

Silaheterocyclen

II. * Erzeugung und Cycloadditionsreaktionen der Neopentylsilaethene $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{CHSi}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)

N. Auner

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Str. 8, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Mai 1987)

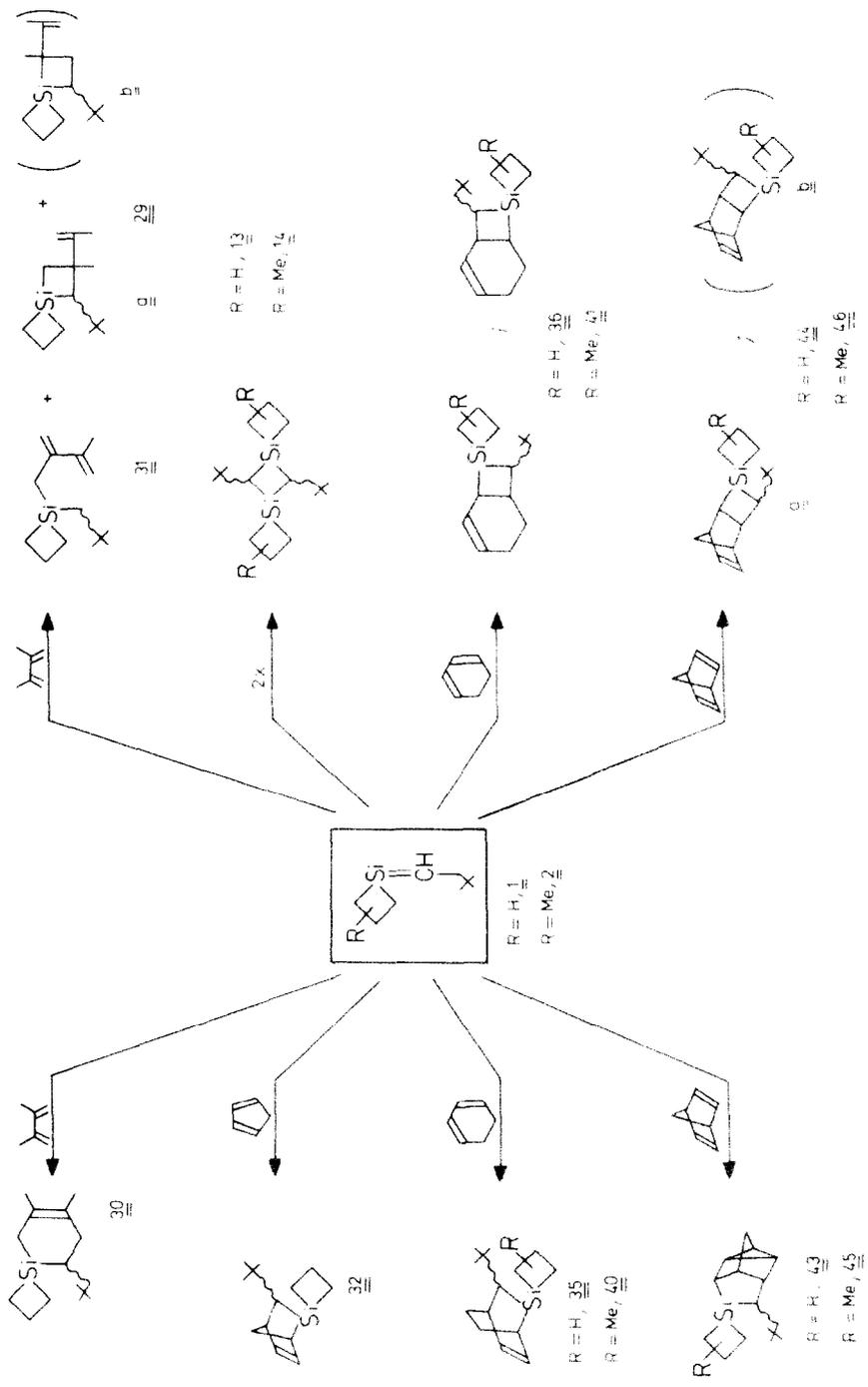
Abstract

The monosilacyclobutanes $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ (**3**) and $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{CHSi}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ (**4**) react with LiBu^t in pentane to yield the neopentylsilaethenes $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ (**1**) and $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{CHSi}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ (**2**), respectively. Without suitable reactants, **1** and **2** undergo cyclodimerization to 2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutanes; in the presence of organic dienes they form cycloaddition compounds: with cyclopentadiene only [2 + 4] products are obtained, with cyclohexa-1,3-diene [2 + 2]- and [2 + 4]-cycloaddition reactions occur at comparable rates; in the reaction with norbornadiene the [2 + 2 + 2]- is favoured over the [2 + 2]-cycloaddition, whereas with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene the [2 + 2]- process together with the ene-reaction predominate. The [2 + 2]-cycloadducts indicate a multistep-pathway, probably with participation of lithiated species, whereas the [2 + 4]- and [2 + 2 + 2]-cycloaddition reactions confirm that the silaethenes **1** and **2** are formed as reactive intermediates.

Zusammenfassung

Aus den Monosilacyclobutanen $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ (**3**) und $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{CHSi}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ (**4**) lassen sich durch Umsetzung mit LiBu^t in n-Pentan die Neopentylsilaethene $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ (**1**) und $\overline{\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{CHSi}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ (**2**) erzeugen. In Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner unterliegen sie der Cyclodimerisierung zu 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen, in Gegenwart von organischen Dienen lassen sie sich als Cycloaddukte abfangen: Mit Cyclopen-

* I. Mitteilung siehe Ref. 23.

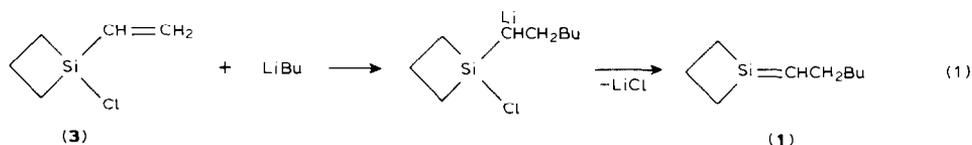


Scheme 1

tadien erfolgt ausschliesslich die [2 + 4]-, mit Cyclohexa-1,3-dien daneben etwa gleichberechtigt die [2 + 2]-Cycloaddition; mit Norbornadien ist die [2 + 2 + 2]- gegenüber der [2 + 2]-Cycloaddition favorisiert, während mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien die [2 + 2]-Cyclisierung zusammen mit der en-Reaktion gegenüber der [2 + 4]-Cycloaddition überwiegt. Die [2 + 2]-Cycloaddukte sprechen für einen Mehrstufenprozess, evtl. unter Beteiligung lithierter Zwischenstufen, während die [2 + 4]- und [2 + 2 + 2]-Cycloaddition als Beweis für das intermediäre Auftreten der Monosilacyclobutansilaethene **1** und **2** zu werten ist.

Einleitung

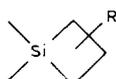
Bei der Darstellung einer möglichst vollständigen Reihe von Monosilacyclobutanen als Ausgangsverbindungen zur pyrolytischen Erzeugung ungesättigter Siliciumverbindungen, beobachteten wir bereits 1978 [1,2] einen interessanten Weg zu reaktiven Silaethenen. Die Umsetzung von 1-Vinyl-1-chlor-monosilacyclobutan mit LiBu^n lieferte zwar das gewünschte Butylderivat in guter Ausbeute (ca. 80%). Als Nebenreaktion (etwa 10%) wurde jedoch die Addition von LiBu^n an die Vinylgruppe und intramolekulare 1,2-LiCl-Eliminierung beobachtet, die zum reaktiven Silaethen **1** führt (Gl. 1). Verwendet man LiBu^t als Reaktionspartner, so kehrt sich das Verhältnis der Konkurrenzreaktionen um, und die Addition an die Vinylgruppe wird zur Hauptreaktion.



Während unserer Untersuchung zur Klärung des Reaktionsweges erschienen Arbeiten von Jones und Mitarbeitern zur Umsetzung des Dimethylvinylchlorosilans mit LiBu^t . Sie wiesen das dabei intermediär gebildete Dimethylneopentylsilaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ durch Dimerisierung zum 1,3-Disilacyclobutan [3] und durch Cycloadditions-Abfangreaktionen mit organischen 1,3-Dienen [4,5] nach.

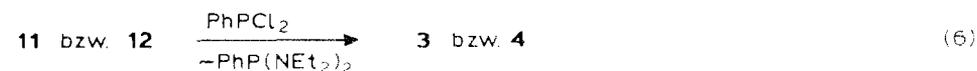
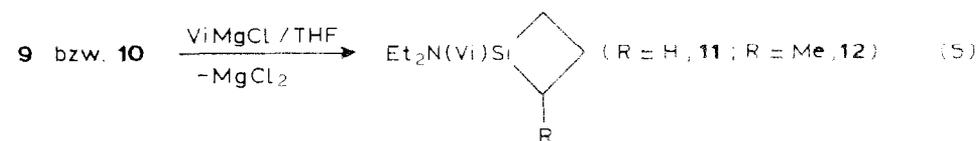
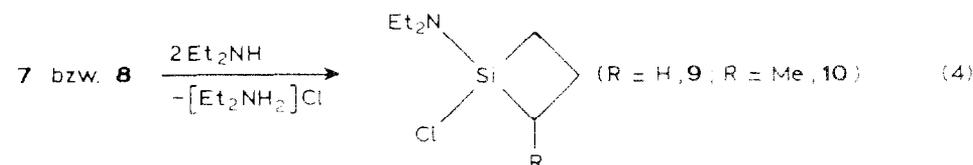
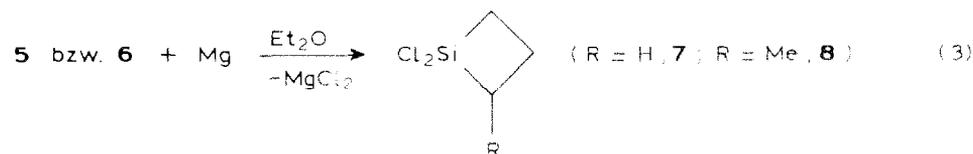
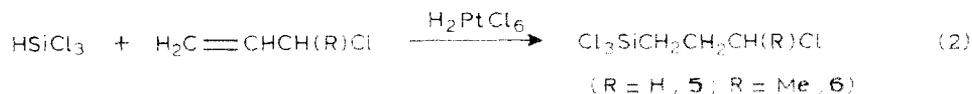
Wir haben die Beobachtung reaktiver Silaethene bei der Umsetzung des 1-Vinyl-1-chlor-monosilacyclobutans zum Ausgangspunkt einer breit angelegten, systematischen Untersuchung gemacht, die inzwischen einige interessante Ergebnisse zur Chemie der SiC-Doppelbindung beisteuern konnte.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Umsetzungen der Vinyl-monosilacyclobutane $\text{Vi}(\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**3**) und $\text{Vi}(\text{Cl})\text{SiCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**4**) mit LiBu^t und die Abfangreaktionen der Silaethen-Zwischenstufen $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ (**1**) bzw. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHMeSi}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ (**2**) mit Dienen. Schema 1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen, die Produkte sind nummeriert und kennzeichnen die im Text diskutierten Verbindungen. In den Cycloaddukten von Silaethen **2** nimmt die 2-Methylgruppe am C-Gerüst die Position 2- und/oder 4 ein; dies wird

durch das Symbol  angegeben.

Darstellung der Vinyl-chlor-monosilacyclobutane 3 bzw. 4

Die Ausgangsverbindungen **3** und **4** werden in Anlehnung an früher beschriebene Verfahren [1,6] durch katalytische Addition von HSiCl_3 an die Allylchloride $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{R})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), anschliessende Cyclisierung mit Magnesiumpulver und Einführung der Vinylgruppe dargestellt. Die Syntheseschritte sind in den Gl. 2 bis 6 wiedergegeben.

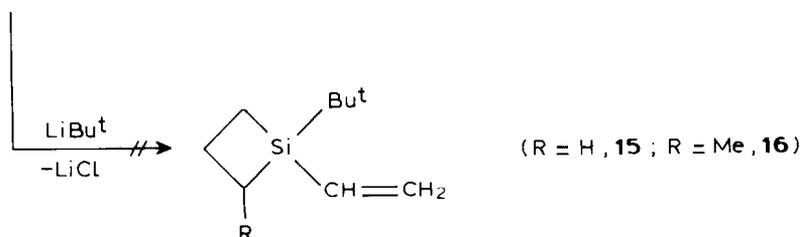
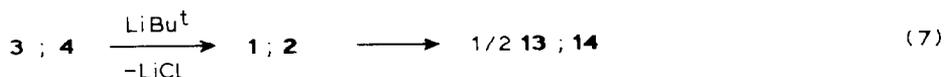


Die Verbindungen werden spektroskopisch eindeutig charakterisiert (Daten s. Exp. Teil). Einer kurzen Erläuterung bedürfen die Parameter der Verbindungen **4**, **10** und **12**, die zwei chirale Zentren enthalten und deshalb in Form zweier Diastereomerenpaare anfallen. Im Gaschromatogramm werden zwei Peaks gleicher Intensität beobachtet, während sich im Fragmentierungsmuster der Massenspektren erwartungsgemäss keine Unterschiede ergeben. Konsequenzen sind für die NMR-Spektren vorzusehen: so werden die beiden Ethylgruppen der NEt_2 -Gruppe wegen der Chiralität des Si-Atoms diastereotop und sollten geringfügig unterschiedliche ^1H - und ^{13}C -Resonanzen aufweisen. Dies wird für die NCH_2 -Gruppen bestätigt gefunden. Eine weitere Konsequenz kommt in jeweils zwei $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten für alle C-Atome (mit Ausnahme der CH_3 -Gruppe des NEt_2 -Substituenten von **10**) der

Verbindungen **4**, **10** und **12** zum Ausdruck (Tab. 2). Geringe Intensitätsunterschiede ($I_A > I_B$) deuten daraufhin, dass sich die 2-Methylgruppe offenbar auf die Substitution der Halogene am benachbarten Si in gewissem Umfang dirigierend auswirkt.

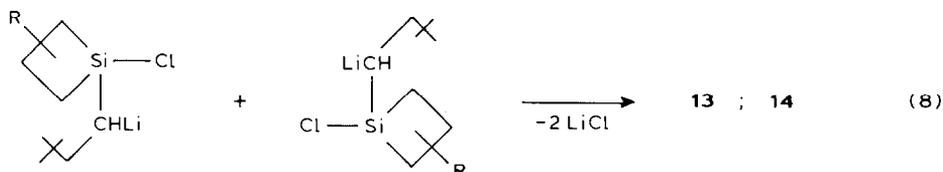
Umsetzungen von **3** bzw. **4** mit Lithiumbutyl (LiBu^n bzw. LiBu^t)

Die Reaktionen der Monosilacyclobutane **3** bzw. **4** mit Lithiumbutyl in *n*-Pentan erfolgen ab -20°C unter Ausfällung von LiCl . Während bei Verwendung von LiBu^n erwartungsgemäß die entsprechenden Bu^n -Substitutionsprodukte in mehr als 80%iger Ausbeute anfallen [14], isoliert man bei der Umsetzung mit dem sterisch anspruchsvolleren LiBu^t die Spiroverbindungen **13** bzw. **14** (Gl. 7).



- Die Bildung der 1,3-Disilacyclobutane **13** bzw. **14** erfolgt in drei Teilschritten:
- (i) Addition von LiBu^t an die Si-Vinylgruppe unter Ausbildung eines α -Lithioadduktes,
 - (ii) 1,2-LiCl-Eliminierung zu den Silaethenen **1** bzw. **2**,
 - (iii) [2 + 2]-Cyclodimerisierung von **1** bzw. **2** zu den 1,3-Disilacyclobutanen **13** bzw. **14**.

Diese Reaktionsfolge steht im Einklang mit Untersuchungen von Jones an den Vinylhalogensilanen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{X}$ (X = Cl [3], X = F [7]). Eine alternative Möglichkeit zur Bildung der Dimeren besteht in der intermolekularen Si-C-Bindungsknüpfung durch Kopplungsreaktion der α -Lithioaddukte unter LiCl -Eliminierung, wie sie in THF als Lösungsmittel beobachtet wird (Gl. 8).

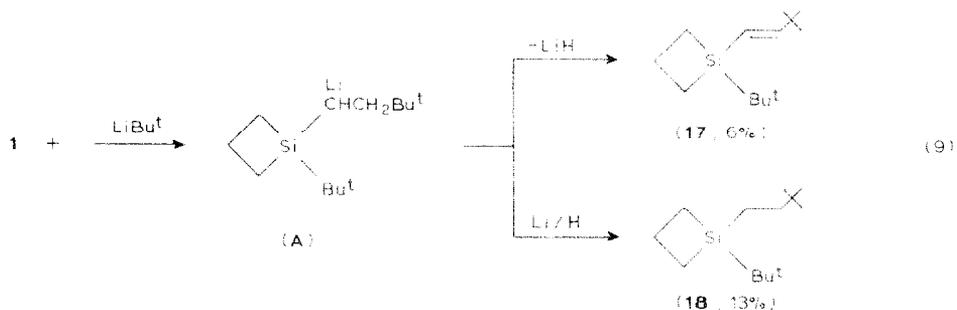


Zum Nachweis der Silaethen-Zwischenstufen wird die Reaktion nach Gl. 7 in Gegenwart von Dienen durchgeführt, wobei die Bildung von [2 + 4]-Cycloaddukten als Beweis für die Existenz der $\text{Si}=\text{C}$ -Dienophile gewertet wird.

Umsetzung von **3** mit LiBu^t

Aus dem Produktgemisch isoliert man die *E/Z*-Isomeren des Disilacyclobutans **13** in 45%iger Ausbeute; das Verhältnis *E/Z* wird gaschromatographisch zu 44/56

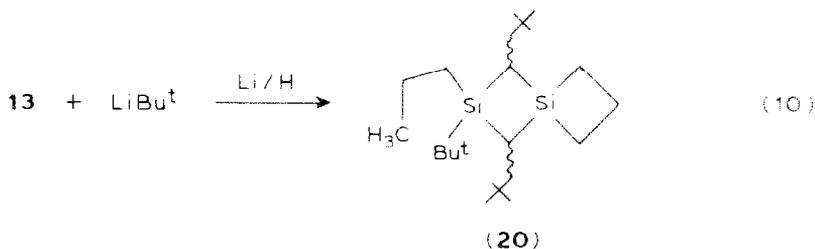
bestimmt und entspricht damit dem des Tetramethyldineopentylidisilacyclobutans [3]. Zusätzlich werden GC/MS-analytisch Reaktionsprodukte nachgewiesen, deren Entstehung auf die primäre Addition von LiBu^t an die $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung zurückzuführen ist (Gl. 9).



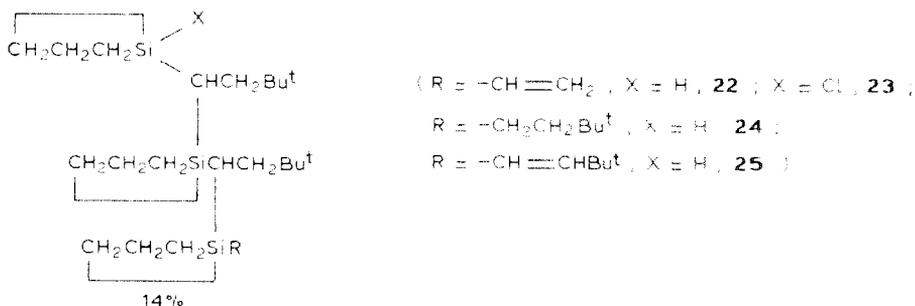
Dabei unterliegt das α -Lithioaddukt **A** zwei Folgereaktionen:

- (i) der intramolekularen 2,3-LiH-Eliminierung unter Bildung von *trans*-**17**, einer Reaktion, die für LiBu^t -Addukte von Trialkylvinylsilanen charakteristisch ist [8].
- (ii) dem Li/H -Austausch zum Silyl/butyl-Ethanderivat **18**, wobei wahrscheinlich Me_3CH und $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$, die bei diesen Umsetzungen immer in monomerer und oligomerer Form nachweisbar sind, als Quelle für "aciden" Wasserstoff in Frage kommen.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass Monosilacyclobutane mit Lithiumorganyle Spaltungsreaktionen eingehen können [9]. Als derartige Spaltprodukte sind die Verbindungen $\text{Bu}^t\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{H})\text{Bu}^t(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (**19**, 2%) und **20** (3%) anzusehen (Gl. 10).

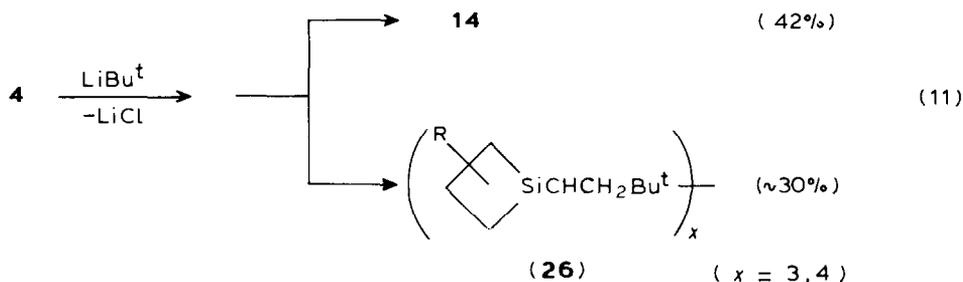


Der schwerflüchtige Rückstand des Produktgemisches besteht aus dem Trimeren des Silaethens **1** ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCHCH}_2\text{Bu}^t$)₃ (**21**, 11%) und den kettenförmigen Verbindungen **22**–**25**, deren Bildung durch intermolekulare Kopplungsreaktionen unter LiCl -Abspaltung erklärt werden kann [8].

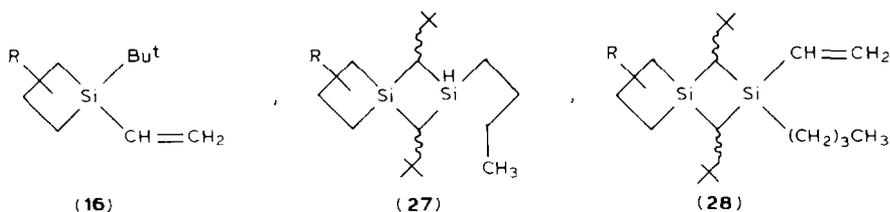


Umsetzung von **4** mit LiBu^t

Hauptprodukt dieser Umsetzung ist das 1,3-Disilacyclobutan **14**, das in 42%iger Ausbeute in Form von vier Isomeren nachweisbar ist (*E/Z*-Isomerie und *cis/trans*-Orientierung der Me-Gruppe am C(2)-Atom des Monosilacyclobutangerüsts). Eine Zuordnung zu einzelnen Isomeren ist bisher noch nicht möglich; das Isomerenverhältnis beträgt 46/19/18/17. Als Reaktionsrückstand verbleibt ein farbloser amorpher Feststoff, der nach massenspektrometrischer Untersuchung Oligomere des Silaethens **2** der Zusammensetzung **26** enthält. Ob es sich bei ihnen um ketten- oder ringförmige Produkte handelt, ist wegen ihrer Schwerlöslichkeit, die NMR-spektroskopische Untersuchungen ausschliesst, derzeit nicht zu entscheiden (Gl. 11).



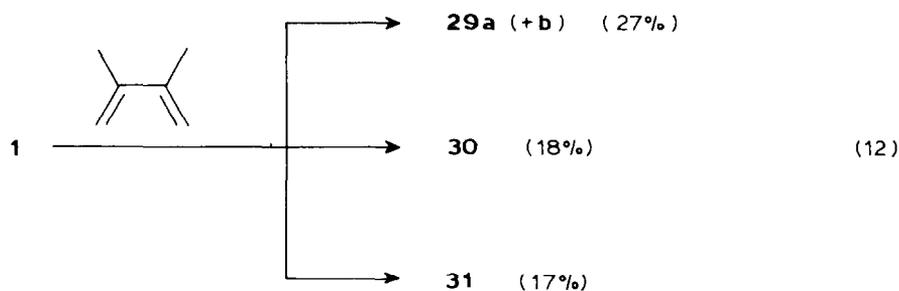
Zusätzlich sind in geringer Menge folgende Verbindungen GC/MS-analytisch nachweisbar:



Abfangreaktionen der Silaethene **1** und **2** mit Dienen

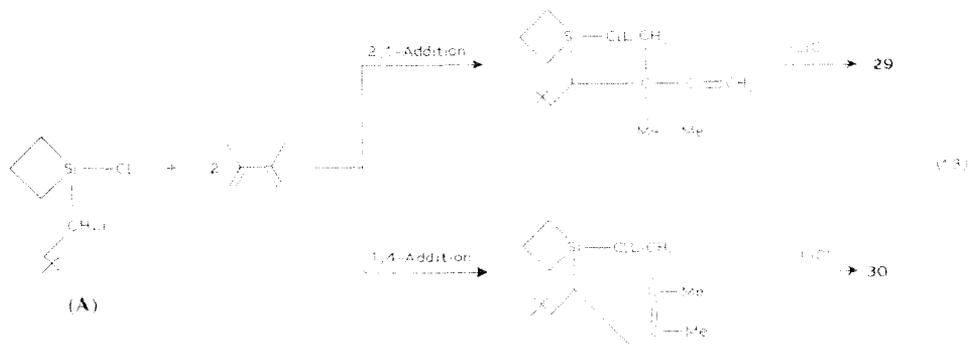
1. Umsetzung von **1** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB)

Bringt man **3** mit einer äquimolaren Menge DMB und LiBu^t bei -78°C in *n*-Pentan zusammen, so erfolgt eine Reaktion ab -20°C unter Ausscheidung von LiCl . Als Produkte werden die [2 + 2]- und [2 + 4]-Cycloadditionsverbindungen **29** und **30** sowie das Produkt der en-Reaktion **31** in insgesamt 62%iger Ausbeute isoliert (Gl. 12).



Für das [2 + 2]-Cycloaddukt zeigt das Gaschromatogramm nur einen Peak, das ^{13}C -NMR-Spektrum beweist jedoch die Existenz zweier Isomere, deren Verhältnis etwa 1/1 beträgt. Eine Auftrennung ist nicht möglich, so dass nicht entschieden werden kann, ob es sich um die Isomere **a** und **b** oder *cis*/*trans*-**a** bzw. *cis*/*trans*-**b** handelt. Aussagen darüber werden wahrscheinlich nur auf der Grundlage einer grösseren Zahl verwandter Verbindungen und einer Strukturuntersuchung eines Isomerenpaares möglich sein.

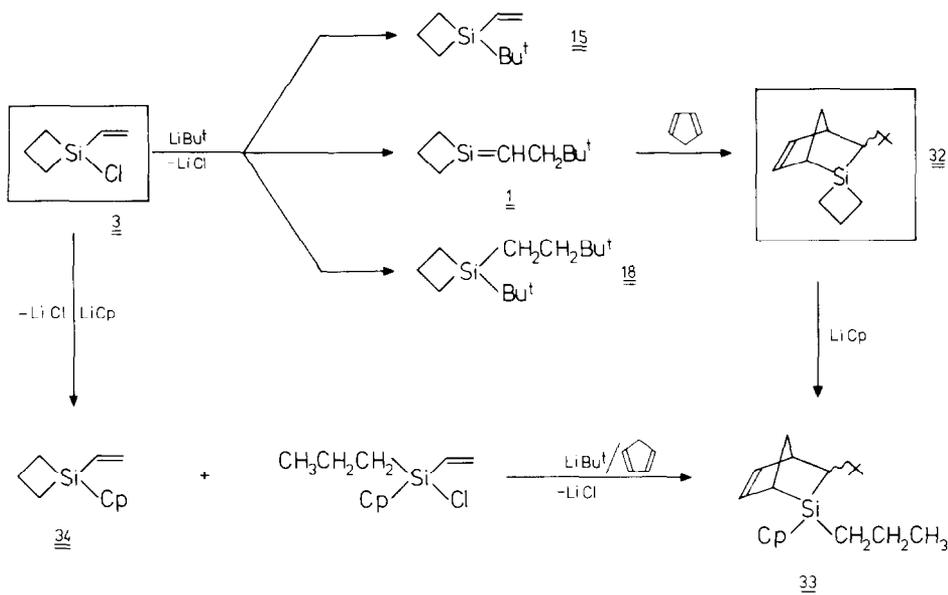
Daneben lassen sich GC/MS-analytisch die Verbindungen **15** (3%), **17** (1%), **18** (6%), **19** (7%) und **13** (9%) nachweisen. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als Jones bei der Umsetzung des $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ mit DMB [5] neben dem entsprechenden Disilacyclobutan in Hexan ausschliesslich das [2 + 4]-Cycloaddukt findet. [2 + 2]-Cycloaddukte isoliert er jedoch aus der Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Bu}^t$ mit 1,3-Butadien [4]. Die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln symmetrieverbotene Bildung der [2 + 2]-Cycloadditionsverbindung [10] setzt eine Reaktion des DMB aus seinem *trans*-Konformer voraus und macht einen Mehrstufenprozess zur Produktbildung wahrscheinlich; auch eine 2,1-Addition des Lithioadduktes **A** an DMB mit anschliessendem Ringschluss unter LiCl-Abspaltung muss in Erwägung gezogen werden, ist jedoch wenig wahrscheinlich (Gl. 13) [11]. In der Literatur wird dagegen die 1,4-Addition von LiBu^t an C_4H_6 diskutiert [12]. Der in Analogie dazu formulierte Reaktionsweg stellt eine Alternative zu der konzertierten [2 + 4]-Cycloaddition dar.



Allerdings erscheint diese Möglichkeit der Bildung von **30** wenig plausibel. Berücksichtigt man das Produkt der *en*-Reaktion **31**, so beträgt das Verhältnis der [2 + 2]- zur [2 + 4]-Cycloadduktbildung ca. 2,5/1, ein Wert, der für ein stark polares Silaethen durchaus zu erwarten ist [4,13] und einen mehrstufigen Reaktionsverlauf nahelegt. Der Mehrstufenprozess zu den [2 + 2]-Cycloaddukten wurde von uns in jüngster Zeit am Beispiel des leichter zugänglichen Dichlorneopentylsilaethens untersucht [14].

2. Abfangreaktion von **1** mit Cyclopentadien

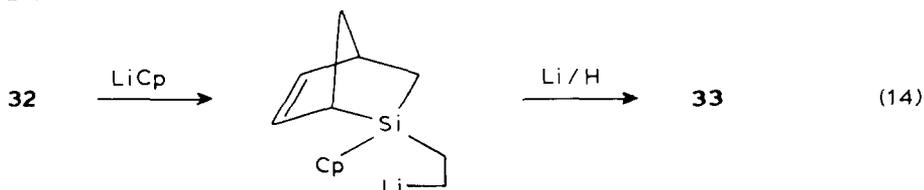
Das Gemisch aus äquimolaren Mengen **3**, LiBu^t und monomerem Cyclopentadien reagiert ab -20°C unter LiCl-Eliminierung. Vervollständigt wird die Reaktion erst nahe Raumtemperatur, wobei schon geringe Mengen C_5H_6 und LiBu^t zu dem in Pentan schwerlöslichen LiCp abreagieren. Dieses greift in geringem Umfang in das Reaktionsgeschehen ein. Schema 2 gibt einen Überblick über die nachgewiesenen Reaktionsprodukte.



Schema 2

Hauptprodukt ist das [2 + 4]-Cycloaddukt **32** (41%), wobei das *exo/endo*-Isomerenverhältnis wie bei der analogen Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ mit C_5H_6 [5] 55/45 beträgt. Die Verbindungen **15** (20%), **18** (8%) und **13** (12%) werden wie im Fall der Abfangreaktion mit DMB gebildet und sind mit insgesamt 40% an der Produktmischung beteiligt. Als weiteres Produkt wird GC/MS-analytisch *exo/endo*-2-Propyl-2-cyclopentadienyl-3-neopentyl-2-silanorboren-5-en (**33**, 6%) nachgewiesen, für dessen Entstehung zwei Prozesse unter Beteiligung von LiCp in Frage kommen:

(a) Die Spaltung von **32** durch LiCp mit anschließendem Li/H -Austausch nach Gl. 14:



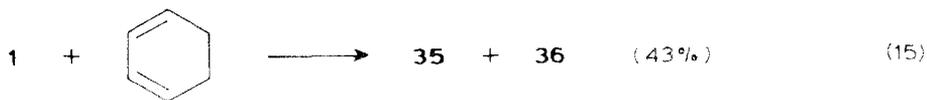
(b) Die in Konkurrenz zur Substitution von **3** mit LiCp zu 1-Vinyl-1-cyclopentadienylmonosilacyclobutan (**34**, 12%) erfolgende Ringspaltung zum Propylcyclopentadienylvinylchlorosilan, aus dem mit LiBu^t ein Neopentylsiläthen erzeugt werden kann. Dieses reagiert mit C_5H_6 zum [2 + 4]-Cycloaddukt **33** ab.

Für den zweiten Reaktionsweg spricht der Nachweis nur einer isomeren Verbindung **33**, im Fall einer Reaktionsfolge über das Neopentylsiläthen **1** sollte erwartungsgemäss das *exo/endo*-Isomerengemisch entstehen.

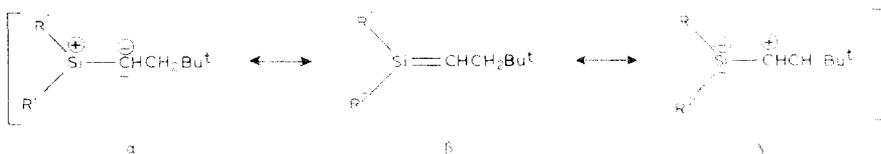
3. Abfangreaktion von **1** mit 1,3-Cyclohexadien (CHD)

Die Umsetzung von **1** mit CHD in *n*-Pentan (ab -20°C) führt zu einem Produktgemisch, aus dem sich vier isomere Verbindungen der Bruttoformel $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Si}$

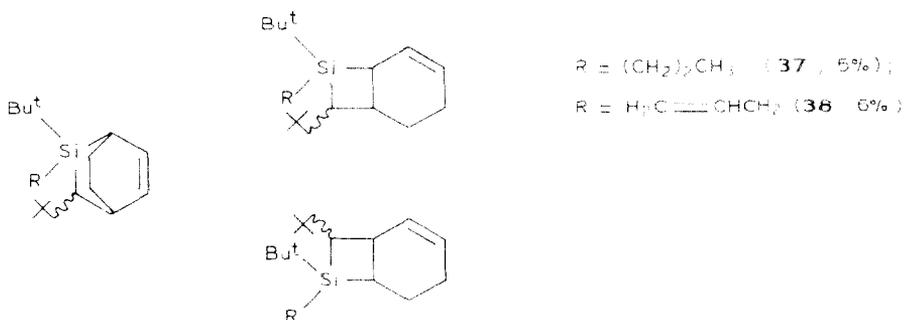
(MS: $m/e = 234$) isolieren lassen. Es handelt sich dabei um die *exo/endo*-[2 + 4]- und [2 + 2]-Cycloadditionsverbindungen **35** und **36** (Gl. 15), die in insgesamt 43%iger Ausbeute entstehen.



Das Isomerenverhältnis beträgt 13/36/26/25; die Anteile von [2 + 2]- und [2 + 4]-Cycloaddukten sind also praktisch gleich gross. Die Bildung beider Verbindungstypen weist auf einen mehrstufigen Prozess hin, da bei einem konzentrierten Reaktionsverlauf aufgrund von Literaturergebnissen für polare Hetero-Dienophile hauptsächlich ein isomeres [2 + 4]-Cycloaddukt zu erwarten ist [15]. Die beobachtete Produktverteilung ist daher als Beweis für den stark polaren Charakter der Si=C-Bindung zu werten. Das reaktive Verhalten von Silaethenen $R^1R^2Si=CHCH_2Bu^t$ wird entscheidend durch die Beteiligung der Grenzformen α , β und γ am Grundzustand des Systems bestimmt sein. Dafür ist der Einfluss der Substituenten R^1 und R^2 , aber auch die Polarität des Lösungsmittels und die Elektronenstruktur des 1,3-Diens von Bedeutung. Ob bei solchen Reaktionen zwitterionische



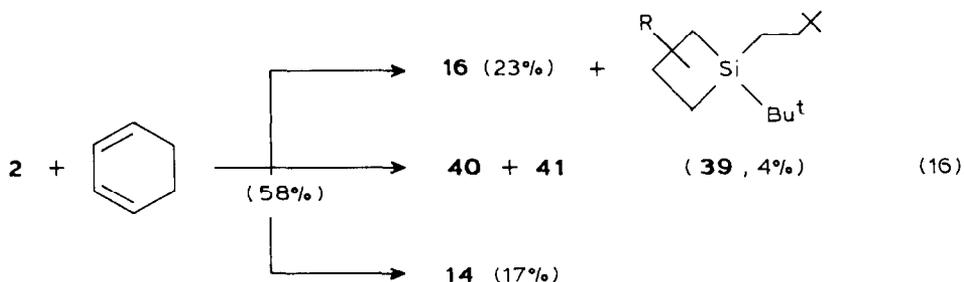
Zwischenstufen durchlaufen werden, kann derzeit noch nicht sicher gesagt werden. Das Produktgemisch enthält weiterhin die Verbindungen **13** (6%), **18** (23%) und **21** (11%) sowie Silacyclobutanspaltprodukte **37** und **38**.



4. Abfangreaktion von **2** mit Cyclohexa-1,3-dien

Es überrascht nicht, dass die Produktpalette dieser Umsetzung der unter 3. beschriebenen sehr ähnlich ist. Komplikationen ergeben sich naturgemäss durch die grössere Anzahl isomerer Verbindungen, bedingt durch die Me-Gruppe am C(2)-Atom des Silacyclobutans und ihre Orientierung in den Cycloaddukten. Der Reaktionsverlauf ist schematisch in Gl. 16 wiedergegeben. GC/MS-analytisch werden zusätzlich die aus der Spaltung von Silacyclobutanringen resultierenden Produkte **27**

und **28** (insgesamt ca. 3%) sowie zwei Isomere der Molmasse $m/e = 306$, deren Charakterisierung bisher nicht möglich war, nachgewiesen.



5. Abfangreaktionen von **1** bzw. **2** mit Norbornadien (NBD)

Obwohl NBD als das "klassische" nicht konjugierte Dien gilt, zeigt es gegenüber zahlreichen Dienophilen ähnliches Verhalten wie verwandte 1,3-Diene, z.B. Cyclopentadien [16]; jedoch ist seine Tendenz, durch 2,6-Addition *endo*-Cycloaddukte auszubilden, grösser als im Fall des C_5H_6 [16]. Üblicherweise liefert NBD im Sinne einer homo-Diels-Alder-Reaktion ($\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_s$ -Cycloaddition) δ -Cyclanderivate. Es handelt sich um einen nach Woodward-Hoffmann thermisch erlaubten Prozess unter Symmetrienerhaltung [10]. Die Reaktion eines Diens geringen Ionisierungspotentials [17] mit einem Dienophil hoher Elektronenaffinität [18] favorisiert möglicherweise Reaktionsfolgen über dipolare Zwischenstufen. Deshalb versprechen die Reaktionen von **1** bzw. **2** mit NBD weitere Hinweise auf den Ablauf mehrstufiger Prozesse unter Bildung der [2 + 2]-Cycloaddukte.

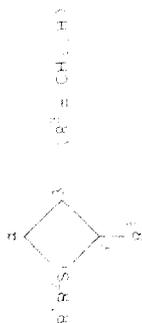
5.1. *Reaktion von 1 mit NBD.* Aus einem Reaktionsgemisch von äquimolaren Mengen **3**, LiBu^t und NBD, das ab etwa $-20^\circ C$ unter LiCl-Abscheidung reagiert, bilden sich das [2 + 2 + 2]-Cycloadditionsprodukt **43** (22%), zwei isomere [2 + 2]-Additionsverbindungen **44** (Verhältnis 6/10, 16%), das 1,3-Disilacyclobutan **13** ($E/Z = 56/44$; 38%) und **18** (24%) (Gl. 17).



Es überraschen die hohen Anteile an **13** und **18**. Dieser Befund steht allerdings im Einklang mit kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Tetracyanoethen mit NBD, bei der das [2 + 2 + 2]-Produkt "langsam" gebildet wird [19], so dass Konkurrenzreaktionen in den Vordergrund treten können. **43** wird als Reinisomeres erhalten, angezeigt durch die typischen chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale für den Cyclopropanring und sichergestellt durch die Kristallstrukturanalyse einer analogen Verbindung [20]. Ob es sich bei den [2 + 2]-Cycloaddukten **44** um zwei isomere Derivate des Typs **a** bzw. **b**, oder um die *exo/endo*-Isomeren von **a** oder **b** handelt, war bisher nicht zu klären, da eine Trennung der Produkte nicht gelang.

Die Bildung der [2 + 2]-Produkte kann über eine dipolare Zwischenstufe erklärt werden, aus der durch Cyclisierung **44** entsteht. Diese Interpretation basiert auf einer elektrophilen Addition des Silaethens an NBD, ein Reaktionsmodell, das inzwischen durch weitere Befunde gestützt wird.

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten der Monosilylcyclobutane **3**, **4**, **7**–**12** (δ in ppm; J in Hz)^a

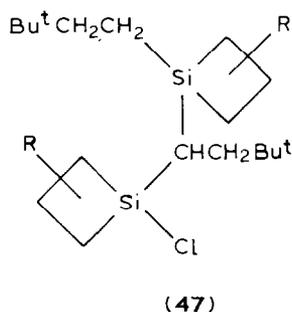
Verbin- dung	R ¹	R ²	$\delta(\text{CH}_2)$	$J(\text{CH}_2\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2)$	$J(\text{CH}_2\text{CH}_2)$	$\delta(\alpha\text{-CH}_2)$	$J(\alpha\beta)$	$\delta(\gamma\text{-CHR}^3)$	$\delta(\text{R}^1)$	$\delta(\text{R}^2)$	$\delta(\text{R}^3)$	$\delta(\text{R}^4)$
3	Cl	Vi	6.44(M)		1.43–	2.1–	1.43–		1.43				
4	Cl	Vi	6.16(M)		1.93(M)	2.7(M)	1.93		1.93				
7	Cl	Cl			0.9–	2.0–	0.9–		0.9–			1.2	6
8	Cl	Cl			1.8(M)	2.9(M)	1.8(M)		1.8(M)			(2)	
9	Cl	NF ₂			1.9(M)	1.9(M)	1.9(M)		1.9(M)				
10	Cl	NH ₂			1.0–	1.9–	1.0–	(7.5)	1.0–			1.18	6
11	Vi	6.15(M)			1.7(M)	2.8(M)(S)	1.7(M)		1.7(M)			(2)	
12	Vi	6.13(M)			1.4	1.8–	1.4		1.4				
					1.7(M)	2.3(S)	1.7(M)		1.7(M)				
					1.0	1.6	1.0	(7.5)	1.0			1.2	6
					1.5(M)	2.65(M)(S)	1.5(M)		1.5(M)			(2)	
					0.9	1.72–	0.9		0.9				
					1.65(M)	2.65(M)	1.65(M)		1.65(M)				
					0.8	2.42(S)	0.8	7.5	0.8			1.24	6
					1.6(M)		1.6(M)		1.6(M)			(2)	

^a (J) gerade noch bestimmbar.

5.2. *Reaktion von 2 mit NBD.* Nach den unter 5.1. beschriebenen Ergebnissen überrascht es nicht, dass als Hauptprodukt der Umsetzung von **2** mit NBD (Gl. 18) das [2 + 2 + 2]-Cycloaddukt **45** (38%), die [2 + 2]-Derivate **46** (16%) und das 1,3-Disilacyclobutan **14** (40%, Isomenverhältnis 46/19/18/17) anfallen. Aufgrund gaschromatographischer Untersuchungen liegt **45** als Reinisomeres vor, während die Fraktion der [2 + 2]-Cycloaddukte in zwei Peaks im Verhältnis 1/4 aufgetrennt wird, so dass von mindestens zwei Isomeren auszugehen ist.



Für die Deutung der Produktbildung gilt das in Abschnitt 5.1. Gesagte. Durch GC/MS-analytische Untersuchung werden als Nebenprodukte die Verbindungen **16**, **26**, **27** und **28** sowie als intermolekulares Kopplungsprodukt die Si₂-Verbindung



identifiziert.

Spektroskopische Untersuchungen

Bezüglich der Aufnahmebedingungen der Spektren und der verwendeten Geräte wird auf die Literatur verwiesen [8].

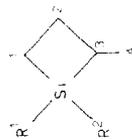
NMR-Spektren

¹H-NMR-Spektren. Die Daten der ¹H-NMR-Spektren der Monosilacyclobutanderivate **3**, **4** und **7–12** sind in Tab. 1 angegeben, wobei sich die Zuordnung der chemischen Verschiebungen δ an Literaturdaten orientiert [1,6,9]. Die ¹H-NMR-Parameter der 1,3-Disilacyclobutane **13** und **14** sowie der Cycloadditionsprodukte, die in der Regel als Isomerengemische anfallen, lassen sich nicht eindeutig zuordnen und tabellarisch zusammenfassen [21]. Sie werden deshalb im Exp. Teil im Anschluss an die Versuchsbeschreibung angegeben.

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren. Die ¹³C-NMR-Daten der Monosilacyclobutane **3**, **4** und **7–12** sind in Tab. 2 angegeben. Bei der Auswertung der Spektren fallen zwei Besonderheiten auf:

- (i) Überraschenderweise sind die chem. Verschiebungen $\delta(C(1))$ und $\delta(C(2))$ der an C(3)-methylsubstituierten Monosilacyclobutane gleich,
- (ii) das Vorliegen zweier Chiralitätszentren in den Verbindungen **4**, **10** und **12** führt

Tabelle 2

 ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Monosilyclobutane **3**, **4**, **7**–**12** (δ in ppm)

Verbindung	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(3))$	$\delta(\text{C}(4))$	R^1	R^2	$\delta(\text{NCH}_2\text{CH}_2)$	$\delta(\text{NCH}_2\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}-\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$	$\delta(^{29}\text{Si})$
3	20.1	16.2	20.1		Cl	$\text{CH}=\text{CH}_2$			134.6	135.7	5.6
4	28.4	28.4	25.8	27.0	Cl				134.4	135.5	
7	28.0	28.0	26.5	17.9	Cl	$\text{CH}=\text{CH}_2$			135.9	134.2	
8	28.0	14.4	28.0		Cl	Cl					14.9
9	35.6	35.6	24.2	25.7	NEt_2	Cl	39.9	15.6			19.3
10	23.5	14.1	23.5		NEt_2	Cl	39.9	15.5			0.3
10	31.6	31.6	23.7	26.3	NEt_2	Cl	40.0				
10	31.1	31.1	24.4	26.6	NEt_2	Cl	40.7	16.3	136.2	133.8	-5.5
11	26.7	21.9	26.7		NEt_2	$\text{CH}=\text{CH}_2$	40.8	18.0 (CH_2)	136.2	133.8	
12	19.6	14.4	16.0		14.3	13.5	40.8	16.4 (CH)	(136.1)	(134.2)	-10
12	(1 CH_2)	(1 CH_2)	(1.5 CH)		(0.5 CH_2)	(0.5 CH_2)	39.8				
Me₂Si	15.2	18.4	15.2		Me	Me	0.3 ($\delta(\text{R}^1)$)	0.3 ($\delta(\text{R}^2)$)			18.7
Me											
Cl	20.9	16.1	20.9		Me	Cl	3.5 ($\delta(\text{R}^1)$)				31.1

^a Aus bisher unbekanntem Gründen wird anstelle des erwarteten ^{13}C -NMR-Spektrums das unter **12** aufgelistete erhalten (A = chem. Verschiebung δ , B = Intensität und Umgebung des C-Atoms). Dieses Phänomen wird auch bei Reaktionsprodukten der Umsetzung von Bis-diethylaminoethylchlorid mit LiBu^t beobachtet und derzeit von uns untersucht.

zu einer Verdopplung aller ^{13}C -Resonanzen. Zur Erleichterung der Zuordnung sind die chem. Verschiebungen der beiden mono- bzw. dialkylsubstituierten Monosilacyclobutane $\text{Me}(\text{R})\overline{\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Cl}$) mit in die Tab. 2 aufgenommen. Sie enthält ausserdem die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte der Verbindungen. Die Daten der Disilacyclobutane und Cycloadditionsverbindungen werden wegen der Unsicherheit in der Zuordnung im Exp. Teil angegeben.

Die Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte vornehmlich mittels der GC/MS-Analysentechnik. Diese ist eine wertvolle Hilfe bei der Charakterisierung isomerer Reaktionsprodukte und von Produktmischungen. In Tab. 3 sind Molekül- und Basision, die 6 intensivsten Fragmentionen in abnehmender Intensität und weitere charakteristische Fragmente der nummerierten Verbindungen angegeben.

Experimenteller Teil

Bezüglich allgemeiner Arbeitsmethoden wird auf die Literatur [8] verwiesen.

Synthese von 5 und 6

Die Darstellung von **5** erfolgt nach Literaturangaben [1], **6** wird in Analogie dazu synthetisiert.

Aus 829 g HSiCl_3 (6.1 mol) und 500.5 g $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{Me})\text{Cl}$ (5.5 mol) werden mit etwa 100 mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator 1131 g (5 mol) $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{Cl}$ (91% d. Th.) erhalten; die Verbindung ist eine farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $45^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar.

Synthese der Monosilacyclobutane 7 und 8

7 wird nach einer Literaturvorschrift [1] dargestellt; die Darstellung von **8** erfolgt analog: 339 g (1.5 mol) **6** werden innerhalb von 2 h zu einer Suspension von 109.4 g (4.5 mol) Magnesiumpulver in 1000 ml Diethylether getropft. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung 24 h unter Rückfluss gerührt. Das Produkt **8** wird durch fraktionierte Destillation in einer Ausbeute von 51% (118.6 g; 0.77 mol) isoliert. **8** ist eine farblose hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $140^\circ\text{C}/760$ mbar.

Synthese von 9 und 10

Die Aminolyse von **7** und **8** mit Et_2NH in n-Pentan erfolgt zwischen 0 und 20°C . Dazu werden 300 mmol (42 g **7**; 46.2 g **8**) der Dichlormonosilacyclobutane in 500 ml n-Pentan im Dreihalskolben vorgelegt und 43.8 g (600 mmol) Et_2NH in 300 ml Pentan zugetropft. Die Reaktion erfolgt unter gelinder Selbsterwärmung und Ammoniumsalzabscheidung. Danach trennt man Reaktionslösung und Salz über eine Schutzgasfritte voneinander und wäscht das Salz 2 mal mit je ca. 100 ml Pentan aus. Aus den vereinigten Reaktionslösungen wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Man isoliert die Diethylamino-chlorsilacyclobutane in ca. 70%iger Ausbeute als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten.

9: Kp. $20^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar, 68% d. Th. = 36.1 g; 204 mmol. **10**: Kp. $29\text{--}31^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar, 71% d. Th. = 40.7 g; 213 mmol.

(Fortsetzung s. S. 101)

Tabelle 3

Massenspektren der Reaktionsprodukte (m/e (Intensität in %))^a

Verbindung	M^+	Basis ⁺ (100%)	m/e (I (%))		[charakt. Fragm.]				
3	132 (7)	104	63 (58),	78 (25),	117 (14),	96 (10),	39 (6),	43 (5)	90 (4)
4	146 (6)	118	104 (43),	41 (27),	131 (22),	92 (18),	110 (8),	63 (7)	78 (5)
9	177 (13)	162	105 (33),	106 (26),	63 (25),	56 (15),	42 (14),	134 (13)	142 (7)
									120 (8)
10	191 (13)	176	106 (33),	134 (26),	119 (18),	63 (15),	79 (14),	56 (10)	72 (6)
11	169 (-)	96	55 (43),	95 (22),	70 (20),	43 (18),	68 (16),	83 (11)	109 (3)
									81 (10)
12	237 (<1)	168	155 (91),	223 (82),	154 (78),	181 (62),	196 (59),	141 (53)	126 (34)
									210 (9)
13	308 (7)	251	223 (38),	167 (34),	153 (33),	181 (29),	129 (24),	139 (22)	183 (40)
14	336 (11)	237	279 (85),	153 (63),	195 (44),	167 (39),	99 (28),	59 (28)	223 (18)
15	154 (5)	97	111 (73),	71 (35),	55 (32),	126 (31),	98 (30),	84 (28)	181 (31)
16	168 (6)	111	84 (40),	43 (39),	71 (38),	83 (37),	126 (27),	70 (26)	139 (13)
									140 (5)
									98 (26)
17	210 (6)	153	111 (60),	59 (39),	125 (36),	85 (27),	73 (24),	182 (18)	85 (25)
18	212 (6)	85	99 (70),	155 (69),	127 (48),	59 (43),	113 (24),	71 (24)	57 (14)
19	212 (29)	184	85 (61),	155 (55),	127 (50),	99 (50),	128 (30),	100 (28)	184 (19)
									171 (7)
20	366 (2)	211	309 (81),	169 (66),	73 (61),	59 (61),	87 (51),	99 (36)	199 (12)
21	462 (15)	405	307 (84),	231 (46),	279 (46),	57 (43),	225 (39),	223 (38)	156 (26)
									267 (33)
									419 (12)
									377 (22)
22	462 (-)	59	73 (98),	99 (95),	57 (92),	307 (84),	85 (66),	337 (60)	363 (30)
									435 (43)
									269 (50)
									127 (48)

23	498 (-)	57	59 (80),	441 (55),	99 (54),	343 (50),	85 (44),	73 (43)	301 (23) 207 (31) 111 (36)
24	442 (-)	225	59 (60),	57 (56),	153 (50),	413 (48),	99 (45),	73 (44)	385 (20) 259 (34) 301 (10)
25	462 (-)	57	59 (81),	307 (54),	99 (48),	73 (41),	85 (38),	111 (29)	405 (20) 279 (28) 223 (26)
27	338 (2)	225	141 (43),	281 (42),	183 (28),	113 (23),	127 (22),	57 (22)	197 (6) 169 (10) 155 (21)
28	364 (<1)	279	237 (89),	251 (75),	153 (69),	57 (63),	167 (61),	59 (48)	
29	236 (2)	109	151 (49),	123 (25),	152 (20),	85 (18),	194 (14),	193 (14)	
29	236 (8)	97	111 (27),	109 (22),	124 (19),	152 (19),	57 (18),	151 (17)	193 (6) 179 (14)
30	236 (8)	97	111 (29),	109 (22),	124 (22),	152 (21),	137 (17),	179 (15)	137 (16) 193 (6)
31	236 (100)	236	111 (86),	110 (80),	109 (71),	152 (65),	137 (63),	124 (62)	151 (15) 221 (3) 208 (5)
32	220 (37)	97	135 (30),	163 (26),	111 (19),	126 (18),	55 (18),	57 (16)	179 (44) 193 (16)
33	286 (30)	221	93 (81),	193 (69),	179 (47),	155 (39),	107 (22),	244 (16)	192 (2)
34	162 (31)	93	134 (92),	106 (57),	97 (52),	55 (49),	133 (35),	119 (31)	257 (8)
35	234 (16)	97	57 (21),	55 (20),	111 (15),	177 (14),	71 (12),	126 (11)	
36	234 (46)	97	57 (37),	177 (34),	149 (31),	71 (30),	55 (30),	99 (27)	206 (2)
37	292 (4)	155	85 (98),	57 (54),	251 (34),	71 (27),	99 (26),	113 (25)	175 (16) 223 (13) 207 (7)
37	292 (5)	235	193 (73),	57 (70),	99 (39),	59 (29),	137 (19),	207 (18)	167 (8)
38	290 (4)	57	233 (50),	235 (45),	99 (44),	59 (37),	193 (35),	177 (26)	179 (17)
39	226 (10)	99	127 (69),	85 (50),	59 (42),	100 (36),	73 (23),	113 (22)	262 (6) 184 (22) 169 (22)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbin- dung	M^+	Basis ⁺ (100%)	m/e (J (%))					[charakt. Fragm. ⁺]
40	248 (20)	111	83 (40),	126 (22),	43 (21),	57 (21),	85 (16),	206 (4) 191 (10) 150 (8) 206 (13) 150 (25) 189 (16) 149 (20) 163 (18) 221 (8) 173 (26) 218 (9) 180 (14) 147 (21) 154 (-) 147 (16) 133 (16) 194 (9) 133 (29) 161 (36) 147 (34) 95 (45) 137 (43) 218 (4) 203 (20) 181 (28) 189 (15) 218 (11) 161 (30) 194 (2) 137 (41) 181 (20) 109 (35) 203 (10)
41	248 (72)	111	83 (36),	191 (34),	57 (34),	85 (31),	135 (30),	55 (12) 126 (30)
42	306 (-)	165	207 (94),	249 (80),	83 (48),	57 (42),	179 (39),	193 (38)
43	246 (38)	189	123 (42),	161 (36),	96 (35),	95 (34),	57 (28),	97 (25)
44	246 (6)	57	123 (90),	167 (66),	95 (63),	124 (50),	180 (36),	140 (22)
44	246 (11)	189	95 (44),	57 (37),	123 (35),	161 (33),	96 (30),	97 (23)
45	260 (38)	96	162 (84),	97 (66),	218 (62),	203 (58),	57 (47),	134 (46)
46	260 (2)	57	137 (44),	95 (44),	96 (38),	138 (32),	83 (30),	109 (27)
46	260 (14)	96	57 (86),	203 (65),	97 (64),	43 (63),	95 (60),	162 (42)
47	372 (3)	259	315 (75),	213 (34),	175 (34),	57 (26),	85 (25),	111 (23)

^a Massenspektren von **7** und **8** s. I.it. 22.

Synthese von **11** und **12**

Die Vinylierung von **9** und **10** erfolgt durch Umsetzung mit Vinylgrignardreagenz nach Literaturvorschrift [1].

200 mmol (**9**: 35.4 g; **10**: 38.2 g) der Amino-chlorderivate werden in 200 ml THF im Dreihalskolben bei 0 °C mit der äquimolaren Menge Grignardreagenz (5 g Mg, 100 ml THF) versetzt. Dabei kommt es zur Ausfällung von MgCl₂. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 5 h bei RT. Nach Abtrennung des MgCl₂ von der Reaktionslösung mittels einer Schutzgasfritte, wird das Lösungsmittel abdestilliert. **11** und **12** werden durch fraktionierte Destillation unter reduziertem Druck in etwa 60%iger Ausbeute als farblose Flüssigkeiten isoliert.

11: Kp. 18 °C/10⁻² mbar, 62% d. Th. = 21 g; 124 mmol. **12**: Kp. 26 °C/10⁻² mbar, 59% d. Th. = 21.6 g; 118 mmol.

Synthese von **3** und **4**

Die Refunktionalisierung der Si-NEt₂-Gruppe erfolgt mit Phenyldichlorphosphan. Dazu werden 100 mmol **11** (16.9 g) bzw. **12** (18.3 g) in 300 ml n-Pentan gelöst und im Dreihalskolben bei Raumtemperatur mit 110 mmol PhPCl₂ (19.6 g; 10% Überschuss) in 200 ml Pentan versetzt. In einer schwach exothermen Reaktion bilden sich dabei **3** und **4**. Diese werden einschliesslich des Pentans im HV vom Aminophosphan abkondensiert und durch Destillation unter Normaldruck isoliert. Auch **3** und **4** sind farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten.

3: Kp. 130 °C/760 mbar; 58% d. Th. = 7.7 g; 58.3 mmol. **4**: Kp. 138–142 °C/760 mbar; 60% d. Th. = 8.8 g; 60.3 mmol.

Durchführung der Cycloadditionsreaktionen

Die Cycloadditionsreaktionen der Silaethene **1** und **2** werden generell in n-Pentan als Lösungsmittel durchgeführt:

Zu einer Lösung aus 3 g der Vinylchlormonosilacyclobutane **3** bzw. **4**, einem 20%igen Überschuss an Dien und 250 ml Pentan, wird im Dreihalskolben bei -78 °C (MeOH/CO₂-Kühlung) die äquimolare Menge LiBu^t (15%ig in Pentan) zugetropft. Ab ca. -20 °C setzt die Reaktion unter Abspaltung von LiCl ein. Langsames Erwärmen der Mischung auf Raumtemperatur und Rühren über Nacht vervollständigt die Reaktion. Danach wird die Lösung über eine Schutzgasfritte von den entstandenen Salzen getrennt und der GC/MS-Analyse zugeführt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abkondensiert, die Reaktionsprodukte werden unter reduziertem Druck destilliert und gaschromatographisch sowie spektroskopisch untersucht. Die durchgeführten Reaktionen (Ansatzgrössen, Reaktionsprodukte, Ausbeuten und Siedepunkte) sind in Tab. 4 zusammengestellt.

NMR-Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte (*I* = Intensität)

13 δ(¹H): 0.22–0.52 (m, 2H, CH); 1.2, 1.17 (s, Bu^t); 1.2–1.97 (m, 8H, α, γ-CH₂); 2.02–2.52 (m, 4H, β-CH₂); δ(²⁹Si): 29.3 (*Z*-Isomer), 29.6 (*E*-Isomer) *E/Z* = 45/55.

14 δ(¹H): 0.9 und unterhalb δ(Bu^t) (m, CH); 1.21, 1.19, 1.16, 1.07 (s, *I* = 1/2/2/1, Bu^t); 1.37 (d, br, ³J(HH) 6 Hz, CH₃); 1.85 (m, α, γ-CH₂); 2.52 (m, β-CH₂); δ(CHCH₂) nicht zuzuordnen.

29–31 δ(¹H): 1.15–1.65 (m, α, γ-CH₂); 1.97–2.52 (m, β-CH₂); 1.07, 1.05, 1.02, 1.00 (s, Bu^t); 2.06, 2.00, 1.82, 1.77, 1.37, 1.21 (s, br, CH₃); weitere δ(CH, CH₂) sind im komplexen Spektrum nicht zuzuordnen.

Tabelle 4

Synthese der Cycloadditionsverbindungen

Verbindung (g (mmol))	Dien (g (mmol))	LiBu ^t (ml) ^a	Produkte (g (mmol))	Ausbeute (%)	Kp. (°C / mbar)	
3 3 (22.7)		16.2	13	1.57 (5.1)	45	120/10 ⁻²
4 3 (20.5)		14.7	14	1.45 (4.3)	42	130-140/10 ⁻²
3 3 (22.7)	DMB 2.3 (27.2)	16.2	29-31	3.32 (14.1)	62	50-60/10 ⁻²
3 3 (22.7)	Cp 1.8 (27.2)	16.2	32	2.05 (9.3)	41	80/10 ⁻²
3 3 (22.7)	CHD 2.2 (27.2)	16.2	35+36	2.3 (9.8)	43	125/10 ⁻²
4 3 (20.5)	CHD 2.0 (24.6)	14.7	40+41	2.44 (9.8)	48	140/10 ⁻²
3 3 (22.7)	NBD 2.5 (27.2)	16.2	43+44	2.12 (8.6)	38	145/10 ⁻²
4 3 (20.5)	NBD 2.3 (24.6)	14.7	45+46	2.9 (11.1)	54	150-160/10 ⁻²

^a 15%ig in n-Pentan.

29 $\delta(^{13}\text{C})$: 153.8, 150.5 (=C-); 110.9, 107.3 (=CH₂); 47.0, 45.4 (-C-); 30.9 (CMe₃); 30.0 (CMe₃); 39.8, 39.4 oder 36.8 (CH); 29.7, 27.4 (CH₂); 41.0 (CHCH₂).

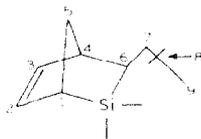
30 $\delta(^{13}\text{C})$: 124.7, 128.3 (=C-); 18.6 oder 18.3 (SiCH₂); 40.9 (CH₂C); 19.3 oder 19.1 (SiCH); 44.5 (SiCHCH₂); 32.0 (CMe₃); 30.1 oder 31.4 (CMe₃).

31 $\delta(^{13}\text{C})$: 144.9, 143.6 (=C-); 113.9, 111.1 (=CH₂); 20.9 (CH₂C); 9.6 (SiCH₂CH₂); 37.9 (SiCH₂CH₂); 31.3 (CMe₃); 29.1 (CMe₃); 21.2 (Me).

$\delta(\text{Me})$ **29** und **30**: 31.4, 30.9, 26.3, 24.4, 21.7.

$\delta(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ **29-31**: 13.3, 18.2, 18.9 (intensiv); 13.7, 14.8, 16.4, 18.8 (weniger intensiv).

32 $\delta(^1\text{H})$: 1.07 (s, Bu^t, *exo*); 1.02 (s, Bu^t, *endo*); 1.27-1.8 (m, α , γ -CH₂); 2.02-2.52 (m, β -CH₂); 0.6-1.02 (m, 2H); 1.05 (m, 2H); 1.82 (m, 1H); 2.72 (m, 1H); 2.95 (m, 1H); 5.58, 5.78 (m, 4H); alle weiteren Absorptionen liegen unter α , β , γ -CH₂ und sind nicht zuzuordnen.



$\delta(^{13}\text{C})$ (*exo*/*endo*): (31.5) 33.7 (C(1)); (132.6, 132.9) 133.0, 135.3 (C(2), C(3)); (49.9) 47.0 (C(4)); (41.0) 40.9 (C(5)); (21.7) 26.0 (C(6)); (44.6) 44.1 (C(7)); (31.1) 31.9 (C(8)); (30.0) 29.7 (C(9)). $\delta(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$: 6 Resonanzsignale zw. 13 und 22 ppm.

35, 36 $\delta(^1\text{H})$: 0.52-0.9 (m, 2H); 1.17, 1.13, 1.10 (s, Bu^t); 1.22-1.98 (m); 1.98-2.4 (m); 2.55-2.77 (m, 1H); 5.67-6.02 (m, 2H); 6.15-6.42 (m, 2H); exakte Zuordnungen sind nicht mehr möglich. $\delta(^{13}\text{C})$: 29.9, 29.8, 29.1 (CMe₃); 31.8-40 (6 \times Ring-CH); 23-23.7 (4 \times CHCH₂); 10-22 (CH₃, 4- und 6-Ring); 41.5-45 (4 \times CHCH₂); 126.7, 129-135.7 (7 \times =CH).

40, 41 $\delta(^1\text{H})$: 0.52-0.87 (m, 2H); 1.07 (s, br, Bu^t); 1.16 (d, $^3J(\text{HH})$ 6 Hz), 1.31 (d, $^3J(\text{HH})$ 6 Hz) (CH₃); 1.35-2.27 (m); 2.27-2.82 (m); 3.22-3.37 (m); 5.91 (m, 2H); 6.1-6.4 (m, 2H).

43, 44 $\delta(^1H)$: 0.69 (m); 1.02, 1.04, 1.05, 1.12, 1.14 (s, Bu¹); 1.4–1.7 (m); 1.71–2.08 (m); 2.22–2.91 (m, 2H); 2.87–3.17 (m, 1H); 5.92–6.4 (m, 2H).

45, 46 $\delta(^1H)$: 0.67 (m); 1.02, 1.05, 1.07, 1.10, 1.16 (s, Bu¹); 1.32 (d, ³J(HH) 6 Hz), 1.36 (d, ³J(HH) 6 Hz) (CH₃); 1.45–1.67 (m); 1.67–2.02 (m); 2.27–2.9 (m, 2H); 2.85–3.15 (m, 1H); 5.95–6.4 (m, 2H).

Dank

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen, den Firmen Bayer AG und Wacker-Chemie GmbH für die Bereitstellung wertvoller Chemikalien.

Herrn Prof. Dr. J. Grobe danke ich besonders für fruchtbare Diskussionsbeiträge, dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster für die Durchführung von GC/MS- und ¹³C-NMR-Messungen.

Literatur

- 1 N. Auner und J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 25.
- 2 N. Auner und J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 129.
- 3 P.R. Jones und T.F.O. Lim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2013.
- 4 P.R. Jones und T.F.O. Lim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8447.
- 5 P.R. Jones, T.F.O. Lim und R.A. Pierce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4970.
- 6 J. Laane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1144.
- 7 P.R. Jones, A.H. Cheng und T.E. Albanesi, *Organometallics*, 3 (1984) 78.
- 8 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 59.
- 9 R. Damrauer, *Organomet. Chem. Rev.*, A, 8 (1972) 67; N.S. Nametkin und V.M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1974) 1153.
- 10 R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 827.
- 11 W.H. Glaze, J.E. Hanicak, M.L. Moore und J. Chaudhuri, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) 39.
- 12 W.H. Glaze, J.E. Hanicak, D.J. Berry und D.P. Duncan, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) 49.
- 13 W.B. Smith und J.L. Massingill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4302.
- 14 N. Auner, in Vorbereitung.
- 15 Übersicht: S.M. Weinreb und R.R. Staib, *Tetrahedron*, 38 (21) (1982) 3087 und Lit. dort zitiert.
- 16 R.C. Cookson, J.D. Dance und J. Hudec, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5416.
- 17 S. Meyerson, J.D. Mc Collum und P.N. Rylander, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1401.
- 18 M.E. Peover, *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 2370.
- 19 P. Brown und R.C. Cookson, *Tetrahedron*, 21 (1965) 1977.
- 20 G. Henkel und N. Auner, in Vorbereitung.
- 21 P.R. Jones, M.E. Lee und L.T. Lin, *Organometallics*, 2 (1983) 1039.
- 22 N. Auner, M. Binnewies und J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 311.
- 23 N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.