolradikalanion ($m/e = 334$) basepeak.

Die regioselektive Silylierung von **36** in 4-Stellung zu **37** ist in Übereinstimmung mit dem reaktiven Verhalten von 1,5-Bis(trimethylsilyl)pentadienyl-lithium (kalium), das mit Trimethylchlorsilan ausschliesslich zum *E*, *E*-1,3,5-Tris(trimethylsilyl)-1,4-pentadien [26] abreagiert.

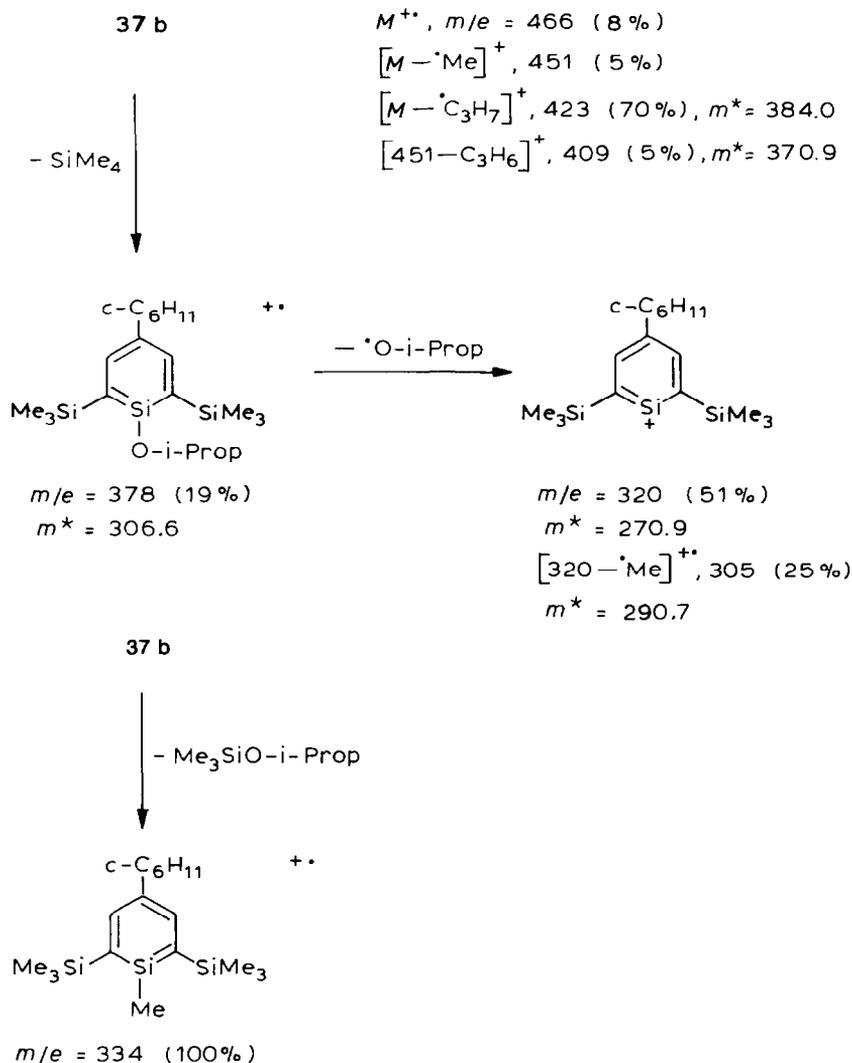


Die Deprotonierung von 4-Cyclohexyl-1-methyl-1-isopropoxy-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-2,4-cyclohexadien **24a** und der 1,1-Diisopropoxyverbindung **24b** zu den Anionen **36** gelingt bei der Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid in THF bei 0°C glatt. Ihre Silylierung mit Trimethylchlorsilan erfolgt regiospezifisch in 4-Stellung zu den Tris-trimethylsilylderivaten **37b** und **37c**, die in 70 bzw. 47% Ausbeute als hochviskose Öle erhalten werden, die in der Kälte ebenfalls langsam kristallisieren. Die symmetrische Struktur wird wiederum im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das Auftreten der Ringprotonen H^3 , H^5 als Singulets bei 6.95 bzw. 6.85 ppm angezeigt,



SCHEMA 14

37b liegt – entsprechend der unsymmetrischen Substitution am Silizium – als *cis*/*trans*-(*E*/*Z*)-Isomergemisch vor (Tab. 7).



SCHEMA 15

Im Massenspektrum von **37b** (Schema 15) ist erwartungsgemäss das durch Eliminierung von $\text{Me}_3\text{SiO-i-Prop}$ gebildete Silabenzolradikalanion ($m/e = 334$) der basepeak, die Eliminierung von Me_4Si zum 1-i-Propoxy-silabenzolradikalanion $m/e = 378$ wird in untergeordnetem Masse ebenfalls beobachtet.

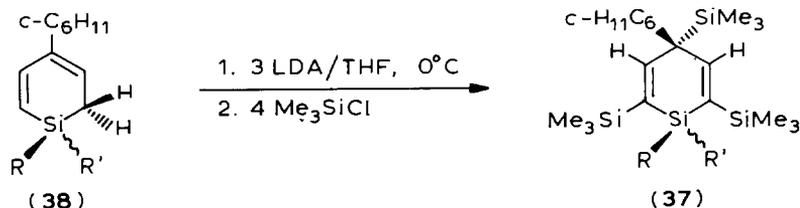
Die Deprotonierung der 1-Sila-2,4-cyclohexadiene **38** mit Lithiumdiisopropylamid in THF und anschliessende Silylierung eröffnet überraschende synthetische Aspekte. Ausgehend von den 4-Cyclohexyl-1-sila-2,4-cyclohexadienen **38a**–**38c** erhält man nach der Einwirkung von 3 Moläquivalenten LDA in THF bei 0°C und anschliessender Zugabe von 3.5–4.0 Mol Trimethylchlorsilan nach 20 h Reaktionszeit bei 25°C direkt die Tris(trimethylsilyl)-1-sila-2,5-cyclohexadiene **37a** und

TABELLE 7

¹H-NMR-SPEKTREN (CDCl₃) DER 2,4,6-TRIS(TRIMETHYLSILYL)-1-SILA-2,5-CYCLOHEXADIENE 37a–37c

Verb.	Chemische Verschiebung δ (ppm)					δ (SiOCHMe ₂) (J (H/H) (Hz))
	SiMe	2-SiMe ₃	4-SiMe ₃	H ³ ,H ⁵	C ₆ H ₁₁	
37a (60 MHz)	0.11 (s)	0.03 (s)	-0.08 (s)	6.70 (s)	0.74– 1.92	–
37b (250 MHz)	0.25 (s)	0.14 (s)	-0.02 (s)	6.95 (s)	1.07– 1.91	1.07 (d) 3.84 (sept.) (6.09)
37c (60 MHz)	–	0.17 (s)	-0.01 (s)	6.85 (s)	1.12– 1.96	1.15 (d) 4.16 (sept.) (6.00)

37b in 20–34% Ausbeute. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden also die Stufen der Mono-, Bis- und Trissilylierung direkt nacheinander durchlaufen:



(a , R = R' = Me ; b , R = Me , R' = O-i-Prop)

Da sich die Trissilylierungsprodukte **37** ausgehend von **38** auch dann bilden, wenn weniger als 3 Moläquivalente LDA eingesetzt werden, muss man annehmen, dass die Deprotonierungsschritte mit zunehmenden Silylierungsgrad zunehmend schneller ablaufen.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Varian T60, dem Varian EM 360A, dem Bruker-Spektroskop (90 MHz) und dem Bruker-Spektroskop (250 MHz) aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH 5 und dem Varian MAT 311 A von der MS-Abteilung der Betriebseinheit Zentrale Analytik unter Leitung von Herrn Dr. K. Mayer erhalten.

Die IR-Spektren wurden am Perkin-Elmer IR 33 und am Beckman Acculab 3 gemessen.

Die Elementaranalysen sind in der Mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg unter der Leitung von Herrn G. Wandinger durchgeführt worden.

4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**7a**), 4-Cyclohexyl-1,1-diphenyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**8a**) und 1,1,4-Triphenyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (**8b**) wurden nach Lit. 16 dargestellt.

4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-2,6-bis(trimethylsilyl)silacyclohexa-2,4-dien (10a)

Zur Lösung von 1.39 g (5.00 mmol) **7a** in 25 ml abs. THF gibt man bei 0°C 10.0 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan). Nach 3 h Reaktionszeit (bei 0°C) tropft man bei 0°C die Lösung von 1.09 g (10.0 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml abs. THF zu und rührt weitere 3 h bei Raumtemperatur. Nach der Zugabe von 50 ml abs. Ether wird hydrolysierend aufgearbeitet und über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 130–140°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr 1.43 g (82%) **10a** als schwach gelbes Öl. Gef.: C, 64.83; H, 9.97. C₁₉H₃₈Si₃ (350.8) ber.: C, 65.06; H, 10.92%. IR (Film): 2955vs, 2930, 2855 (>C–H), 1615 (C=C), 1260vs, 1250 ($\delta_{sym}(\text{Si}-\text{CH}_3)$), 830vs, 775 ($\gamma(\text{Si}-\text{CH}_3)$), 755s, 700 ($\delta(=\text{C}-\text{H})$) cm⁻¹.

4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-2-trimethylsilyl-6-triethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (10b)

482 mg (1.73 mmol) **7a** werden in 15 ml abs. THF mit 3.0 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) bei 0°C umgesetzt. Nach 2 h versetzt man mit 605 mg (4.0 mmol) Triethylchlorsilan und rührt weitere 2 h bei Raumtemperatur. Man gibt 25 ml Ether zu, arbeitet hydrolysierend auf und trocknet mit Natriumsulfat. Die Chromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (50–70°C) und anschließende Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 140–160°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr 490 mg (72%) **10b** als farbloses Öl. Gef.: C, 66.78; H, 11.09. C₂₂H₄₄Si₃ (392.8) ber.: C, 67.26; H, 11.29%. IR (Film): 2960s, 2940, 2860, 2855 (>C–H), 1250s, ($\delta_{sym}(\text{Si}-\text{CH}_3)$), 840s ($\gamma(\text{Si}-\text{CH}_3)$) cm⁻¹.

4-Cyclohexyl-1,1-diphenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (11a)

402 mg (1.00 mmol) **8a** in 10 ml abs. THF werden bei 0°C mit 2.00 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) versetzt. Man rührt 2 h, tropft die Lösung von 220 mg (2.03 mmol) Trimethylchlorsilan in 5 ml abs. THF zu und lässt noch 2 h bei Raumtemperatur abreagieren. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung und dem Trocknen mit Natriumsulfat erhält man ein gelbes Öl, das in der Kälte kristallisiert. Man wäscht vorsichtig mit wenig kaltem n-Pentan, farblose Kristalle, Schmp. 85–86°C, Ausb. 280 mg (59%). Gef.: C, 72.94; H, 8.90. C₂₉H₄₂Si₃ (474.9) ber.: C, 73.34; H, 8.91%. IR (KBr): 3060, 3010 (=C–H), 2950vs, 2930, 2855, 2800 (>C–H), 1605, 1520 (C=C), 1430s, 1110 ($\delta(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5)$), 1260vs, 1250 ($\delta_{sym}(\text{Si}-\text{CH}_3)$), 840vs; ($\gamma(\text{Si}-\text{CH}_3)$) cm⁻¹.

1,1,4-Triphenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (11b)

397 mg (1.00 mmol) **8b** in 10 ml abs. THF werden bei 0°C mit 1.00 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) versetzt, nach 3 h tropft man die Lösung von 110 mg (1.00 mmol) Trimethylchlorsilan in 3 ml abs. THF zur tiefroten Lösung des Anions zu und lässt 3 h bei Raumtemperatur abreagieren. Man arbeitet hydrolysierend auf und trocknet über Natriumsulfat. Die Kugelrohrdestillation bei 200–220°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr liefert 390 mg (83%) **11b** als schwach gelbes, hochviskoses Öl. Gef.: C, 73.72; H, 7.55. C₂₉H₃₆Si₃ (468.9) ber.: C, 74.29; H, 7.74%. IR (Film): 3070, 3050, 3030, 3000 (=C–H), 2960, 2900, 2860 (>C–H), 1600 (C=C), 1425, 1110 ($\delta(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5)$), 1250s ($\delta_{sym}(\text{Si}-\text{CH}_3)$), 835vs ($\gamma(\text{Si}-\text{CH}_3)$) cm⁻¹.

4-Benzyl-4-cyclohexyl-1,1-diphenyl-2-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (12)

402 mg (1.00 mmol) **9a** in 10 ml abs. THF werden bei 0°C mit 2.00 mmol n-BuLi

(1.6 M Lösung in n-Hexan) in das Anion überführt. Nach 2 h wird die Lösung von 350 mg (2.00 mmol) Benzylbromid in 5 ml abs. THF zugetropft, man lässt noch 2 h bei Raumtemperatur reagieren und arbeitet hydrolysierend auf. Die Destillation bei 250°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr im rotierenden Kugelrohr liefert 350 mg **12** als gelbes Öl, das nach dem Anreiben mit n-Pentan in der Kälte kristallisiert, 250 mg (51%) **12**, Schmp. 114–114.5°C. Gef.: C, 80.03; H, 7.42. C₃₃H₄₀Si₂ (492.8) ber.: C, 80.42; H, 8.18%. IR (KBr): 3070, 3050, 3040 (=C–H), 2950, 2920, 2830s (>C–H), 1625, 1600 (C=C), 1265, 1245s (δ_{sym} (Si–CH₃)), 1430, 1115s, (δ (Si–C₆H₅)), 835vs (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

Umsetzung von 4-Cyclohexyl-1,1-diphenyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (9a) mit n-BuLi und Benzophenon zu 13

605 mg (1.5 mmol) **9a** in 10 ml abs. THF und 1.6 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) werden bei 0°C miteinander umgesetzt. Nach 2 h versetzt man mit 290 mg (1.6 mmol) Benzophenon und lässt 3 h bei Raumtemperatur abreagieren. Die hydrolysierende Aufarbeitung liefert ein viskoses Öl, das beim Anreiben kristallin erstarrt. Farblose Kristalle, Schmp. 125.5–126.5°C (aus Petrolether 50–70°C), 340 mg (66%), Gef.: C, 79.82; H, 7.11. C₃₉H₄₄OSi₂ (584.9) ber.: C, 80.08; H, 7.58%. IR (KBr): 3670 (O–H), 3090, 3080, 3040, 3030 (=C–H), 2950, 2870 (>C–H), 1600 (C=C), 1265, 1250s (δ_{sym} (Si–CH₃)), 1435, 1120s (δ (Si–C₆H₅)), 840vs (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

1,1,4-Triphenyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (14a) und 4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien (14c) werden nach Lit. 16 dargestellt.

4-Methyl-1,1,4-triphenyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (16a)

Umsetzung von 15a mit CH₃I. 324 mg (1.00 mmol) **14a** in 10 ml abs. THF werden bei 0°C mit 1.00 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) in das Anion **15a** überführt (Reaktionszeit 2 h). Nach Zugabe der Lösung von 142 mg (1.00 mmol) Methyljodid in 3 ml abs. THF rührt man weitere 3 h bei Raumtemperatur, arbeitet hydrolysierend auf und trocknet über Natriumsulfat. Die Destillation des öligen Rohprodukts im rotierenden Kugelrohr liefert bei 220–240°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr **16a**, das beim Anreiben kristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 108.5–109.5°C (aus Petrolether 50–70°C), Ausb. 246 mg (73%). Gef.: C, 85.12; H, 6.59. C₂₄H₂₂Si (338.5) ber.: C, 85.15; H, 6.55%. IR (KBr): 3060, 3020 (=C–H), 2995, 2985 (>C–H), 1605, 1595, 1490 (C=C), 1430, 1120, 1110s (δ (Si–C₆H₅)) cm⁻¹.

4-Methyl-1,1,4-triphenyl-1-sila-2,5-cyclohexadien (16a)

Umsetzung von 15a mit [Me₃O]BF₄. 324 mg (1.0 mmol) **14a** werden wie oben in das Anion überführt und dann mit 165 mg (1.1 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Nach 3 h liefert die hydrolysierende Aufarbeitung 80 mg (23%) **16a**, Schmp. 108.0–109.5°C.

4-Benzyl-1,1,4-triphenyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (16b)

324 mg (1.0 mmol) **14** in 10 ml abs. THF werden mit 1.0 mmol n-BuLi (1.6 M in n-Hexan) bei 0°C in das Anion überführt. Nach 2 h tropft man die Lösung von 175 mg (1.0 mmol) Benzylbromid in 3 ml abs. THF zu und arbeitet nach 3 h hydrolysierend auf. Man erhält 245 mg (59%) **16b**, farblose Kristalle, Schmp. 105–106°C (aus Petrolether 50–70°C). Gef.: C, 86.89; H, 6.32. C₃₀H₂₆Si (414.6) ber.: C, 86.91;

H, 6.32%. IR (KBr): 3070, 3050, 3020 (=C-H), 2980, 2960 (>C-H), 1605, 1590, 1495 (C=C), 1130, 1120s ($\delta(\text{Si-C}_6\text{H}_5)$) cm^{-1} .

4-Benzyl-4-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (16c)

310 mg (1.50 mmol) **14c** in 10 ml abs. THF werden bei 0°C mit 1.5 mmol n-BuLi versetzt (1.6 M Lösung in n-Hexan). Nach 3 h wird die Lösung von 257 mg (1.5 mmol) Benzylbromid in 3 ml abs. THF unter Rühren zugetropft. Nach 2 h liefert die hydrolysierende Aufarbeitung ein braunes öliges Rohprodukt, das in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert wird. Bei 95–110°C (Ölbadtemp.)/ 10^{-2} Torr wird **16c** als schwach gelbes Öl erhalten, Ausb. 100 mg (22%). Gef.: C, 81.44; H, 9.57. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Si}$ (296.5) ber.: C, 81.01; H, 9.52%. IR (Film): 3060, 3025 (=C-H), 2925, 2855vs (C-H), 1605, 1490 (C=C), 1245s ($\delta(\text{Si-CH}_3)$), 845, 790vs ($\gamma(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$) cm^{-1} .

4-Benzoyl-1,1,4-triphenyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (17a)

Das Anion aus 324 mg (1.0 mmol) **14a** und 1.0 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) in 10 ml abs. THF wird bei 0°C mit 141 mg (1.0 mmol) Benzoylchlorid in 3 ml abs. THF versetzt. Nach der Zugabe von 50 ml Ether wird mehrmals mit 1 N NaOH ausgeschüttelt, um nicht umgesetztes Benzoylchlorid zu entfernen. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man 190 mg kristallines Rohprodukt, die Umkristallisation aus Methylcyclohexan liefert 167 mg (40%) **17a**, farblose Kristalle, Schmp. 172–173°C. Gef.: C, 84.14; H, 5.63. $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (428.6) ber.: C, 84.07; H, 5.64%. IR (KBr): 3080, 3060, 3040, 3020 (=C-H), 1675s (C=O), 1615, 1600, 1585, 1495 (C=C), 1435, 1125 ($\delta(\text{Si-C}_6\text{H}_5)$) cm^{-1} .

4-(1-Naphthoyl)-1,1,4-triphenyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (17b)

324 mg (1.0 mmol) **14a** werden wie bei **17a** beschrieben mit 1.0 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) und hierauf mit 195 mg (1.0 mmol) 1-Naphthoylchlorid umgesetzt. Als Rohprodukt isoliert man 390 mg braunes Pulver, das an Kieselgel 60 mit Benzol chromatographiert wird. Nach der Umkristallisation aus Methylcyclohexan erhält man 215 mg (45%) **17b**, farblose Kristalle, Schmp. 120–122°C. Gef.: C, 84.82; H, 5.42. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (478.7) ber.: C, 85.32; H, 5.47%. IR (KBr): 3060, 3030, 3010 (=C-H), 1705w, 1690s (C=O), 1605, 1595 (C=C), 1430, 1110 ($\delta(\text{Si-C}_6\text{H}_5)$) cm^{-1} .

4-Carboethoxy-1,1,4-triphenyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (17c)

1.94 g (6.0 mmol) **14a** werden analog **17a** mit 6.0 mmol n-BuLi (1.6 M in n-Hexan) und hierauf mit einer Lösung von 0.65 g (6.0 mmol) Chlorameisensäureethylester in 10 ml abs. THF umgesetzt. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung wird ein orangefarbenes Öl erhalten, das nach der Chromatographie an Kieselgel 60 mit Benzol kristallisiert. Man isoliert 1.19 g schwach gelbe Kristalle, zweimalige Umkristallisation aus Methanol liefert 0.95 g (40%) **17c**, farblose Kristalle, Schmp. 83–84°C. Gef.: C, 77.36; H, 5.94. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (396.6) ber.: C, 78.75; H, 6.10%. IR (KBr): 3070, 3050w (=C-H), 2990 (C-H), 1720vs (C=O), 1600, 1590, 1490 (C=C), 1420, 1115 ($\delta(\text{Si-C}_6\text{H}_5)$) cm^{-1} .

4-Benzoyl-4-cyclohexyl-1,1-dimethyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (17d)

206 mg (1.0 mmol) **14a** werden analog **17a** mit 1.0 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in

n-Hexan) und hierauf mit der Lösung von 141 mg (1.0 mmol) Benzoylchlorid in 3 ml abs. THF umgesetzt. Nach der Destillation des Rohprodukts in einer Mikrodestillationsapparatur erhält man **17d** bei 95–105°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr als farbloses Öl, 65 mg (21%). Gef.: C, 77.64; H, 8.59. C₂₀H₂₆OSi (310.5) ber.: C, 77.36; H, 8.44%. IR (KBr): 3070 (=C–H), 2960, 2940, 2860 (>C–H), 1715s (C=O), 1600 (C=C), 720s (γ (*cis*-CH=CH)) cm⁻¹.

Die Darstellung der 1(Z),4(Z)-1,5-Dilithium-3-methoxy-3-R-1,4-pentadiene **18** durch Spaltung der 1,1-Di-n-butyl-4-methoxy-4-R-1,4-dihydrostannine erfolgt entsprechend Lit. 16.

Allyl-methyl-dichlorsilan

Die Grignardlösung aus 2.46 g (0.10 mol) Mg und 12.1 g (0.10 mol) Allylbromid in 40 ml Ether wird zur Lösung von 14.9 g (0.10 mol) Methyltrichlorsilan in 50 ml abs. Ether zugetropft. Man erhitzt anschliessend 2 h unter Rückfluss zum Sieden, saugt in einer Umkehrfritte vom abgeschiedenen MgHal₂ ab und destilliert fraktionierend. Bei 116–120°C erhält man 3.33 g (22%) Silan als farblose Flüssigkeit.

1-Allyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1-methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (19a)

20.6 g (50.0 mmol) 1,1-Di-n-butyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin in 150 ml abs. n-Pentan werden bei 0°C mit 100 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) 20 min umgesetzt. Nach Zugabe der Lösung von 7.70 g (50.0 mmol) Allyl-methyl-dichlorsilan in 20 ml abs. n-Pentan arbeitet man nach 2 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur hydrolysierend auf. Durch Chromatographie an Kieselgel 60 wird mit Petrolether (50–70°C) das n-Bu₄Sn eluiert, mit Petrolether (50–70°C)/Ether (1/1) erhält man **19a**, das durch Kurzwegdestillation über einen Bogen gereinigt wird, schwach gelbes Öl, Sdp. 100–120°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr, 9.10 g (69%). Gef.: C, 72.88; H, 9.69. C₁₆H₂₆OSi (262.5) ber.: C, 73.22; H, 9.98%. IR (Film): 3080w (=C–H), 2940, 2860s (>C–H), 2830 (OC–H), 1630, 1610 (C=C), 1250 (δ_{sym} (Si–CH₃)), 1070s (C–O–C) cm⁻¹.

1-Allyl-4-t-butyl-1-methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (19b)

19.3 g (50.0 mmol) 1,1-Di-n-butyl-4-t-butyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin in 150 ml abs. Ether werden wie bei **19a** beschrieben mit 100 mmol n-BuLi und hierauf mit 7.70 g (50.0 mmol) Allyl-dichlor-methylsilan umgesetzt. Nach 2 h Rühren arbeitet man wie oben auf, die Säulenchromatographie liefert ein öliges Rohprodukt, das durch Kurzwegdestillation über einen Bogen gereinigt wird, Sdp. 70–90°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr, 6.40 g (54%) **19b**, schwach gelbes Öl. Gef.: C, 71.05; H, 10.73. C₁₄H₂₄OSi (236.4) ber.: C, 71.12; H, 10.85%. IR (Film): 3080w (=C–H), 2960s, 2910, 2880 (>C–H), 2820 (OCH₃), 1635, 1605 (C=C), 1365, 1355 (δ_{sym} (C(CH₃)₃)), 1250s (δ_{sym} (Si–CH₃)), 1070vs (C–O–C), 835vs (Si–CH₃) cm⁻¹.

1-Allyl-4-cyclohexyl-1-methyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (20a)

8.50 g (32.3 mmol) **19a** in 70 ml abs. n-Pentan werden mit 1.70 g (71.0 mmol) Na-Pulver und 7.70 g (71.0 mmol) Trimethylchlorsilan 16 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die hydrolysierende Aufarbeitung liefert bei der Kurzwegdestillation bei 110–130°C (Badtemp.)/10⁻² Torr **20a** als farbloses Öl, Ausb. 7.56 g (77%). Gef.: C, 70.88; H, 9.60. C₁₈H₃₂Si₂ (304.7) ber.: C, 70.97; H, 10.59%. IR (Film):

3080 (=C-H), 2960, 2930, 2860vs (\geq C-H), 1625, 1610 (C=C), 1250vs (δ_{sym} (Si-CH₃)), 840vs (γ (Si-CH₃)) cm⁻¹.

1-Allyl-4-t-butyl-1-methyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (20b)

3.54 g (15.0 mmol) **19b** und 1.05 g (45.0 mmol) Na-Pulver in 35 ml abs. Petrolether (50–70°C) werden 64 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, tropft 4.50 g (45.0 mmol) Trimethylchlorsilan hinzu und rührt weitere 3 h. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung wird im rotierenden Kugelrohr destilliert, bei 90–100°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr erhält man **20b** als farbloses Öl, Ausb. 3.00 g (72%). Gef.: C, 68.75; H, 9.97. C₁₆H₃₀Si₂ (278.6) ber.: C, 68.98; H, 10.85%. IR (Film): 3080 (=C-H), 2980vs, 2910, 2880s (\geq C-H), 1630, 1610 (C=C), 1365 (δ_{sym} (C(CH₃)₃)), 1255vs (δ_{sym} (Si-CH₃)), 840vs (γ (Si-CH₃)) cm⁻¹.

1-Allyl-4-cyclohexyl-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (21a)

Die Lösung von 7.02 g (23.0 mmol) **20a** in 70 ml abs. THF wird bei 0°C mit 25.5 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) versetzt. Nach 2 h tropft man die Lösung von 2.78 g (25.5 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml abs. THF zu und rührt bei Raumtemperatur noch 2 h. Man arbeitet hydrolysierend auf und destilliert in einer Mikrodestillationsapparatur. Bei 125–145°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr erhält man **21a** als schwach gelbes Öl, Ausb. 7.28 g (84%). Gef.: C, 66.83; H, 10.62. C₂₁H₄₀Si₃ (376.8) ber.: C, 66.94; H, 10.70%. IR (Film): 3090 (=C-H), 2970vs, 2940, 2865 (\geq C-H), 1255s (δ_{sym} (Si-CH₃)), 840vs (γ (Si-CH₃)) cm⁻¹.

1-Allyl-4-t-butyl-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (21b)

2.48 g (8.90 mmol) **20b**, 9.80 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) und 1.16 g (10.7 mmol) Trimethylchlorsilan werden wie bei **21a** umgesetzt und aufgearbeitet. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 100–120°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr liefert 2.37 g (76%) **21b** als schwach rötliches Öl. Gef.: C, 64.78; H, 11.03. C₁₉H₃₉Si₃ (351.8) ber.: C, 64.87; H, 11.17%. IR (Film): 3080, 3040 (=C-H), 1630, 1610 (C=C), 1365 (δ_{sym} (C-H)) in C(CH₃)₃, 1250vs (δ_{sym} (Si-CH₃)), 835vs (γ (Si-CH₃)) cm⁻¹.

4-Cyclohexyl-4-methoxy-1-methyl-1-isopropoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien 22a wird nach Lit. 16 dargestellt.

4-Cyclohexyl-1,1-diisopropoxy-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (22b)

20.6 g (50.0 mmol) 1,1-Di-n-butyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin werden in 100 ml abs. n-Pentan bei 0°C unter Rühren mit 100 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) versetzt. Nach 20 min überführt man die Suspension in einen Tropftrichter und tropft bei 0°C zur Lösung von 12.0 g (53.0 mmol) Diisopropoxydichlorsilan in 20 ml abs. n-Pentan. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur, arbeitet hydrolysierend auf und chromatographiert an Kieselgel 60. Mit Petrolether (50–70°C) wird n-Bu₄Sn, mit Petrolether (50–70°C)/Ether (1/1) das Produkt **22b** eluiert. Die Kurzwegdestillation liefert bei 105–120°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr 10.5 g (65%) **22b** als farbloses Öl.

4-Cyclohexyl-1-methyl-1-isopropoxy-6-trimethylsilyl-1-silacyclo-2,4-hexadien (23a) wird nach Lit. 16 dargestellt.

4-Cyclohexyl-1,1-diisopropoxy-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (23b)

8.90 g (27.3 mmol) **22b**, 7.40 g (68.2 mmol) Trimethylchlorsilan und 1.38 g (60.1 mmol) Na-Pulver werden in 100 ml abs. n-Pentan 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Reaktionslösung wird filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Destillation in einer Kugelrohrdestillationsapparatur liefert bei 120–130°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr 9.00 g (90%) **23b** als schwach gelbes Öl.

4-Cyclohexyl-1-isopropoxy-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (24a)

Aus **23a** und Lithiumdiethylamid. 7.95 g (24.5 mmol) **23a** in 125 ml abs. THF werden bei 0°C mit 50 mmol Lithiumdiethylamid (ca. 10%ige Lösung in n-Hexan) versetzt. Nach 2 h wird die Lösung von 5.70 g (52.6 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml abs. THF bei 0°C zugetropft; man rührt noch 2 h bei Raumtemperatur und arbeitet hydrolysierend auf. Das Rohprodukt wird in der Kugelrohrdestille im Hochvakuum destilliert, 7.54 g (78%) **24a**, schwach gelbes Öl.

Aus **23a** und *n*-Butyllithium. 6.45 g (20.0 mmol) **23a** werden wie oben mit 40 mmol *n*-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) bei 0°C umgesetzt, nach 2 h versetzt man mit 5.00 g (46.0 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml abs. THF und arbeitet auf. Das Rohprodukt wird an Kieselgel 60 chromatographiert; mit Petrolether (50–70°C) werden 2.30 g Substitutionsprodukt als schwach gelbes Öl, mit Petrolether (50–70°C)/Ether (1/1) 4.60 g **24a** eluiert. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert 4.00 g **24a** (51%). Gef.: C, 63.81; H, 10.70. C₂₁H₄₂OSi₃ (394.8) ber.: C, 63.88; H, 10.72%. IR (Film): 2960s, 2930, 2860 (>C–H), 1610 (C=C), 1380, 1365 (δ_{sym} (C–H) in C(CH₃)₃), 1265, 1250 (δ_{sym} (Si–CH₃)), 1030s (Si–O–C), 840vs, 770 (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

4-Cyclohexyl-1,1-diisopropoxy-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (24b)

Zu 8.95 g (24.4 mmol) **23b** in 100 ml abs. THF bei 0°C tropft man 36.5 mmol einer frisch dargestellten Lösung von Lithiumdiethylamid in THF. Man rührt 2 h bei 0°C, versetzt mit 6.80 g (62.4 mmol) Trimethylchlorsilan und lässt bei Raumtemperatur 2 h abreagieren. Nach der Hydrolyse mit 2 N HCl, zweimaligem Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Destillation in einer Kugelrohrdestille erhält man bei 160–180°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr **24b** als schwach gelbes Öl, Ausb. 9.36 g (87%). Gef.: C, 63.01; H, 10.25. C₂₃H₄₆O₂Si₃ (438.9) ber.: C, 62.95; H, 10.56%. IR (Film): 2970s, 2930, 2860 (>C–H), 1610 (C=C), 1380, 1365 (δ (C–H) in CH(CH₃)₂), 1245s (δ_{sym} (Si–CH₃)), 1030vs (Si–O–C), 840vs, 760s (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

4-Cyclohexyl-4-methoxy-1-H-1-methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (25a)

20.5 g (50.0 mmol) 1,1-Di-*n*-butyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin in 150 ml abs. n-Pentan werden bei 0°C mit 100 mmol *n*-BuLi (1.6 M in n-Hexan) und hierauf mit der Lösung von 4.4 ml (50.4 mmol) Dichlor-methylsilan in 20 ml abs. n-Pentan umgesetzt. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 *n*-Bu₄Sn mit Petrolether und **25a** mit Petrolether (50–70°C)/Ether (1/1) eluiert. Die Kugelrohrdestillation bei 75–85°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr liefert 7.30 g (65%) **25a** als schwach gelbes Öl.

4-*t*-Butyl-1-H-4-methoxy-1-methyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (25b)

19.3 g (50.0 mmol) 1,1-Di-*n*-butyl-4-*t*-butyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin in 150

ml abs. Ether, 100 mmol n-BuLi und 4.4 ml (50.4 mmol) Dichlormethylsilan werden analog **25a** umgesetzt (die Bildung der Lithiumverbindungen erfolgt innerhalb von 90 min). Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird wie bei **25b** beschrieben aufgearbeitet, die Kugelrohrdestillation liefert bei 75–85°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr 3.30 g (34%) **25b** als farbloses Öl.

4-Cyclohexyl-1-H-1-methyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (26a)

7.30 g (31.0 mmol) **25a**, 1.64 g (73.5 mmol) Na-Pulver und 8.50 g (78.0 mmol) Trimethylchlorsilan werden in 100 ml abs. n-Pentan 16 h in der Siedehitze umgesetzt. Man saugt vom Salzniederschlag ab und destilliert im rotierenden Kugelrohr. Bei 110–140°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr erhält man 4.67 g (54%) **26a** als farbloses Öl.

4-t-Butyl-1-H-1-methyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (26b)

3.00 g (15.1 mmol) **25b** und 1.04 g (45.3 mmol) Natrium-Pulver werden in 25 ml abs. Petrolether (50–70°C) 15 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Bei Raumtemperatur versetzt man mit 4.90 g (45.3 mmol) Trimethylchlorsilan, rührt noch 2 h, saugt vom Niederschlag ab und chromatographiert an Kieselgel 60 mit Petrolether (50–70°C). Die Mikrodestillation liefert bei 65–85°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr 1.76 g (49%) **26b** als farbloses Öl. IR (Film): 2960, 2910, 2880 (>C–H), 2120s (Si–H), 1615 (C=C), 1365 (δ_{sym} (C–H) in C(CH₃)₃), 1250vs (δ_{sym} (Si–CH₃)), 840vs, 765s (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

4-Cyclohexyl-1-H-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (27a)

794 mg (3.0 mmol) **26a** in 15 ml abs. THF werden bei 0°C mit 4.5 mmol LiN(i-Pr)₂ und nach 2 h bei Raumtemperatur mit 0.54 g (5.0 mmol) Trimethylchlorsilan umgesetzt. Nach der Hydrolyse liefert die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 100–120°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr 932 mg (92%) **27a** als schwach gelbes Öl. IR (CCl₄): 2960vs, 2930, 2860 (>C–H), 2110s (Si–H), 1620 (C=C), 1250vs (δ_{sym} (Si–CH₃)), 840vs, 760 (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

4-t-Butyl-1-H-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (27b)

1.02 g (4.28 mmol) **26b** in 20 ml abs. THF werden wie bei **27a** beschrieben mit 6.4 mmol LiN(i-Pr)₂ und 0.79 g (7.28 mmol) Trimethylchlorsilan umgesetzt. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 90–100°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr 0.78 g (94%) **27b**, schwach gelbes Öl. Gef.: C, 61.78; H, 10.97. C₁₆H₃₄Si₃ (310.7) ber.: C, 61.85; H, 11.03%. IR (CCl₄): 2960vs, 2900, 2870 (>C–H), 2110s (Si–H), 1610 (C=C), 1250vs (δ_{sym} (Si–CH₃)), 835vs, 765 (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

t-Butylsilan

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und aufgesetzter Destillationsbrücke mit eisgekühlter Vorlage tropft man zu 26.6 g (0.7 mol) LiAlH₄ in 180 ml abs. Diglyme (frisch über LiAlH₄ destilliert) bei Raumtemperatur 76.2 g (0.40 mol) t-Butyltrichlorsilan in 70 ml abs. Diglyme. Während des Zutropfens destilliert das t-Butylsilan bereits ab. Nach vollständiger Zugabe wird auf dem Wasserbad noch solange erhitzt, bis kein Produkt mehr übergeht. Man erhält das t-Butylsilan als farblose Flüssigkeit, Ausb. 27.8 g (79%), Sdp. 30–34°C. ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ 1.02 (s, C(CH₃)₃), 3.46 ppm (s, SiH).

t-Butyldichlorsilan

13.5 g (100 mmol) Trichlorsilan in 75 ml abs. n-Pentan tropft man bei etwa -70°C innerhalb von 20 min zu 50 mmol t-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan). Man rührt noch 30 min bei -70°C und 60 min bei Raumtemperatur, filtriert in einer Umkehrfritte von abgeschiedenem LiCl ab und destilliert mit einer 20 cm Vigreuxkolonne. Bei $110\text{--}112^{\circ}\text{C}$ erhält man das t-Butyldichlorsilan als farblose Flüssigkeit, Ausb. 1.40 g (18%). Gef.: C, 30.29; H, 6.35. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Si}$ (157.1) ber.: C, 30.58; H, 6.42%.

1-t-Butyl-4-cyclohexyl-1-H-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (28a)

Aus t-Butylsilan. 20.5 g (50.0 mmol) 1,1-Di-n-butyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin werden in 150 ml abs. n-Pentan bei 0°C mit 100 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) umgesetzt. Nach 15 min lässt man die Lösung von 4.41 g (50.0 mmol) t-Butylsilan in 20 ml abs. n-Pentan zutropfen und rührt 6 h bei Raumtemperatur. Man giesst auf 100 g Eis und 50 ml konz. HCl und verrührt beide Phasen solange, bis keine Wasserstoff mehr entweicht. Nach dem Waschen der organischen Phase mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wird an Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Petrolether ($50\text{--}70^{\circ}\text{C}$) eluiert man n-Bu₄Sn, mit Petrolether ($50\text{--}70^{\circ}\text{C}$)/Ether (1/1) **28a**, das anschliessend im Kugelrohr destilliert wird. Bei $90\text{--}110^{\circ}\text{C}$ (Ölbadtemp.)/ 10^{-2} Torr werden 9.01 g (68%) **28a** als farbloses Öl erhalten. Gef.: C, 71.98; H, 10.25. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (264.5) ber.: C, 72.66; H, 10.67%. IR (CCl_4): 2995, 2940vs, 2865 ($\geq\text{C-H}$), 2830 (C-H in OCH_3), 2120s (Si-H), 1610 (C=C), 1375, 1360 (δ_{sym} (C-H) in $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1075vs (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (δ (ppm)) (60 MHz, CCl_4) (in Klammern die Werte des 2. Isomeren); $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$: 0.76–2.01 (m); Si-CMe₃: 0.97 (s); OCH_3 : 3.01 (s) (2.95 (s)); Si-H: 3.73 (s) (3.80 (s)); H^2, H^5 : 5.90 (d) (5.95 (d)); H^3, H^6 : 6.30 (d) (6.26 (d)); $J(\text{H}^2/\text{H}^3) = J(\text{H}^5/\text{H}^6) = 14$ Hz; Isomerenverhältnis 88/12.

Aus t-Butyl-dichlorsilan. 2.51 g (16.0 mmol) 1,1-Di-n-butyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin werden in 45 ml abs. n-Pentan bei 0°C mit 32 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) umgesetzt. Nach 20 min lässt man die Lösung von 6.60 g (16.0 mmol) t-Butyldichlorsilan in 10 ml abs. n-Pentan zutropfen und rührt noch 16 h bei Raumtemperatur. Man arbeitet wie oben beschrieben auf. Bei $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$ (Ölbadtemp.)/ 10^{-2} Torr erhält man 2.76 g **28a** als schwach gelbes Öl.

1,4-Di-t-butyl-1-H-4-methoxy-1-silacyclohexa-2,5-dien (28b)

Aus t-Butylsilan. 19.3 g (50.0 mmol) 1,1-Di-n-butyl-4-t-butyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin, 100 mmol n-BuLi und 4.41 g (50.0 mmol) t-Butylsilan werden analog **28a** in 150 ml abs. Ether miteinander umgesetzt. Nach dem Rühren über Nacht arbeitet man wie oben auf. Bei $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ (Ölbadtemp.)/ 10^{-2} Torr erhält man 8.20 g (69%) **28b** als farbloses Öl, das in der Kälte zu farblosen Kristallen vom Schmp. $50\text{--}51^{\circ}\text{C}$ erstarrt. IR (KBr): 2960vs, 2955, 2905s, 2860 ($\geq\text{C-H}$), 2830 (C-H in OCH_3), 2120s (Si-H), 1610 (C=C), 1375, 1360 (δ_{sym} (C-H) in $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1075vs (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (δ (ppm)) (60 MHz, CCl_4) (in Klammern die Werte des 2. Isomeren); CMe₃: 1.00 (s); Si-CMe₃: 0.93 (s) (0.94 (s)); OCH_3 : 3.14 (s) (3.07 (s)); Si-H: 3.86 (s) (3.94 (s)); H^2, H^5 : 6.13 (s) (6.20 (d)); H^3, H^6 : 6.76 (d) (6.70 (d)); $J(\text{H}^2/\text{H}^3) = J(\text{H}^5/\text{H}^6) = 15$ Hz; Isomerenverhältnis 88/12.

1-t-Butyl-1-H-4-methoxy-4-phenyl-1-silacyclohexa-2,5-dien (28c)

20.2 g (50.0 mmol) 1,1-Di-n-butyl-4-phenyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin werden in 100 ml abs. Ether mit 100 mmol n-BuLi und hierauf mit 4.41 g (50.0 mmol) t-Butylsilan wie bei **28a** umgesetzt und aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation ergibt bei 125–135°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr 8.61 g (67%) **28c**, schwach gelbes Öl. Gef.: C, 74.11; H, 8.51. C₁₆H₂₂O₂Si (258.4) ber.: C, 74.36; H, 8.58%. IR (Film): 3060, 3020 (=C–H), 2990, 2930s, 2900s, 2860 (C–H), 2830 (C–H in OCH₃), 2110s (Si–H), 1610, 1600 (C=C), 1375 (δ_{sym} (C–H) in C(CH₃)₃), 1085s, 1075 (C–O–C) cm⁻¹.

¹H-NMR (δ (ppm)) (60 MHz, CCl₄) (in Klammern die Werte des 2. Isomeren); C₆H₅: 6.90–7.37 (m); Si–CMe₃: 1.02 (s) (0.95 (s)); OCH₃: 3.25 (s) (3.19 (s)); Si–H: 3.95 (s) (3.91 (s)); H²,H⁵: 5.98 (s) (6.02 (s)); H³,H⁶: 6.72 (d) (6.72 (d)); J (H²/H³) = J (H⁵/H⁶) = 15 Hz; Isomerenverhältnis 85/15. MS (70 eV): M⁺, m/e = 258 (16); [M – ·CH₃]⁺, 243 (33); [M – ·OCH₃]⁺, 227 (1); [M – C₄H₈]⁺, 202 (32), m^* = 158.1; [M – ·C₄H₉]⁺, 201 (84), m^* = 156.6; [201 – CH₃OH]⁺, 169 (35), m^* = 142.1; SiOCH₃⁺, 100 (100).

1-t-Butyl-4-cyclohexyl-1-H-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (30a)

8.90 g (33.6 mmol) **28a** und 1.70 g (74.0 mmol) Na-Pulver werden in 90 ml abs. Petrolether (50–70°C) 64 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt abkühlen, versetzt mit 9.14 g (84.1 mmol) Trimethylchlorsilan und erhitzt weitere 2 h unter Rückfluss zum Sieden. Die destillative Aufarbeitung im rotierenden Kugelrohr liefert bei 120–140°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr 4.44 g (43%) **30a**, farbloses Öl. Gef.: C, 70.42; H, 11.02. C₁₈H₃₄Si₂ (306.6) ber.: C, 70.50; H, 11.18%. IR (Film): 2940, 2860vs (\geq C–H), 2110s (Si–H); 1600 (C=C), 1360 (δ_{sym} (C–H) in C(CH₃)₃), 1260, 1250s (δ_{sym} Si–CH₃), 830vs (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

1,4-Di-t-butyl-1-H-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (30b)

2.13 g (8.93 mmol) **28b** werden wie bei **30a** beschrieben mit 0.45 g (19.7 mmol) Natrium-Pulver 24 h umgesetzt. Anschliessend gibt man bei Raumtemperatur 2.14 g (19.7 mmol) Trimethylchlorsilan hinzu und erhitzt nochmals 18 h unter Rückfluss zum Sieden. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (50–70°C) wird **30b** vorgereinigt, die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 85–95°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr liefert **30b** als farbloses bis schwach gelbes Öl, Ausb. 1.60 g (76%). Gef.: C, 66.99; H, 11.90. C₁₆H₃₂Si₂ (280.6) ber.: C, 68.48; H, 11.48%. IR (Film): 3040 (=C–H), 2950, 2930, 2910, 2860vs (\geq C–H), 2100s (Si–H), 1615 (C=C), 1365 (δ_{sym} (C–H) in C(CH₃)₃), 1260, 1250s (δ_{sym} (Si–CH₃)), 830vs (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

1-t-Butyl-1-H-4-phenyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (30c)

8.70 g (33.7 mmol) **28c** werden wie bei **30a** mit 1.75 g (76.4 mmol) Natrium-Pulver 40 h umgesetzt. Man versetzt bei Raumtemperatur mit 8.70 g (80.0 mmol) Trimethylchlorsilan und erhitzt 2 h unter Rückfluss zum Sieden. Nach dem Erkalten wird vom Niederschlag abgesaugt und im rotierenden Kugelrohr destilliert, Sdp. 130–145°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr, farbloses Öl, Ausb. 3.17 g (31%). Gef.: C, 70.81; H, 9.36. C₁₈H₂₈Si₂ (300.6) ber.: C, 71.92; H, 9.39%. IR (Film): 3040, 3030, 3000 (=C–H), 2960, 2930, 2900, 2860s (\geq C–H), 2110s (Si–H), 1605 (C=C), 1370,

1360 ($\delta_{sym}(\text{C-H})$ in $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1260, 1250s ($\delta_{sym}(\text{Si-CH}_3)$), 834vs ($\gamma(\text{Si-CH}_3)$) cm^{-1} .

1-t-Butyl-4-cyclohexyl-H-1-silacyclohexa-2,4-dien (32a)

Bei -78°C werden 0.45 g (19.6 mmol) Na in 40 ml fl. NH_3 gelöst. Nach 15 min tropft man die Lösung von 1.92 g (7.25 mmol) **28a** in 2 ml abs. n-Pentan hinzu und rührt weitere 15 min. Man versetzt mit 30 ml n-Pentan, lässt das NH_3 abdampfen und arbeitet bei 0°C vorsichtig hydrolysierend auf. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert man in rotierenden Kugelrohr bei $90-100^\circ\text{C}$ (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr, 1.24 g (73%), farbloses Öl. Gef.: C, 76.88; H, 10.84. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Si}$ (234.5) ber.: C, 76.84; H, 11.18%. IR (Film): 2930, 2860vs (>C-H), 2120vs (Si-H), 1625 (C=C), 1360 ($\delta_{sym}(\text{C-H})$ in $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (δ , ppm; 60 MHz, CCl_4); CMe_3 : 0.88 (s); $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$, H^6 : 0.96–1.97 (m); Si-H : 3.80 (t), $J(\text{SiH}/\text{H}^6)$ 4.0 Hz; H^5 : 5.61 (t), $J(\text{H}^5/\text{H}^6)$ 5.0 Hz; H^2 : 5.86 (d); H^3 : 6.70 (d), $J(\text{H}^2/\text{H}^3)$ 14.0 Hz.

1,4-Di-t-butyl-1-H-1-silacyclohexa-2,4-dien (32b)

3.34 g (14.0 mmol) **28b** werden mit 0.97 g (42.0 mmol) Na in 60 ml fl. NH_3 analog **32a** umgesetzt und nach Zugabe von 50 ml n-Pentan hydrolysierend aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation liefert bei $100-110^\circ\text{C}$ (Ölbadtemp.)/ 10^{-2} Torr, 2.64 g (90%) **32b**, farbloses Öl.

1,4-Di-t-butyl-1-H-6-triethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (31b)

2.00 g (9.59 mmol) **32b** in 25 ml abs. THF werden bei 0°C mit 12.5 mmol t-BuLi (1.5 M Lösung in n-Hexan) versetzt. Nach 2 h gibt man 2.26 g (15.0 mmol) Et_3SiCl hinzu und rührt 3 h bei Raumtemperatur. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung und Abziehen des Solvens wird das Rohprodukt an Kieselgel 60 mit Petrolether ($50-70^\circ\text{C}$) chromatographiert. Die Destillation im Kugelrohr liefert bei $90-110^\circ\text{C}$ (Ölbadtemp.)/ 10^{-2} Torr 2.61 g (82%) **31b**, farbloses Öl. Gef.: C, 70.39; H, 10.96. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{Si}$ (322.7) ber.: C, 70.72; H, 11.87%. IR (Film): 3040 ($=\text{C-H}$), 2950, 2930, 2910, 2860vs (>C-H), 2100s (Si-H), 1615 (C=C), 1365 ($\delta_{sym}(\text{C-H})$ in $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1260, 1250s ($\delta_{sym}(\text{Si-CH}_3)$), 835vs ($\gamma(\text{Si-CH}_3)$) cm^{-1} .

1,4-Di-t-butyl-1-H-2-triethylsilyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (33a)

0.97 g (3.00 mmol) **31b** in 15 ml abs. THF werden bei Raumtemperatur mit 4.5 mmol MeLi (1.33 M Lösung in n-Hexan) und 0.53 g (4.5 mmol) TMEDA umgesetzt. Nach 60 h gibt man überschüssiges Trimethylchlorsilan zu, arbeitet hydrolysierend auf und trocknet über Natriumsulfat. Nach fraktionierender Destillation im rotierenden Kugelrohr erhält man bei $120-140^\circ\text{C}$ (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr 0.80 g **33a** (68%), schwach gelbes Öl. Gef.: C, 66.75; H, 11.57. $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{Si}_3$ (394.9) ber.: C, 66.92; H, 11.74%. IR (Film): 2970s, 2940, 2890, 2870 (>C-H), 2110 (Si-H), 1620 (C=C), 1365 ($\delta(\text{C-H})$ in $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1265, 1250s ($\delta_{sym}(\text{Si-CH}_3)$), 835vs ($\gamma(\text{Si-CH}_3)$) cm^{-1} .

1,4-Di-t-butyl-1-H-2,6-bis(triethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (33b)

484 mg (1.5 mmol) **31b** in 10 ml abs. THF werden analog **33a** mit 3.00 mmol MeLi (1.33 M Lösung in n-Hexan) und 352 mg (3.0 mmol) TMEDA, hierauf mit überschüssigem Triethylchlorsilan umgesetzt. Nach Entfärbung der Reaktionslösung

arbeitet man hydrolysierend auf und trocknet über Natriumsulfat. Nach der Chromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (50–70°C) wird im rotierenden Kugelrohr destilliert. Bei 150–160°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr erhält man 340 mg (52%) **33b**, schwach gelbes Öl. Gef.: C, 57.74; H, 9.22. C₂₅H₅₂Si₃ (436.9) ber.: C, 68.72; H, 11.99%. IR (Film): 2960vs, 2880, 2860s (\geq C–H), 2105 (Si–H), 1610 (C=C), 1360 (δ_{sym} (C–H) in C(CH₃)₃) cm⁻¹.

1-Chlor-4-cyclohexyl-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (34) aus (24a) und PCl₃

7.54 g (19.1 mmol) **24a**, 7.87 g (57.3 mmol) PCl₃ und eine Spatelspitze AIBN werden in 75 ml abs. Ether 20 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man zieht das Solvens ab und destilliert im Kugelrohr. Bei 180–200°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr erhält man 3.44 g (48%) **34**, schwach gelbes Öl. Gef. C, 57.74; H, 9.22. C₁₈H₃₅ClSi₃ (372.2) ber.: C, 58.09; H, 9.48%. IR (Film): 2960s, 2930, 2860 (\geq C–H), 1260, 1250s; (δ_{sym} (Si–CH₃)), 840vs (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

4-Cyclohexyl-1-H-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (27a) aus 24a und LiAlH₄

Zur Suspension von 75 mg (2.00 mmol) LiAlH₄ in 3 ml abs. THF tropft man die Lösung von 190 mg (2.00 mmol) **24a** in 2 ml abs. THF. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur hydrolysiert man die zitronengelbe Lösung mit Eiswasser, trocknet über Natriumsulfat und chromatographiert an Kieselgel 60 mit Petrolether (50–70°C). Die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 110–130°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr 110 mg (16%) **27a**, farbloses Öl.

4-Cyclohexyl-1,1-di-H-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (35)

Zu 0.95 g (25.0 mmol) LiAlH₄ in 80 ml abs. THF tropft man die Lösung von **27b** in 20 ml abs. THF und erhitzt 24 h unter Rückfluss zum Sieden. Man hydrolysiert unter Eiskühlung mit 2 N HCl, nimmt in Ether auf, wäscht mehrmals mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach der Chromatographie an Kieselgel 60 mit Petrolether (50–70°C) wird im rotierenden Kugelrohr destilliert. Bei 130–140°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr erhält man 1.47 g (46%) **35**, farbloses Öl.

In einem analogen Versuch wurden 1.41 g (3.20 mmol) **27b** und 0.30 g (8.00 mmol) LiAlH₄ in abs. THF umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde direkt fraktionierend destilliert ohne chromatographische Vorreinigung. Man isoliert 0.60 g (58%) **35**. Gef.: C, 63.35; H, 10.64. C₁₇H₃₄Si₃ (322.7) ber.: C, 63.27; H, 10.62%. IR (Film): 2960s, 2930, 2850 (C–H), 2115s (Si–H), 1250vs (δ_{sym} (Si–CH₃)), 755s, 840vs (γ (Si–CH₃)) cm⁻¹.

1-Chlor-4-cyclohexyl-1-methyl-6-trimethylsilyl-1-silacyclohexa-2,4-dien aus 26a und PCl₅

3.69 g (13.9 mmol) **26a** und 3.48 g (16.7 mmol) PCl₅ werden in 20 ml abs. CCl₄ unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 30 min (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im rotierenden Kugelrohr destilliert. Bei 115–125°C (Ölbadtemp.)/10⁻² Torr erhält man 2.84 g (75%) Chlorierungsprodukt als schwach gelbes Öl.

1-Chlor-4-cyclohexyl-1-methyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,4-dien (34) aus *27a* und Phosphorpentachlorid

4.46 g (13.2 mmol) **27a** und 3.31 g (15.9 mmol) PCl_5 werden in 30 ml abs. CCl_4 etwa 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt (IR-Kontrolle). Man zieht das Lösungsmittel ab und destilliert im rotierenden Kugelrohr. Bei 170–180°C (Ölbadtemp.)/ 10^{-2} Torr erhält man 3.96 g (81%) **34** als gelbes Öl.

4-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,5-dien (37a)

702 mg (2.00 mmol) **10a** in 10 ml abs. THF werden bei 0°C mit 4.00 mmol n-BuLi (1.6 M Lösung in n-Hexan) umgesetzt. Nach 2 h gibt man einen Überschuss Trimethylchlorsilan zu, rührt noch 1 h bei Raumtemperatur, arbeitet hydrolysierend auf und destilliert im rotierenden Kugelrohr. Bei 140–160°C (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr gehen 535 mg (63%) **37a** als schwach gelbes Öl über. Gef.: C, 63.19; H, 10.88. $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{Si}_4$ (422.9) ber.: C, 62.48; H, 10.96%. IR (Film): 2960s, 2930, 2860 (>C-H), 1570 (C=C), 1260s, 1250 ($\delta_{\text{sym}}(\text{Si-CH}_3)$), 835vs, 785 ($\gamma(\text{Si-CH}_3)$) cm^{-1} .

4-Cyclohexyl-1-methyl-1-isopropoxy-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,5-dien (37b)

395 mg (1.00 mmol) **24a** werden in 10 ml abs. THF bei 0°C mit 1.5 mmol $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$ umgesetzt (Reaktionszeit 2 h). Umsetzung mit Trimethylchlorsilan und Aufarbeitung wie bei **37a**. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 160–180°C (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr liefert 325 mg (70%) **37b**, schwach gelbes Öl. Gef.: C, 61.56; H, 10.71. $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{OSi}_4$ (467.0) ber.: C, 61.73; H, 10.79%. IR (Film): 2960s, 2930, 2855 (>C-H), 1565 (C=C), 1380, 1365 ($\delta(\text{C-H})$ in $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1250s ($\delta(\text{Si-CH}_3)$), 835vs ($\gamma(\text{Si-CH}_3)$) cm^{-1} .

4-Cyclohexyl-1,1-di-isopropoxy-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,5-dien (37c)

1.15 g (2.62 mmol) **24b** werden bei 0°C in 10 ml abs. THF mit 3.93 mmol $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$ umgesetzt. Umsetzung mit Trimethylchlorsilan und Aufarbeitung wie bei **37a**. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 170–180°C (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr 0.63 g (47%) **37c**, schwach gelbes Öl. Gef.: C, 61.02; H, 10.59. $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{Si}_4$ (511.0) ber.: C, 61.11; H, 10.65%. IR (Film): 2960, 2930, 2860 (>C-H), 1595, 1560 (C=C), 1375vs, 1365 ($\delta(\text{C-H})$ in $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1250s ($\delta(\text{Si-CH}_3)$), 840vs, 760s ($\gamma(\text{Si-CH}_3)$) cm^{-1} .

4-Cyclohexyl-1-isopropoxy-1-methyl-2,4,6-tris(trimethylsilyl)-1-silacyclohexa-2,5-dien (37b) durch direkte Trissilylierung von 4-Cyclohexyl-1-isopropoxy-1-methyl-1-silacyclohexa-2,4-dien (38b)

Zu 1.64 g (6.60 mmol) **38b** in 60 ml abs. THF gibt man unter Rühren bei 0°C unter Schutzgas die Lösung von 20.5 mmol frisch dargestelltem Lithiumdiisopropylamid in 20 ml THF. Man lässt 2.5 h bei 0°C reagieren und tropft dann bei 0°C die Lösung von 4.50 g (41.0 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml THF zu. Nach 20-stgd. Reaktionszeit bei R.T. arbeitet man hydrolysierend auf.

Die Destillation in einer Kurzwegdestillationsapparatur liefert bei 150–200°C (Badtemp.)/ 10^{-2} Torr 1.34 g gelbes Öl, das an Kieselgel 60 chromatographiert wird. Mit 80 ml Petrolether (Sdp. 40–60°C) lassen sich Verunreinigungen abtrennen. Mit Petrolether/Ether (5/1) werden 0.77 g (25%) **37b** als schwach gelbes Öl eluiert, das in der Kälte kristallisiert.

Farblose Kristalle, Schmp. 67–69°C (aus Methylenchlorid/Acetonitril).

Literatur

- 1 (a) M. Schlosser, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 515; *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 453; (b) R.R. Schmidt, U. Burkert und R. Prewo, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3477.
- 2 (a) D.M. Stout, T. Takaya und A.J. Meyers, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 563; (b) R.R. Schmidt und G. Berger, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2936; siehe auch 1(b).
- 3 K. Hock, Dissertation Universität Regensburg, in Vorbereitung; R. Liebl, Dissertation Universität Regensburg, 1980.
- 4 G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 59; G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3611, 1215; G. Märkl und C. Martin, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 445.
- 5 Für das 1-Methylphosphorinium-Kation wurde eine planare Geometrie berechnet (CNDO/2): A. Rauk, J.D. Andose, W.C. Frick, R. Tang und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6507.
- 6 E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis* 1981, S. 22f, Butterworths Monographs in Chemistry and Chemical Engineering.
- 7 (a) D.J. Peterson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 780; *Organometal. Chem. Rev.*, A 7 (1972) 295; (b) P.F. Hudrlik, *J. Organomet. Chem.*, Library 1 (1976) 127; (c) T.H. Chan, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 442.
- 8 Siehe z.B. D.J. Peterson, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 373; (b) G.A. Gornowicz und R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4478.
- 9 (a) Siehe z.B. T.C. Wu, D. Wittenberg und H. Gilman, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 596; (b) P.W.K. Lau und T.H. Chan, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2383; (c) D. Ayalon-Chass, E. Ehlinger und P. Magnus, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 772.
- 10 B.G. Ramsey, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 307; W. Adcock, G.L. Aldous und W. Kitching, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3387; siehe auch: C. Glidewell und D.C. Liles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 632.
- 11 C.G. Pitt, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 49; siehe auch R.D. Baechler, J.D. Andose, J. Stackhouse und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8060.
- 12 (a) N.D. Epiotis, R.L. Yates, F. Bernardi und S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5435; (b) J.M. Lehn und G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7498.
- 13 P. Jutzi, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 354; *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 297; P. Jutzi und H. Fetz, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3495.
- 14 (a) G. Märkl und P.L. Merz, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1303; (b) E.A. Chenyshev, N.A. Komalenkova und S.A. Bashkirova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 205 (1972) 868; (c) T.J. Barton und M. Vuper, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6788; (d) T.J. Barton und D.S. Banasiak, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 255; (e) B. Coleman und M. Jones Jr., *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 393; (f) A. Sekiguchi und W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3579.
- 15 E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova, S.A. Bashirova und A.V. Kisin, *Zh. Obshch. Khim.*, 44 (1974) 226.
- 16 (a) G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees und C. Soper, *J. Organomet. Chem.*, 173 (1979) 125; P. Hofmeister, Dissertation Universität Regensburg, 1980; (b) G. Märkl, C. Soper, P. Hofmeister und H. Baier, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 305; (c) G. Märkl und P. Hofmeister, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 31; (d) G. Märkl, P. Hofmeister, D. Rudnick und R. Schiessl, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 175.
- 17 B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock und G. Maier, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 56; G. Maier, G. Mihm, H.P. Reisenauer, H. Bock und R.A. Bowling, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 58; B. Solouki, Th. J. Barton und G.T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 429.
- 18 Th. J. Barton und G.T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5246.
- 19 Siehe Lit. 14c.
- 20 Th. J. Barton und D.S. Banasiak, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5199; siehe auch D.R. Jones, T.F.O. Lim und R.A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4970.
- 21 G. Märkl und P. Hofmeister, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 863; G. Märkl und D. Rudnick, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 1405.
- 22 (a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4587; (b) G. Bertrand, C. Couret, J. Escudié, S. Majid und J.-P. Majoral, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 3567.
- 23 (a) A.H. Cowley, J.E. Kilduff, T.H. Newman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5820; (b) C. Couret, J. Escudié und J. Satgé, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 4941.
- 24 R. West, M.J. Fink und J. Michl, *Science*, 214 (1981) 1343.

- 25 R.J.P. Corriu und J. Masse, *J. Organomet. Chem.*, 57 (1973) C5; R.J.P. Corriu, J. Masse und D. Samate, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 71; M.J. Eddows und H.A.O. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 771.
- 26 (a) W. Oppolzer, S.C. Burford und F. Marazza, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1980) 55; (b) W. Oppolzer, R.L. Snowden und D.P. Simmons, *ibid.*, 64 (1981) 2002; (c) H. Yasuda, M. Yamauchi, Y. Ohnuma und A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 1481; (d) H. Yasuda, M. Yamauchi und A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1981) C1.
- 27 24(a); H. Yasuda, T. Nishi, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 2 (1983) 21.
- 28 J. Hine, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 1236; siehe auch W. Oppolzer, S.C. Burford und F. Marazza, *Helv. Chim. Acta*, 63 (1963) 555.
- 29 R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533; Tse-Lok Ho, *Chem. Rev.*, 75 (1975) 1.
- 30 E.J. Corey und A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6190.
- 31 B.N. Dolgov, M.G. Voronkov und S.N. Borisov, *J. Gen. Chem.*, 27 (1957) 709; *C.A.*, 51 (1957) 16282.