

Journal of Organometallic Chemistry, 393 (1990) 33–56
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 20835

Silaheterocyclen

IX *. Darstellung und Charakterisierung von 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen

N. Auner * und R. Gleixner

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,
 D-8046 Garching bei München (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. Februar 1990)

Abstract

The *E/Z*-isomers of 2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutanes ($R^1R^2SiCHCH_2^tBu$)₂ are obtained in good yields from the reaction of diorganovinylchlorosilanes $R^1R^2Si(Cl)CH=CH_2$ with Li^tBu in non-polar solvents. This synthetic route becomes less attractive as the number of chlorosubstituents at the vinylsilane increases: Thus, tetrachloro-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutane (**2**) cannot be prepared from $Cl_3SiCH=CH_2$ (**1**) and Li^tBu in a preparative scale. Addition of a twice-molar amount of NEt_3 to the mixture of $1/Li^tBu$ results in the formation of this basic disilacyclobutane as the sole reaction product in nearly quantitative yield. Evidently the bis-donor stabilized neopentylsilene $(Et_3N)_2 \cdot Cl_2Si=CHCH_2^tBu$ (δ), whose reactivity is comparable to that of diorganoneopentylsilenes $R_2Si=CHCH_2^tBu$ ($R = Me, Ph$), is responsible for this clean reaction. These experimental findings are in good agreement with the cycloaddition behaviour of δ . Careful refunctionalization of the tetrakis[bis(diethylamino)]substituted disilacyclobutane **6** with gaseous HCl at low temperature is an alternative route to **2**, which can be transformed into the H-, F- and organo-substituted derivatives by substitution reactions. However, the preparation of disilacyclobutanes of the type $R^1R^1SiCH(CH_2^tBu)SiR^2R^2CH(CH_2^tBu)$ by selective replacement of the chloroatoms failed. These compounds can be obtained from the reaction of the corresponding vinylchlorosilanes with Li^tBu in the presence of NEt_3 as the Lewis base in good yields.

Zusammenfassung

E/Z-isomere 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutane ($R^1R^2SiCHCH_2^tBu$)₂ lassen sich in guten Ausbeuten durch Umsetzungen von Diorganovinylchlorosilanen

* VIII. Mitteilung siehe Ref. 13.

$R^1R^2Si(Cl)CH=CH_2$ mit Li^tBu in unpolaren Lösungsmitteln darstellen. Dieses Syntheseverfahren verliert an Attraktivität mit zunehmender Anzahl von Chlor-substituenten am Vinylsilan: So ist Tetrachlor-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**2**) aus einer Reaktion von $Cl_3SiCH=CH_2$ (**1**) mit Li^tBu präparativ nicht mehr zugänglich. Durch Zusatz der doppelt molaren Menge NEt_3 zur Mischung aus $1/Li^tBu$ wird dieser Disilacyclobutangrundkörper jedoch als einziges Reaktionsprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Für diesen eindeutigen Reaktionsverlauf ist offensichtlich das bis-donorstabilisierte Neopentylsilaethen $(Et_3N)_2 \cdot Cl_2Si=CHCH_2^tBu$ (δ) verantwortlich, das in seiner Reaktivität mit Diorganoneopentylsilaethenen $R_2Si=CHCH_2^tBu$ ($R = Me, Ph$) vergleichbar ist. Dieser Befund steht auch im Einklang mit dem Cycloadditionsverhalten von δ . Als alternativer Syntheseweg bietet sich für die Erzeugung von **2** die schonende Refunktionalisierung der tetrakis[bis(diethylamino)]-substituierten Vorstufe **6** mit HCl -Gas an. **2** läßt sich durch Substitutionsreaktionen zwar glatt in seine H-, F- and organosubstituierten Derivate überführen, jedoch scheitert auf diesem Weg die Synthese von Verbindungen des Typs $R^1R^2SiCH(CH_2^tBu)SiR^3R^4CH(CH_2^tBu)$. Diese sind durch Umsetzungen der entsprechenden Vinylchlorsilane mit Li^tBu in Gegenwart der Lewis-Base NEt_3 in guten Ausbeuten darstellbar.

Einleitung

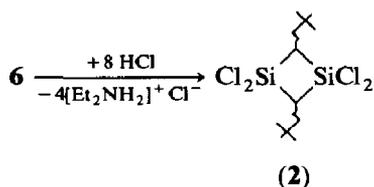
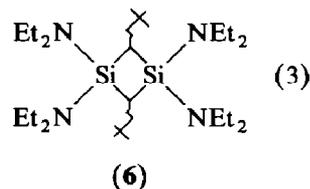
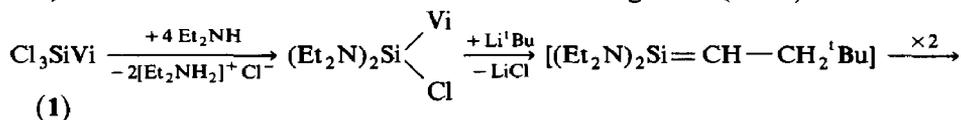
Die Reaktionen organosubstituierter Vinylchlorsilane $R^1R^2Si(Cl)CH=CH_2$ mit Li^tBu führen zu Neopentylsilaethenen $R^1R^2Si=CHCH_2^tBu$ als reaktive Zwischenstufen. Diese ungesättigten Spezies cyclodimerisieren im allgemeinen in Abwesenheit geeigneter Abfangreagentien wie z.B. organischen Dienen zu *E/Z*-isomeren 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen $(R^1R^2SiCHCH_2^tBu)_2$ [1]. Handelt es sich bei den Substituenten R am Silicium um sterisch abschirmende Gruppen wie z.B. den *t*-Butylrest, treten verstärkt Konkurrenzreaktionen wie die Bildung von isomeren kettenförmigen Reaktionsprodukten oder die Addition des lithiumorganischen Reagenzes an die $Si=C$ -Doppelbindung in den Vordergrund und komplizieren das Reaktionsgeschehen [2]. Aus den z.T. sehr komplexen Reaktionsmischungen lassen sich die 1,3-Disilacyclobutane nur schwer isolieren und spektroskopisch eindeutig charakterisieren. Dies ist umso mehr der Fall, wenn anstelle der Organosubstituenten Halogenatome am Si-Atom gebunden sind. So läßt sich aus der Reaktionsmischung von $Cl_3SiCH=CH_2$ (**1**) mit Li^tBu das 1,1,3,3-Tetrachlor-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**2**) neben mehr als 100 Reaktionsprodukten zwar GC/MS-analytisch nachweisen, jedoch nicht aus der Mischung isolieren [3]. Zusätzlich weist man *t*-butylsubstituierte Derivate wie $[^tBu(R)SiCHCH_2^tBu]_2$ ($R = Cl, ^tBu$) nach, die auf zwei verschiedenen Reaktionswegen entstanden sein können: (a) durch Substitutionsreaktionen an primär gebildetem **2** oder (b) durch Dimerisierung von intermediär entstandenen Di-*t*-butylneopentylsilaethenen $^tBu(R)Si=CHCH_2^tBu$.

Weitere Komplikationen der spektroskopischen Charakterisierung ergeben sich, wenn zwei verschieden substituierte Neopentylsilaethene R^1R^2Si- und $R^3R^4Si=CH-CH_2^tBu$ zu *E/Z*- (bzgl. der Positionen der Neopentylgruppe am Ring-C-Atom) *cis/trans* (bzgl. der Substituenten am Si-Atom)-isomeren Dimeren rekombinieren, deren Mischungen praktisch nicht mehr auftrennbar sind.

Die Anwesenheit der drei Chloratome am Si macht **1** als Edukt zur Erzeugung von **2** durch Umsetzung mit Li^tBu dahingehend ungeeignet, da drei reaktive Zentren mit dem Li-organischen Reagenz abreagieren können. In der Organosiliciumchemie gilt die Einführung von Dialkylamino-Schutzgruppen als ein Konzept zur Minimierung der Anzahl reaktiver Si-Cl-Bindungen [7]; die Refunktionalisierung erfolgt mit HCl-Gas oder Diorganochlorphosphinen [8].

Die Synthese von **6** nach Gl. 3 gelingt in Ausbeuten von etwa 45% aus der Umsetzung von Bis(diethylamino)vinyldichlorsilan mit Li^tBu. Das Disilacyclobutan läßt sich aus der Reaktionsmischung als wachsartige feste Verbindung bei 140 °C/10⁻² mbar heraussublimieren und spektroskopisch vollständig charakterisieren. NMR- und gaschromatographische Untersuchungen belegen (s. Tab. 2-4), daß **6** in Form *E/Z*-Isomere im Verhältnis 38/62 gebildet wird. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Jones am (Me₂SiCHCH₂^tBu)₂ (*E/Z* = 47/53) [1]. Daneben bilden sich drei weitere flüssige Reaktionsprodukte, deren Charakterisierung im exp. Teil erfolgt (s. Abschn. 8.3).

1,3-Disilacyclobutane lassen sich nach früheren Untersuchungen durch Halogene und Halogenwasserstoffe spalten [9], jedoch steigt die Stabilität des SiC-Vieringerüstes gegen Protonen- und Lewissäuren mit Zunahme der Anzahl von Chlorsubstituenten am Si-Atom an [10]. Deshalb wird **6** in starker Verdünnung (*n*-Pentan) bei -78 °C sehr schonend mit HCl-Gas umgesetzt (Gl. 3).



Nachdem die Reaktionslösung kein Gas mehr aufnimmt, erwärmt man langsam auf Raumtemperatur. Nach Abdampfen des Lösungsmittels läßt sich das 1,1,3,3-Tetrachlor-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**2**) in nahezu quantitativer Ausbeute (> 90%) als kristalline Verbindung isolieren. Das *E/Z*-Isomerenverhältnis beträgt erwartungsgemäß 38/62, die Identität von **2** konnte inzwischen durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [11].

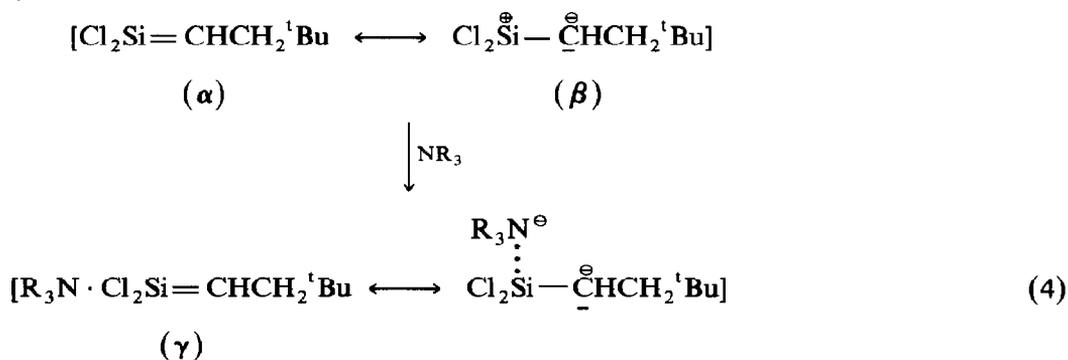
4. Synthese von Disilacyclobutanen aus einer Mischung von Vinylchlorsilanen /Li^tBu und NEt₃

4.1. Synthese von Tetrachlordisilacyclobutan **2**

Dichlorneopentylsilan konnte als Primärprodukt der Umsetzung zwischen **1** und Li^tBu durch Abfangreaktionen mit organischen Dienen chemisch eindeutig nachgewiesen werden. Dabei fällt auf, daß

- (a) mit Cyclopentadien, seinem pentamethylsubstituierten Vertreter und Anthracen die [2 + 4]-Cycloaddukte entstehen [12],
- (b) mit Butadienen [6], Quadricyclan und Norbornen [13], Aldehyden [14], Ketonen [15] und 2-Methylfuran [6] [2 + 2]-Addukte gebildet werden und
- (c) mit Norbornadien [13] und Cyclohexadien [6] sowohl [2 + 2]-, [2 + 2 + 2]- als auch die [2 + 4]-Cycloaddition nachgewiesen werden kann. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu organosubstituierten Neopentylsilaethenen $R^1R^2Si=CHCH_2^tBu$ ($R^1 = R^2 = Me$ [16], $R^1 = Cl$, $R^2 = Vi$ [17]). Die Bevorzugung der [2 + 2]-Cycloaddition des $Cl_2Si=CHCH_2^tBu$ wird auf den elektronischen Einfluß der beiden Chlorsubstituenten auf das Si-Atom zurückgeführt, die durch ihren starken *I*-Effekt die Elektrophilie des Si erhöhen und damit die Resonanzstruktur β am Grundzustand des Silaethens favorisieren (Gl. 4).

Nach Untersuchungen von Wiberg an den Silaethenen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ [18] und $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2)$ [19] sowie unseren eigenen Ergebnissen über die Erzeugung von $H_2Si=CH_2$ [20], stabilisieren Lewis-Basen die Si=C-Doppelbindung durch Adduktbildung: Während $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ lediglich bis $-100^\circ C$ spektroskopisch nachweisbar ist, läßt sich sein Me_3N -Addukt auch bei Raumtemperatur charakterisieren [21], Silaethen selbst kann im gegenwart von $(CD_3)_2O$ bei $-140^\circ C$ NMR-spektroskopisch erfaßt werden [20]. Überträgt man dieses Konzept auf die Kombination $1/Li^tBu$ bzw. auf die Resonanzformen α und β des Dichlorneopentylsilaethens, so sollte der Zusatz von Trialkylamin als Lewis-Base die Stabilität der Si=C-Doppelbindung erhöhen, bzw. die Folgereaktionen der Si=C-Spezies sollten verstärkt aus der Resonanzform α erfolgen. In diesem Zusammenhang gilt es zu berücksichtigen, daß 1 mit NR_3 selbst Lewis-Säure/Base Addukte der Form $R_3N \cdot Cl_3Si(CH=CH_2)$ bilden kann [22]. Dies bleibt jedoch ohne Bedeutung, da eine Si=C-Erzeugung am R_3N -Addukt in diesem Fall zum Silaethen γ führen würde.



Entscheidend bleibt, daß durch Lewis-Basen-Zusatz die Elektrophilie des Si im Silaethen reduziert wird, die Polarität der Si=C-Bindung kann dadurch der organosubstituierter Neopentylsilaethene angenähert werden.

Zur Überprüfung dieser Überlegungen wurde eine experimentelle Versuchsreihe angelegt. 1 wird bei $-78^\circ C$ in *n*-Pentan mit unterschiedlichen Mengen Triethylamin und Li^tBu umgesetzt. Dabei kommt es bereits bei dieser Temperatur ab Zugaben im molaren Verhältnis $1/NEt_3$ von $1/0.5$ zur $LiCl$ -Eliminierung, d.h. zur Silaethenbildung, während diese Reaktion in Abwesenheit von NEt_3 erst oberhalb $-20^\circ C$ abläuft. Bei katalytischem Einsatz von NEt_3 ist keinerlei Reaktionsbeeinflussung erkennbar, die Reaktionsprodukte sind entsprechend früheren Un-

tersuchungen [1]. Ansteigende NEt_3 -Mengen zur Reaktionsmischung führen zu deutlichen Ausbeuteverbesserungen an **2**, ein doppelt molarer Überschuß der Base führt schließlich zur Bildung von **2** im *E/Z*-Isomerenverhältnis von 1/1 in praktisch quantitativer Ausbeute. Nebenreaktionen unter Bildung von Ketten- und Substitutionsprodukten [1] bleiben unter diesen Bedingungen völlig aus. Eine Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen erfolgt nachstehend. Dabei sind die molaren Verhältnisse von NEt_3 und **1** der Ausbeute an Disilacyclobutan **2** (bezogen auf eingesetzte Menge **1**) gegenübergestellt.

Trichlorvinylsilan/	100	2	1	1
Triethylamin	1	1	1	2
Ausbeute (%) an 2	(1)	32	61	> 85

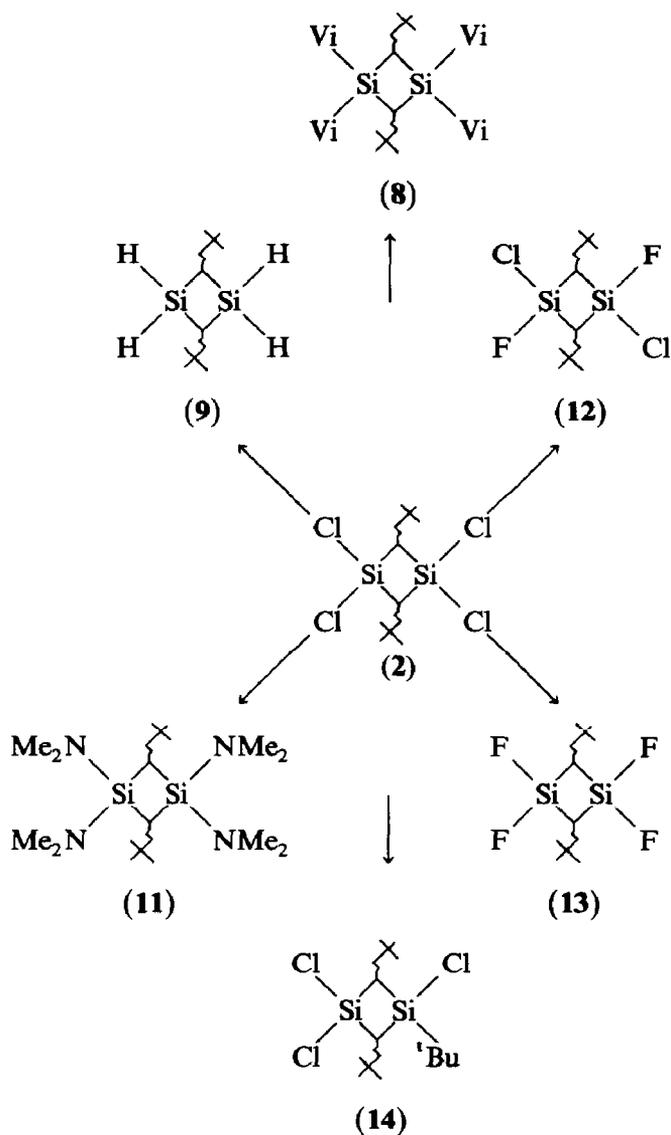
Für diesen eindeutigen experimentellen Befund ist offensichtlich ein bis-donor-stabilisiertes NR_3 -Addukt $(\text{R}_3\text{N})_2 \cdot \text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$ (δ) verantwortlich, das die Cl_2Si -Einheit aus sterischen und elektronischen Gründen wirkungsvoll vor Li^tBu -Additionsreaktionen schützt. So werden aus der Umsetzung von **1** mit Li^tBu und der doppelt molaren Menge an NEt_3 präparative Mengen an **2** zugänglich; dies eröffnet den Zugang zum Studium der Reaktivität dieser Verbindung und zur Darstellung zahlreicher Derivate durch Substitutionsreaktionen der Chloratome am Silicium gegen H-, F- und Organoreste R.

Erste Ergebnisse über das Cycloadditionsverhalten des Systems **1**/ Li^tBu / 2NEt_3 bestätigen eindrucksvoll die vorstehend beschriebenen Sachverhalte:

In einer Abfangreaktion mit Norbornadien bilden sich in geringer Ausbeute ausschließlich die [2 + 2 + 2]-Cycloaddukte (~ 15%) neben Disilacyclobutan **2** (~ 30%) und hochmolekularen Produkten. Die [2 + 2]-Addition unterbleibt völlig [13]; sie ist in Abwesenheit der Base die bevorzugte Reaktionsrichtung, in diesem Fall bildet sich der SiC-Vierring **2** nicht [13]. Auch die Reaktionen mit 2,3-Dimethylbutadien zeigen, daß die beiden Silaethene $(\text{R}_3\text{N})_2 \cdot \text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$ in ihrer Reaktivität vergleichbar sind [13,16].

4.2. Synthese von 1,3-Divinyl-1,3-dichlor-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**7**)

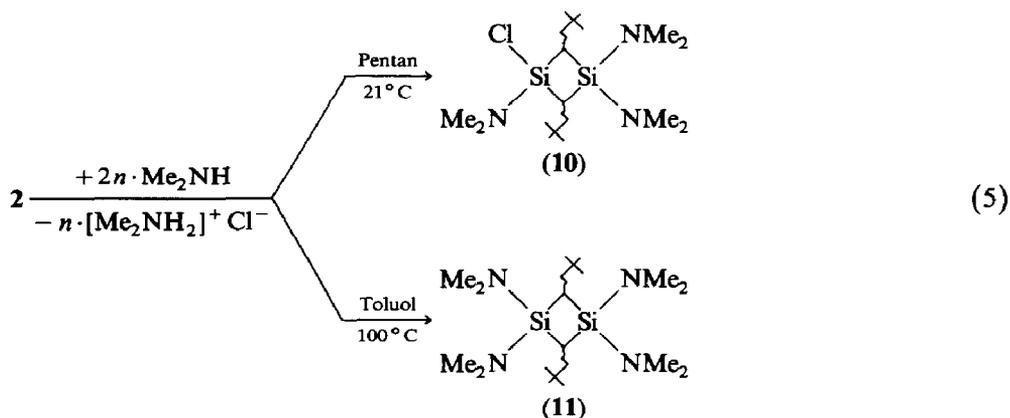
Die Reaktion von Dichlordivinylsilan mit Li^tBu führt zwar nach früheren Untersuchungen über 1-Vinyl-1-chlor-2-neopentylsilaethen zum Disilacyclobutan **7**, jedoch müssen bei dieser Reaktion zahlreiche Nebenprodukte in Kauf genommen werden [17]. Der Ersatz des Chlorsubstituenten in $\text{Vi}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$ gegenüber dem dichlorierten Vertreter reduziert zwar die Elektrophilie des Si-Atoms—deutlich erkennbar an seinem Cycloadditionsverhalten [13]—doch ist der Anteil an **7** mit ca. 20% in der Reaktionsmischung deutlich geringer als im Fall der dimethylierten Verbindung [1,17]. Zur gezielten Synthese von **7** setzt man der Mischung aus $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2/\text{Li}^t\text{Bu}$ bei -78°C die äquimolare Menge NEt_3 zu. Auch hier erfolgt bereits bei dieser Temperatur spontane LiCl -Eliminierung. In Fig. 1 wird das Gaschromatogramm der Reaktionslösung einem vergleichbaren Ansatz ohne Zusatz von NEt_3 gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, daß der NEt_3 -Zusatz die Bildung von Kettenprodukten und butylierten Disilacyclobutanen völlig unterdrückt, neben **7** (Ausbeute insgesamt: 74% d.Th., von fünf möglichen Isomeren [5] sind vier im Verhältnis 38/43/5/14 GC/MS-analytisch nachweisbar) entsteht lediglich ein Trimeres der formalen Zusammensetzung $(\text{ViClSiCHCH}_2^t\text{Bu})_2(\text{Vi}^t\text{BuSiCHCH}_2^t\text{Bu})$, das destillativ leicht von **7** abgetrennt werden kann.



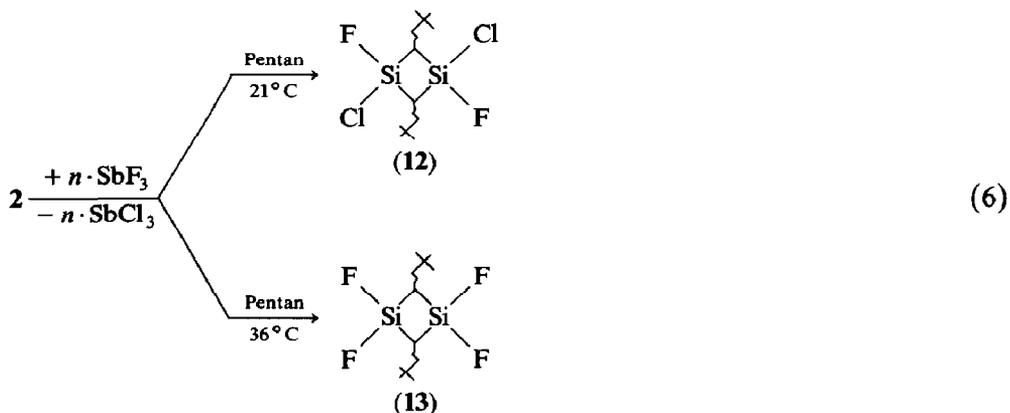
Schema 1.

- (a) 1,1,3,3-Tetravinyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**8**) erhält man auf einfache Weise durch Umsetzung von **2** mit einem zweifach molaren Überschuß (1/8) an Vinylgrignardreagenz. Aus dem Gaschromatogramm der Reaktionslösung läßt sich für die beiden *E/Z*-Isomeren ein relatives Verhältnis von 58/42 ermitteln. Eine entsprechende Umsetzung zur Synthese der Mono-, Di- bzw. Trivinyl-Verbindungen erweist sich wegen der hohen Reaktivität des Vinylgrignardreagenzes gegenüber der SiCl-Gruppe als schwer steuerbar. Es resultieren in allen Fällen komplizierte Produktgemische aus Disilacyclobutanen verschiedener Vinylierungsstufen, deren destillative Auftrennung nicht möglich ist.

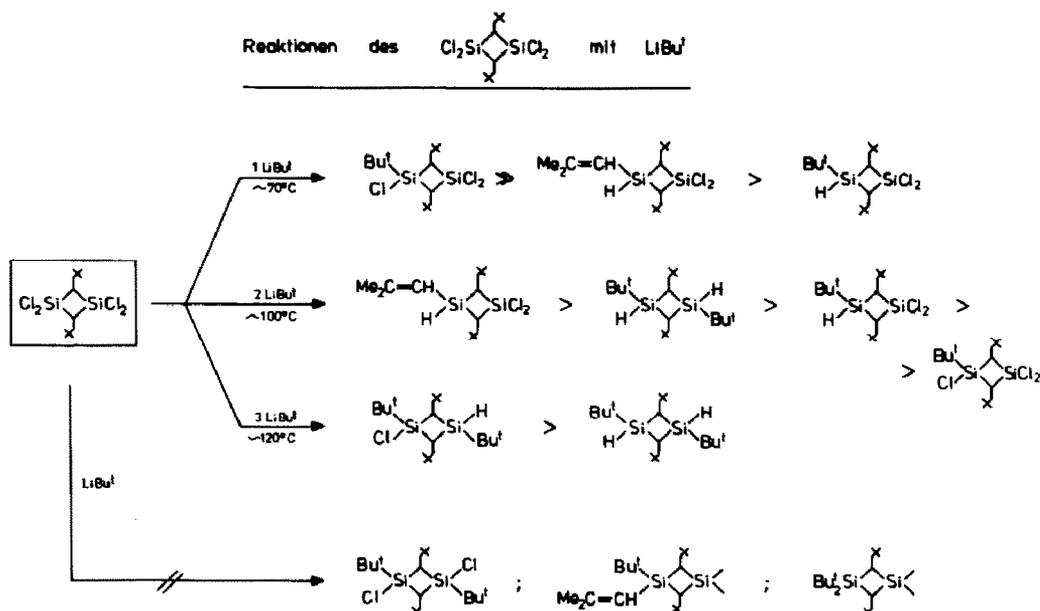
- (b) Die Synthese des 1,1,3,3-Tetrahydro-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutans (**9**) erfolgt durch Reduktion von **2** mit LiAlH_4 in ca. 90%iger Ausbeute. Das gaschromatographisch ermittelte *E/Z*-Isomerenverhältnis beträgt 52/48.
- (c) Die Überführung von funktionellen Si-Cl-Gruppen in Si-NR₂-Derivate ist synthetisch wichtig, da die Si-N-Bindung leicht spaltbar und in SiX (X = Halogen, OAc, OH, OR, SH, CN) refunctionalisierbar ist. Im vorliegenden Fall wurde die Aminolyse mit Dimethylamin gewählt, da ein entsprechendes Diethyl-derivat **6** bereits in Abschnitt 3. beschrieben wurde. Läßt man eine Lösung von **2** in Pentan mit einem vierfachen Überschuß HNMe_2 mehrere Stunden reagieren und analysiert anschließend das Reaktionsgemisch GC/MS analytisch, so läßt sich als Hauptprodukt 1-Chlor-1,3,3-tris(dimethylamino)-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**10**) nachweisen. Um **2** vollständig zu aminieren, wird die Reaktion in Toluol bei 100 °C wiederholt. 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**11**) läßt sich jetzt in Form zweier Isomere (72/28) als Reaktionsprodukt identifizieren. Diesen Sachverhalt gibt Gl. 5 wieder.



Die Umsetzungen von **2** mit SbF_3 werden durch Gl. 6 beschrieben. Es zeigt sich, daß die Reaktion mit einem fünffachen Überschuß an Antimontrifluorid



in Pentan bei Raumtemperatur in ~ 75%iger Ausbeute zu 1,3-Dichlor-1,3-difluor-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**12**) führt. Wiederholt man die Reaktion unter gleichen Bedingungen und erhitzt anschließend die Reaktionsmischung für weitere acht Stunden zum Rückfluß, so erhält man das Tetrafluor-



derivat **13** in ~ 70% Ausbeute. Bei beiden Disilacyclobutanen **12** und **13** handelt es sich um kristalline Feststoffe, die Isomerenverhältnisse betragen nach gaschromatographischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen für **12** 58/42, für **13** 53/47.

- (e) Wie in der Einleitung ausführlich erläutert, sind die Reaktionen von **2** mit Li^tBu von großem Interesse, da sie die Existenz von t-butylierten $\text{Si}=\text{C}$ -Spezies ${}^t\text{Bu}(\text{R})\text{Si}=\text{CHCH}_2{}^t\text{Bu}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, {}^t\text{Bu}, \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$) in der Reaktionsmischung von **1** mit Li^tBu dahingehend bekräftigen, daß in diesen Untersuchungen entsprechende Disilacyclobutan-Folgeprodukte nachgewiesen werden konnten [3]. Die Zugabe von Li^tBu zu **2**, gelöst in n-Pentan, wird bei -78°C durchgeführt. Bei etwa -20°C erfolgt eine Substitutionsreaktion, erkennbar an der Ausfällung von LiCl . Man erwärmt auf Raumtemperatur und führt die Reaktionsmischung der GC/MS-Analyse zu. Dabei können zwei isomere Verbindungen ($M^+ = 386$) als 1,1,3-Trichlor-3- ${}^t\text{Bu}$ -2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**14**) identifiziert werden. Das Isomerenverhältnis ergibt sich aus numerischer Integration des Gaschromatogramms zu 75.4/24.6. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf ca. 120°C , so kommt es bereits zu Zersetzungsreaktionen, ohne, daß eine zweite t-Butylgruppe eingeführt wird.

Die Umsetzungen von **2** mit Li^tBu in stöchiometrischen Verhältnissen von 1/2 und 1/3 führen ebenfalls nur zur Bildung von **14**. Bei Erhöhung der Reaktionstemperaturen bis auf 120°C komplizieren sich die Verhältnisse derart, daß die Produktmischungen ausschließlich GC/MS-IR-analytisch untersucht werden können. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Schema 2 dargestellt, wobei die Produkte in einer Reihung abnehmender prozentualer Anteile in den Reaktionsmischungen aufgelistet werden.

Dieser Befund zeigt deutlich, daß die Einführung einer t-Butyl-Gruppe an **2** problemlos ist, jedoch erfolgt selbst bei drastischer Verschärfung der Reaktionsbe-

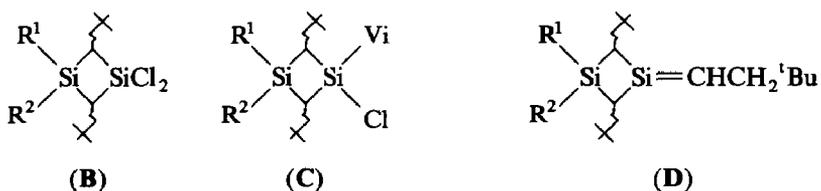
dingungen keine Zweifachsubstitution am SiC-Vierringgerüst. Diese gelingt bei 70°C nur, wenn das molare Verhältnis 2/Li^tBu 1/2 beträgt, jedoch finden sich dann als Partner am Silicium H-Atome anstelle von Chlor. Die Identität des 1,3-Di-*t*-butyl-1,3-dihydro-2,4-dineopentylidisilacyclobutans (15), ein Hauptprodukt in der Umsetzung von 1 mit Li^tBu [3], wurde zusätzlich durch Isolierung aus einer Reaktion nach Gl. 7 abgesichert:



Die Einführung von zwei *t*-Butylresten am Vierring sowie die Anbindung von zwei *t*-Butylgruppen bzw. die Kombination von Isobutenyl/*t*-Butyl an einem Si-Atom durch Substitutionsreaktionen an 2 ist ausgeschlossen. Damit erscheint sichergestellt, daß diese Verbindungen in der Reaktionsmischung aus 1 und Li^tBu über ihre Silaethenvorstufen entstanden sein sollten.

6. Darstellung von 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen durch Cyclisierung von zwei Silaethenen R¹R²Si=CHCH₂^tBu und R³R⁴Si=CHCH₂^tBu

Substitutionsreaktionen an Tetrachlordineopentylidisilacyclobutan 2 unter selektiver Einführung von Organoresten R (R = Me, Vi, u.a.) zeigen, daß in allen Umsetzungen schwer trennbare Produktgemische entstehen, so daß die Synthese von 1,3-Disilacyclobutanen des Typs B bzw. C auf diesem Weg nicht möglich ist. Derartige Disilacyclobutane sind aber im Hinblick auf die Erzeugung von Silaethenderivaten D zum Studium ihrer Reaktivität und Stabilität von Interesse.

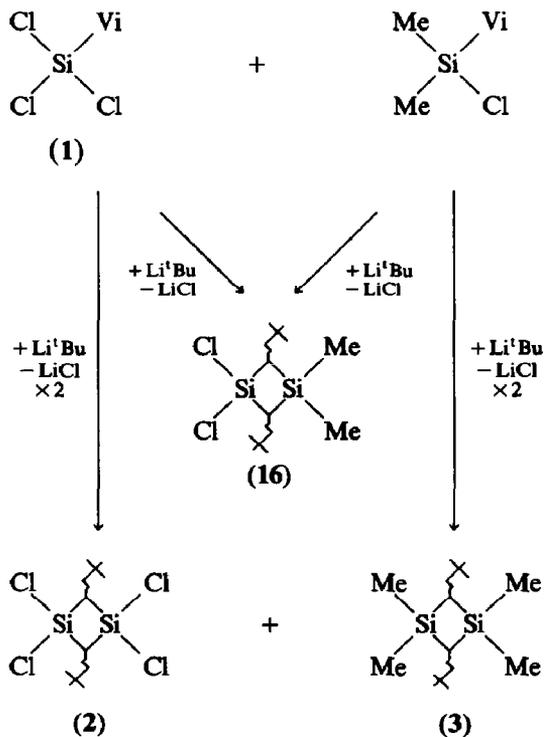


Darüberhinaus führen Umsetzungen von Organochlorvinyilsilanen R¹R²Si(Cl)-CH=CH₂ mit Cl₃SiVi (1) bzw. Cl₂SiVi₂ und Li^tBu zu außerordentlich komplexen Produktgemischen, in denen die gewünschten SiC-Vierringderivate nur in so geringen Anteilen enthalten sind, daß Sie daraus nicht oder nur sehr schwer isoliert werden können. Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß beide benötigten Silaethene, z.B. Dichlorneopentylsilaethen und sein dimethylsubstituiertes Analogon zur Darstellung von Dichlordimethyldisilacyclobutan, bei unterschiedlichen Temperaturen entstehen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß in Abhängigkeit der Reste R am Silicium eine unterschiedliche sterische Hinderung beim Angriff von Li^tBu auf die vinyliche Doppelbindung zu erwarten ist, auch die α-Lithioaddukte der Silaethen-Spezies verfügen oft über nicht vergleichbare Stabilitäten bzw. Reaktivitäten.

Nach unseren in Abschnitt 4. beschriebenen Erfahrungen lag es deshalb nahe, Chlorvinylsilane $R^1R^2Si(Cl)CH=CH_2$ / $R^3R^4Si(Cl)CH=CH_2$ mit Li^iBu in Gegenwart von NEt_3 , umzusetzen, da in diesem Fall intermolekulare Kettenbildung unterdrückt wird und die Silaethenerzeugung in allen Fällen bei einheitlicher Temperatur ($-78^\circ C$) erfolgt.

6.1. Umsetzung von $Cl_3SiCH=CH_2$ (1) und $Me_2Si(Cl)CH=CH_2$ mit Li^iBu/NEt_3

Legt man in dieser Reaktion ausschließlich die Bildung der beiden Silaethene $Cl_2Si=CHCH_2^iBu$ und $Me_2Si=CHCH_2^iBu$ zugrunde, lassen sich folgende 2,4-Di-neopentyl-1,3-disilacyclobutane als Reaktionsprodukte erwarten:



Um den Einfluß einer äquimolaren Menge NEt_3 auf das Reaktionsgeschehen zu untersuchen, werden zwei Ansätze durchgeführt, (a) ohne Zusatz von NEt_3 und (b) mit NEt_3 . In Fig. 2 werden die Gaschromatogramme der Reaktionslösungen abgebildet.

Diese Gegenüberstellung belegt eindrucksvoll, daß bei Anwesenheit von NEt_3 praktisch ausschließlich die in Schema 2 formulierten Disilacyclobutane entstehen, wobei die gemischt substituierte Zielverbindung 1,1-Dichlor-3,3-dimethyl-2,4-di-neopentyl-1,3-disilacyclobutan (16) in nahezu 82%iger, Disilacyclobutan 3 in 18 %iger Ausbeute gebildet wird. Dies zeigt darüberhinaus, daß Dichlorneopentylsilaethen durch Zusatz der Lewis-Base in seiner Reaktivität bezüglich der Cyclodimerisierung dem organosubstituierten $Me_2Si=CHCH_2^iBu$ sehr ähnlich wird. Bei den Nebenprodukten in Ansatz (a) handelt es sich um nicht näher charakterisierte kettenförmige Verbindungen, die aus lithiierten $Si=C$ -Vorstufen entstanden sein sollten [3]. Für die Disilacyclobutane 3 und 16 lassen sich durch GC/MS-Analyse die Isomerenverhältnisse jeweils mit 1/1.2 angeben.

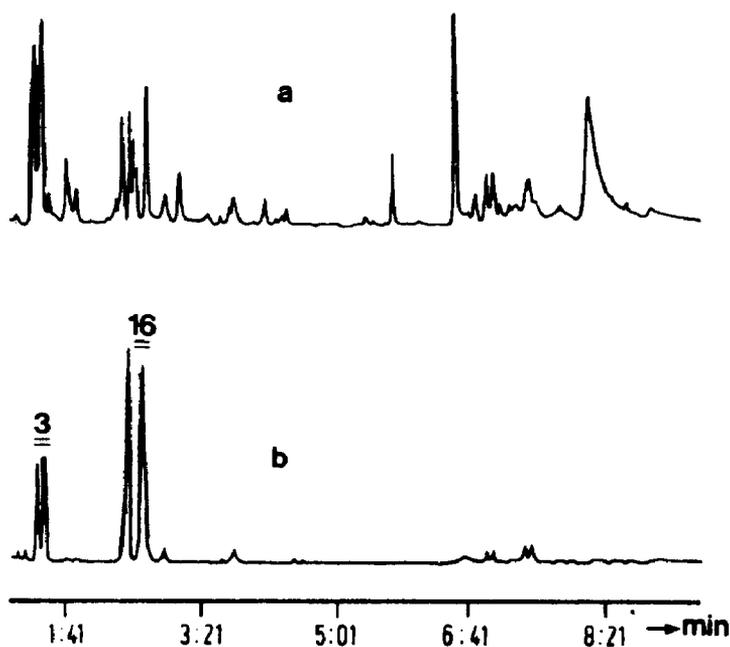
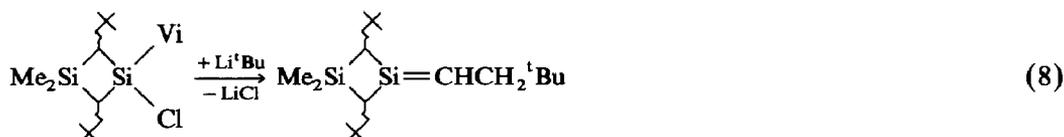


Fig. 2.

Das Disilacyclobutan **16** wurde als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert und einer Röntgenbeugungsanalyse zugeführt. Darüber wird zusammenfassend mit den Röntgenstrukturergebnissen an den Disilacyclobutanen **2**, **3**, **4**, und **16** berichtet werden [11].

6.2. Umsetzung von $Cl_2Si(CH=CH_2)_2$ und $Me_2Si(Cl)CH=CH_2$ mit Li^tBu / NEt_3

1-Chlor-1-vinyl-3,3-dimethyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**17**) ist deshalb als interessanter Synthesebaustein zu bezeichnen, da sich daraus nach Gl. 8 ein neues Silaethen generieren und studieren läßt.

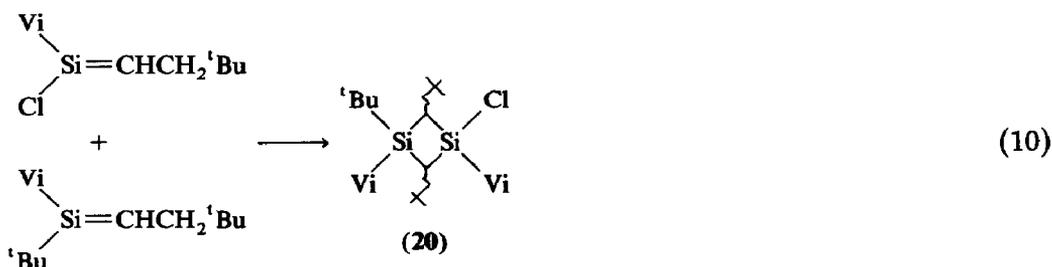
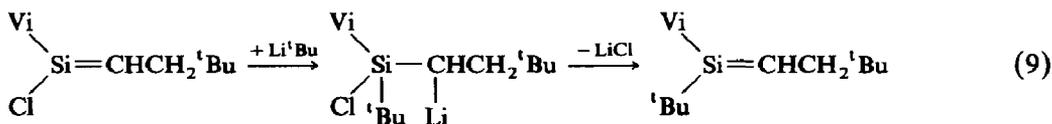


Die Umsetzung des Vinylchlorosilangemisches führt mit Li^tBu ohne NEt_3 -Zusatz zwar zur Bildung der Disilacyclobutane **3**, **7** und **17**, jedoch führen auch in diesem Fall kettenförmige isomere Reaktionsprodukte zu komplizierten Produktgemischen. Durch Zusatz äquimolarer Mengen NEt_3 läßt sich die Kettenbildung vollständig unterdrücken. Es bilden sich alle drei möglichen SiC-Vierringverbindungen in unterschiedlichen Anteilen, die isomeren Verhältnisse werden in () angegeben: **3**, 23.7% (11.3/12.4); **7**, 40.4% (17.7/16.2/6.5); **17**, 35.9% (17.7/13.1); die nahezu statistische Produktverteilung deutet eine vergleichbare Cyclisierungstendenz der $Si=C$ -Spezies $R^1R^2Si=CHCH_2^tBu$ ($R^1 = Vi$, $R^2 = Cl$; $R^1 = R^2 = Me$) in Gegenwart von NEt_3 an, ein Befund, der durchaus den Erwartungen entspricht.

6.3. Synthese von 1,3-Disilacyclobutanen des Typs $R^1R^1\overline{\text{SiCH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{SiR}^1R^2\overline{\text{CH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})}}$ ($R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = \text{Vi}$, **18**; $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Cl}$, **19**)

Stellvertretend für Disilacyclobutane mit drei gleichen Substituenten an den Si-Atomen des Vierringgerüsts wurden die Verbindungen **18** und **19** durch Umsetzung äquimolarer Mengen entsprechender Vinylchlorsilane mit $\text{Li}^t\text{Bu}/\text{NEt}_3$ dargestellt.

- (a) Aus der Reaktion von **1** und $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ lassen sich die drei Disilacyclobutane **7**, **18** und **20** in folgenden Ausbeuten und isomeren Verhältnissen isolieren: **7**, 65.2% (24.7/29.9/10.6); **18**, 13.1% (6.8/6.3); **20**, 21.7% (8.4/8.9/4.4). **18** bildet sich dabei lediglich in geringen Anteilen an der Produktmischung. Hauptprodukt ist Disilacyclobutan **7** mit 65%. 1-t-Butyl-3-chlor-1,3-divinyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**20**) läßt sich in Form von drei isomeren Verbindungen GC/MS-analytisch nachweisen. Seine Entstehung legt eine Reaktionsfolge nach Gl. 9 und 10 nahe. Durch Li^tBu -Addition an Vinylchlorneopentylsiläthen und anschließende 1,2-LiCl-Eliminierung bildet sich 1-Vinyl-1-t-butyl-2-neopentylsiläthen, das in die Cyclodimerisierungsreaktionen eingreifen kann.



- (b) Die Reaktion einer äquimolaren Mischung aus $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{Vi}/\text{Me}(\text{Vi})\text{SiCl}_2/\text{NEt}_3/2\text{Li}^t\text{Bu}$ führt zur Isolierung der drei 1,3-Disilacyclobutane **3**, 51.5% (26.2/25.3); **19**, 44.6% (18.7/17.8/8.1) und $[\text{Me}(\text{Cl})\text{SiCHCH}_2^t\text{Bu}]_2$ (**21**), 3.9% (22.6/16.2/11.3).

Auch bei der Durchführung der Synthesen "gemischt substituierter" Neopentylsilacyclobutane in Gegenwart von NEt_3 zeigt sich, daß (i) die Bildung kettenförmiger Reaktionsprodukte völlig unterbleibt und (ii) die Siläthengenerierung aus den unterschiedlichen Chlorsilanen bei einheitlichen Temperaturen erfolgt.

Dadurch werden monosubstituierte SiC-Vierringverbindungen in präparativ brauchbaren Ausbeuten zugänglich.

7. Spektroskopische Charakterisierung der 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutane

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen SiC-Vierringverbindungen wurden verbrennungsanalytisch und durch die Aufnahmen von Massen-, NMR(^1H , ^{13}C , ^{29}Si)- und z.T. der IR-Spektren identifiziert und charakterisiert. Dabei erfolgte die Registrierung der Massenspektren—auch zur Absicherung der gaschromatographischen Untersuchungen zur Ermittlung der Anzahl und molaren Verhältnisse isomerer Reaktionsprodukte—mit Hilfe der GC/MS-, die der IR-Spektren durch

Tabelle 1

Analysenwerte und gaschromatographisch ermittelte Isomerenverteilung der 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutane

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Anal. (Gef. (ber.) (%))				Isomerenverhältnisse ^a
			C	H	Si	X	
2	C ₁₂ H ₂₄ Cl ₄ Si ₂	366.24	39.31 (39.35)	6.71 (6.62)	15.29 (15.34)	38.68 (Cl) (38.72 (Cl))	1/1.15
3	C ₁₆ H ₃₆ Si ₂	284.70	67.45 (67.50)	12.81 (12.77)	19.82 (19.73)		1/1.13
4	C ₃₆ H ₄₄ Si ₂	532.92	82.01 (81.14)	7.44 (8.32)	9.72 (10.54)		3.6/1
5	C ₂₄ H ₃₄ Cl ₂ Si ₂	449.66	63.78 (64.10)	7.72 (7.64)	12.38 (12.49)	15.88 (Cl) (15.77 (Cl))	1/1.2
6	C ₂₈ H ₆₄ N ₄ Si ₂	513.01	65.23 (65.56)	12.95 (12.57)	11.30 (10.95)	10.85 (N) (10.92 (N))	1/1.4
7	C ₁₆ H ₃₀ Cl ₂ Si ₂	349.49	53.12 (54.99)	8.21 (8.65)	16.88 (16.07)	19.13 (Cl) (20.29 (Cl))	1/1.13/0.13/0.37
8	C ₂₀ H ₃₆ Si ₂	332.68	71.14 (72.22)	10.21 (10.91)	16.30 (16.89)		1.38/1
9	C ₁₂ H ₂₈ Si ₂	228.53	63.28 (63.07)	12.46 (12.35)	23.99 (24.58)		1/1.1
10	C ₁₈ H ₄₂ N ₃ ClSi ₂	392.26	54.93 (55.11)	10.77 (10.81)	14.43 (14.32)	9.18 (Cl) 10.81 (N) (9.04 (Cl)) (10.71 (N))	1
11	C ₂₀ H ₄₈ N ₄ Si ₂	400.80	58.12 (59.93)	12.77 (12.07)	14.33 (14.01)	14.67 (N) (13.98 (N))	2.57/1
12	C ₁₂ H ₂₄ Cl ₂ F ₂ Si ₂	333.40	43.68 (43.23)	7.35 (7.26)	16.12 (16.85)	18.23 (Cl) 13.27 (F) (21.27 (Cl)) (11.40 (F))	1.13/1
13	C ₁₂ H ₂₄ F ₄ Si ₂	300.49	48.51 (47.97)	8.04 (8.05)	18.11 (18.69)	21.12 (F) (25.29 (F))	1.38/1
14	C ₁₆ H ₃₃ Cl ₃ Si ₂	387.97	48.87 (49.53)	8.63 (8.57)	14.73 (14.48)	27.57 (Cl) (27.42 (Cl))	3.06/1
15	C ₂₀ H ₄₄ Si ₂	340.82	69.97 (70.48)	12.88 (13.04)	15.79 (16.48)		13.8/2.5/9.85/1/2.24
16	C ₁₄ H ₃₀ Cl ₂ Si ₂	325.47	51.12 (51.66)	8.67 (9.29)	16.12 (17.26)	22.81 (Cl) (21.79 (Cl))	1.23/1

^a 17:3.25/2.6/1; 18:1.08/1; 19:2.3/2.2/1; 20:1.9/2/1; 21:2/1.4/1. Der jeweils zuerst aufgelistete Zahlenwert bezieht sich auf das Isomere mit der rel. kürzesten Retentionszeit. In Fällen mangelnder GC-Auflösung erfolgt die Isomerenverteilung auf der Grundlage der NMR-spektroskopischen Untersuchungen (¹³C, ²⁹Si).

die GC/IR-Analysentechnik. Zu NMR-Untersuchungen wurden die Proben in C₆D₆ als Lösungsmittel und internem Standard vermessen. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Resonanzsignale erfolgte unter Nutzung des DEPT-Meßverfahrens (¹H-entkoppelt), auf eine Zuordnung zu einzelnen *E*- oder *Z*-isomeren Disilacyclobutanen auf der Basis von Intensitätsunterschieden wurde verzichtet, da diese in einigen Fällen sehr gering sind und deshalb nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können.

In Tab. 1 sind die berechneten C, H-Analysenwerte den experimentell ermittelten Daten gegenübergestellt. Zusätzlich werden die gaschromatographisch und NMR-

Tabelle 2

Massenspektroskopische Fragmentierung der 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutane

Verbindung	$M^+/I(\%)$	Basis (100%)	$(m/e)/I(\%)$ Charakteristische Fragmentionen			
2	364/ <1	57	72/10	105/6	267/4	309/2
3	284/4	57	227/81	131/67	141/53	269/8
4	532/–	475	321/47	341/23	104/22	57/19
5	448/ <1	391	183/67	223/48	57/32	105/24 141/23
6	512/62	298	411/90	422/79	369/71	456/11
7	348/ <1	57	291/30	173/22	93/22	131/18 273/9
8	332/ <1	57	83/50	109/43	165/16	191/15 205/9
9	228/10	115	57/57	171/50	129/50	41/43 20/38
10	391/11	334	291/68	248/43	58/21	100/10
11	400/5	58	100/36	257/34	74/31	300/22
12	332/–	57	105/76	275/26	133/26	317/6
13	300/ <1	57	89/41	243/28	117/14	77/12 285/6
14	386/ <1	329	173/52	113/41	57/38	93/28 41/26
15	340/4	73	99/90	113/74	59/64	127/61
16	324/ <1	57	267/39	85/31	61/26	113/13 309/2
17	316/ <1	57	73/55	259/43	85/35	153/26 283/44
18	356/–	57	72/10	81/4	125/3	299/1
19	304/ <1	57	89/89	73/54	247/26	151/24 289/6
20	370/–	57	73/25	313/21	109/17	95/17
21	324/5	267	161/98	57/41	85/40	127/34 113/32
22 ^a	352/2	295	161/99	113/83	57/80	59/73 99/66
23 ^a	350/1	293	153/50	41/50	57/38	145/35 181/20
24 ^a	374/6	73	317/94	99/92	113/74	59/68 141/62

^a Bei den Derivaten **22–24** handelt es sich um SiC-Vierringverbindungen $R^1R^2SiCH(CH_2^1Bu)R^3R^4SiCH(CH_2^1Bu)$ aus den Umsetzungen von **2** mit Li^1Bu ; **22**: $R^1,2 = Cl$, $R^3 = ^1Bu$, $R^4 = H$; **23**: $R^1 = Me_2C=CH$, $R^2,4 = Cl$, $R^3 = H$ bzw. $R^1 = Me_2C=CH$, $R^2 = H$, $R^3,4 = Cl$; **24**: $R^1,3 = ^1Bu$, $R^2 = Cl$, $R^4 = H$.

spektroskopisch bestimmten Isomerenverhältnisse für die Vierringverbindungen angegeben. Tab. 2 enthält die massenspektroskopischen Daten (Molekülionenpeak M^+ , Basision und die vier bzw. fünf intensivsten Fragmentionen in einer Reihung abnehmender Intensität).

In Tab. 3 werden die chemischen Verschiebungen der Protonen-, in Tab. 4 die der ^{13}C - und ^{29}Si -Kerne angegeben. Für die Auftrennung und spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte standen Geräte zur Verfügung, die in einer früheren Arbeit detailliert beschrieben wurden [14].

Aus der Auflistung der spektroskopischen Daten lassen sich folgende Trends ablesen:

- Bei der massenspektroskopischen Fragmentierung der Disilacyclobutanverbindungen fallen die hohen Fragmentionen-Intensitäten für $(M - ^1Bu)^+$ ins Auge. Diese Bruchstückionen werden in vielen Fällen auch als Basision (100%) der Verbindungen registriert.
- Als empfindliche Sonde auf das Substitutionsmuster am Si-Atom sind die chemischen Verschiebungen der Ring-C-Kerne im ^{13}C -NMR-Spektrum anzusehen. Diese reichen von 4 (in **9**) bis 36 ppm (in **2**). Die $\delta(CH)$ -Werte der organosubstituierten Ringverbindungen sind zwischen 10 und 15 ppm angesiedelt, H-Substitution am Si-Atom bewirkt erwartungsgemäß eine Verschiebung zu niedriger, Halogensubstitution eine zu höherer Frequenz; diese ist bei

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten von 2,4-Dincopentyl-1,3-disilylcyclobutanen

Verbindung	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(^1\text{Bu})$	$\delta(\text{SiR}^{1-4})$
2	1.35	1.78 (d) ³ J(HH) 7.2 Hz 1.80 (d) ³ J(HH) 7.2 Hz	1.03 (s, br)	7.15–7.90 (m); R ¹⁻⁴ = Ph 7.10–7.30 (m) 7.70–7.90 (m); R ^{1,3} = Ph
4	0.75 (m)	1.97 (d)	0.77 (s, br)	3.00 (qu), 3.02 (qu) ³ J(HH) 7 Hz; NCH ₂
5	0.60 (m)	1.60–1.90 (m)	0.65–0.80 (je s)	1.07 (t) ³ J(HH) 7 Hz; NCH ₂ CH ₃ 5.90–6.33 (m); R ^{1,3} = CH=CH ₂ 6.0–6.3 (m); R ¹⁻⁴ = CH=CH ₂
6	0.78 (t) ³ J(HH) 6 Hz	1.68 (d) ³ J(HH) 6 Hz	1.001 (s)	4.72 (t) ³ J(HH) 4.4 Hz; E-Isomeres; 4.35 (m) ³ J(HH) 6.9 Hz; Z-Isomeres; R ¹⁻⁴ = H
7	0.91–1.12 (m)	1.30–1.60 (m)	1.008 (s)	2.51 (s)
8	0.13, 0.22 (m)	1.67 (d) ³ J(HH) 7 Hz	0.76 (s, br)	2.56 (s); R ²⁻⁴ = NMe ₂
9	0.65–1.02 (m)	1.61 (d) ³ J(HH) 7.8 Hz	0.97, 1.09 (je s)	2.52 (s)
10	0.86 (m)	1.70 (d) ³ J(HH) 7.5 Hz	0.95 (s, br)	2.56 (s); R ¹⁻⁴ = NMe ₂
11	0.88 (m)	1.58 (d) ³ J(HH) 6 Hz	0.91 s	
11	0.85 (m)	1.68 (d) ³ J(HH) 6 Hz	0.94 s	
11	0.87 (m)	1.58 (d) ³ J(HH) 6 Hz	0.90 s	
12	1.0 (m)	1.66 (d) ³ J(HH) 6 Hz	0.93 s	
13	1.0 (m)	1.6 (d)	0.81, 0.85 (je s)	
14	0.82–0.84 (m)	1.5 (d)	0.80, 0.85 (je s)	
15	0.15–0.77 (m)	1.70–1.80 (m)	0.85–1.20 (je s)	einzelne $\delta(^1\text{Bu})$ nicht separierbar
		1.85 (d) ³ J(HH) 7 Hz	1.10, 1.13, 1.18,	4.0 (t) ³ J(HH) 4.63 Hz; 4.36 (t) ³ J(HH)
		1.90 (d) ³ J(HH) 8.5 Hz (I = 1/7)	1.22, 1.27 (je s)	4.25 Hz; 4.46 (t) ³ J(HH) 5.13 Hz; 4.68 (t)
			(I = 1/2.4/5.3/2.5/1.3)	³ J(HH) 4.4 Hz; (I = 7:9:1:1.5); R ^{1,3} = H
16	0.83 (m)	1.7 (m)	0.85, 0.87 (je s)	$\delta(^1\text{Bu})$ nicht separierbar
17	0.79 (m)	1.65 (m)	0.83, 0.85 (je s)	0.09, 0.10 (je s); R ^{3,4} = Me
				0.1, 0.11 (je s); R ^{3,4} = Me
18	1.30 (m)	1.80 (m)	1.01 (s, br)	5.9–6.3 (m); R ² = CH=CH ₂ 5.8–6.35 (m); R ⁴ = CH=CH ₂

Tabelle 4

¹³C- und ²⁹Si-NMR-spektroskopische Daten von 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen ^{a,b}

Verbindung	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CMe}_2)$	$\delta(\text{CMe}_3)$	$\delta(\text{SiR}^{1-4})$	$\delta(^{29}\text{Si})$
2	33.9/35.8	38.8/38.1	30.9/29.0	28.9/29.0	-	14.1/16.5
3	12.1/12.7	39.8/39.9	31.5/31.4	29.3/29.4	-4.5, +2.7/-0.7(R ¹⁻⁴ = Me)	10.3/8.6
4	15.2/15.8	40.0/40.5	32.0/32.02	29.62/29.64	134.02, 134.5, 127.8, 128.4 134.8, 137.5, 128.3, 136.1 (R ¹⁻⁴ = Ph)	-1.4/+2.6
5	21.9/25.3	38.95/39.05	31.3/31.5	29.2/29.4	127.0, 128.67, 128.75, 128.97 131.41, 134.03 (R ^{1,3} = Ph, R ^{2,4} = Cl)	17.3/18.6
6	16.9/19.9	38.8/39.4	32.0/32.1	29.8/29.9	39.3, 39.6, 40.5 (NCH ₂) 14.5, 15.25, 15.3 (NCH ₂ CH ₃)	-10.1/-6.1
7	23.78/23.84	38.67/38.7	31.4/31.6	29.4/29.5	133.2, 133.5 (=CH) 136.5, 136.7 (=CH ₂)	18.2/18.7
8	9.3/12.0	39.7/40.3	31.8/32.0	29.51/29.54	134.07, 134.06 (=CH) 135.74, 136.00 (=CH ₂)	-6.8/-3.4
9	4.0/5.6	43.7/43.7	32.6/32.9	29.3/29.4	-	-19.8(t) J(SiH) 195 Hz -22.0(t) J(SiH) 199 Hz -6.7/-10.2
10	17.2/18.3	39.5/39.8	31.7/32.1	29.5/29.6	38.9, 39.0 (NCH ₃)	
11	17.0/17.9	38.8/39.2	32.1/32.2	29.92/29.94	38.7, 39.1 (NCH ₃)	
12	18.6(d)/18.7(d) ³ J(CF) 10 Hz	36.7/36.9	30.6/30.8	28.5/28.7	$\delta(^{19}\text{F})$: -165.17/-165.18	-22.2(t)/-17.3(t) J(SiF) 145 Hz
13	19.8(qu)/20.5(qu) ³ J(CF) 10 Hz	35.1(d) ⁴ J(CF) 3.5 Hz	30.4/30.5	28.27/28.30	$\delta(^{19}\text{F})$: -165.22/-165.21	-15.6(t)/-9.0(t) J(SiF) 145 Hz
14	30.9/31.3/31.4	38.4/38.8/39.2	31.2/31.4/31.5	29.12/29.18/29.23	Si ¹ Bu/C ¹ Bu nicht separierbar	
15	4.1/7.9	46.1/40.1	32.7/32.6	29.9/29.6/29.7 30.12/30.08/29.75/30.19	20.1, 20.2, 20.4 (CMe ₃) 28.3, 27.5 (CMe ₃)	
16	25.1/25.9	38.9/39.0	31.3/31.4	29.2/29.3	-2.2/-0.2 (SiMe)	2.2/4.8
17	16.0/16.9	39.1/39.2	31.3/31.4	29.27/29.36	131.3, 133.0, 134.2, 135.06 (=CH)	
18	20.1/20.3	39.4/39.6	31.49/31.52	29.50/29.55	135.1, 136.2, 136.8, 138.7 (=CH ₂)	
19	25.1/25.8	38.5/38.9/39.0	30.2/31.1/31.2	29.2/29.3/29.5	-2.02/0.46 SiMe	0.8/0.9

^a Die NMR-Daten stehen in Übereinstimmung mit denen bisher bekannter Derivate: (¹Bu₂SiCHCH₂¹Bu)₂, ¹Bu₂SiCH(CH₂¹Bu)Si¹Bu(H)CH(CH₂¹Bu) [2], [(¹BuO)₂SiCHCH₂¹Bu]₂ [27]. ^b Der erste Zahlenwert bezieht sich jeweils auf das häufigste Isomere.

Cl-Substitution größer als für den Fluorrest. Dagegen variiert der $\delta(\text{CH}_2)$ -Wert des Neopentylrestes nur gering (zwischen 38 und 40 ppm), $\delta(\text{CMe}_3)$ wird zwischen 31 und 32, $\delta(\text{CMe}_3)$ zwischen 29 und 30 ppm registriert. Die chemischen Verschiebungen der Organosubstituenten am Si-Atom entsprechen denen in der Literatur bekannter Verbindungen.

- (c) Die ^{29}Si -Resonanzen sind stark substituentenabhängig. Der Ersatz von NR_2 , F oder H gegen Me-Gruppen bewirkt eine Verschiebung zu niedriger Frequenz ($\text{H} > \text{F} > \text{NR}_2$), der Austausch gegen Chlor eine Verschiebung zu größeren δ -Werten. Dies steht in Übereinstimmung mit Literaturbefunden [23].
- (d) Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{19}\text{F})$ für die Disilacyclobutane **12** und **13** sind mit -165 ppm (rel. zu CFCl_3) gegenüber der des Tetrafluordisilacyclobutans $(\text{F}_2\text{SiCH}_2)_2$ mit -136 ppm [24] zu niedriger Frequenz verschoben.
- (e) Die Zuordnung der Protonenresonanzsignale erfolgt in Anlehnung an den Datensatz des $(\text{Me}_2\text{SiCHCH}_2^t\text{Bu})_2$ [1].
- (f) Die IR-Daten von t-butylsubstituierten Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen stehen in Übereinstimmung mit solchen früher vermessener Derivate [3].

Experimenteller Teil

8.1. Allgemeine Untersuchungsmethoden

Wegen der Hydrolyse- und/oder Sauerstoffempfindlichkeit der Chlorsilane und lithiumorganischer Verbindungen werden alle Umsetzungen in trockenen Lösungsmitteln und unter Stickstoff bzw. Argonatmosphäre durchgeführt.

8.2. Ausgangsverbindungen

Li^tBu (1,4-molare Lösung in n-Pentan) und Vinyltrichlorsilan sind im Handel erhältlich, Divinyl [17]-, Diphenyl [25]- und t-Butylvinylchlorsilan [26] werden nach literaturbekannten Verfahren dargestellt.

8.3. Umsetzungen von Vinylchlorsilanen mit Li^tBu in Gegenwart und Abwesenheit von NEt_3 ; Substitutionsreaktionen an Disilacyclobutan **2** und **6**

Da sowohl der Versuchsaufbau als auch die Durchführung für alle beschriebenen Umsetzungen ähnlich sind, wird die Arbeitsvorschrift in allgemeiner Form wiedergegeben. Detaillierte Angaben über eingesetzte Mengen an Reaktionspartnern und Lösungsmitteln, Reaktionstemperaturen sowie Ausbeuten und Siedepunkte der Reaktionsprodukte, sind den Zusammenstellungen in den Tab. 5 und 6 zu entnehmen.

- (a) In einem Dreihalskolben, bestückt mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer, werden unter N_2 -Atmosphäre die Chlorvinylsilane, gegebenenfalls mit der entsprechenden Menge Triethylamin (vgl. Tab. 5), in n-Pentan vorgelegt und mit Hilfe eines Methanol/Trockeneisbades auf -78°C abgekühlt. Dazu tropft man die Li^tBu -Lösung und rührt bei dieser Temperatur ca. drei Stunden. Anschließend läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Dabei kommt es bei Zusatz von NEt_3 schon bei -78°C zur LiCl -Eliminierung, während diese in Abwesenheit der Lewis-Base etwa bei -20°C einsetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man ca. 12 Std. bei Raumtemperatur. Nach der Abtrennung des ausgefällten LiCl von der Lösung über eine Schutzgasfritte destilliert man das Lösungsmittel ab (evtl. unter reduziertem Druck) und arbeitet den Rückstand auf: Die SiC-Vieringverbin-

Tabelle 5

Umsetzungen von Vinylchlorosilanen mit LiⁱBu zur Darstellung von 2,4-Dineopentyl-1,3-disilylcyclobutanen

Vinylchlorosilan [g./mmol]	Pentan [ml]	NEt ₃ [g./mmol]	LiBu ⁱ [mmol]	Produkte [g./mmol/%]	kp [°C./mbar]	Eigenschaften
Ph ₂ Si(Ci)Vi 15/61	1000	-	61	4; 10.5/20/65	160/10 ⁻²	viskos/kristallin
PhSi(Vi)Cl ₂ 10/50	1000	-	50	5; 6.5/14.5/58	120/10 ⁻²	hochviskose Flüssigkeit
(Et ₂ N) ₂ Si(Ci)Vi ^a 11.7/50	250	-	50	6; 5.8/11.3/45	140/10 ⁻²	wachsartiger Feststoff
Cl ₂ SiCH=CH ₂ 10/62	1000	12.6/125	62	2; 9.6/26.4/85	120/10 ⁻²	kristalliner Feststoff
Cl ₂ Si(CH=CH ₂) ₂ 11/72	1000	7.3/72	72	7; 9.3/26.6/74	110/10 ⁻²	viskose Flüssigkeit
Cl ₃ SiCH=CH ₂ 4.9/30	1000	6.1/60	60	16; 8/24.6/82	100/10 ⁻²	kristalliner Feststoff
Me ₂ Si(Ci)CH=CH ₂ 3.6/30				3; 1.5/5.3/18	60/10 ⁻²	kristalliner Feststoff
				7; 4.2/12/40.4	110/10 ⁻²	
Cl ₂ Si(CH=CH ₂) ₂ 4.6/30	1000	6.1/60	60	17; 3.5/11.1/36	100/10 ⁻²	hochviskoses/kristallines Gemisch
Me ₂ Si(Ci)CH=CH ₂ 3.6/30				3; 2/7/23.5	60/10 ⁻²	
				7; 6.8/19.5/65	110/10 ⁻²	
Cl ₂ SiCH=CH ₂ 4.9/30	1000	6.1/60	60	18; 1.5/4.2/13	120/10 ⁻²	hochviskose Flüssigkeit
Cl ₂ Si(CH=CH ₂) ₂ 4.6/30				20; 2.3/6.3/21	140/10 ⁻²	
				3; 4.3/15.3/51	60/10 ⁻²	
Me ₂ Si(Ci)CH=CH ₂ 3.6/30	1000	6.1/60	60	19; 4.1/13.5/45	80/10 ⁻²	hochviskose Flüssigkeit
MeSi(CH=CH ₂)Cl ₂ 4.2/30				21; 0.3/1.2/4	90/10 ⁻²	

^a Bei dieser Umsetzung entstehen zusätzlich drei flüssige Aminosilane folgender Zusammensetzungen:

(i) (Et₂N)₂SiCH₂CH₂NEt₃; ca. 15–20% Ausbeute (bez. auf (Et₂N)₂Si(Ci)CH=CH₂). Kp. 110 °C/10⁻² mbar. NMR δ(¹H): 2.92 (qu, ³J(HH) 7 Hz SiNCH₂), 2.52 (qu, ³J(HH) 7 Hz CNCH₂); 1.08 (t, ³J(HH) 7 Hz SiNCH₂CH₃); 1.09 (t, ³J(HH) 7 Hz NCH₂CH₃); 0.95–1.3 (m, CH₂CH₃). δ(¹³C): 39.0 (SiNCH₂); 15.1 (SiNCH₂CH₃); 46.7 (CNCH₂); 12.9 (CNCH₂CH₃); 48.2 (CH₂N); 12.4 (NSiCH₂). δ(²⁹Si): –18.9; MS(*J* in %): 344 (14), 271 (100), 199 (84), 185 (75), 173 (66), 172 (64), 161 (58), 157 (36), 100 (84), 86 (42), 72 (40); (ii) (Et₂N)₂SiCH=CH₂; ca. 2% (bez. auf (Et₂N)₂Si(Ci)Vi), Kp. 52 °C/10⁻² mbar. NMR [17]; (iii) Eine zu (Et₂N)₂SiCH=CH₂ isomere Verbindung, deren Identität und Bildungsweg wir derzeit untersuchen. Ausbeute: ca. 15–20%, Kp. 52 °C/10⁻² mbar. NMR δ(¹H): 2.95 (qu, ³J(HH) 7 Hz SiNCH₂); 1.08 (t, ³J(HH) 7 Hz SiNCH₂CH₃); 5.65–6.5 (m, SiCH=CH₂). δ(¹³C): 38.6 (SiNCH₂); 14.8 (SiNCH₂CH₃); 131.2 (=CH₂); 136.7 (=CH); δ(²⁹Si): –27.9; MS: 271 (M⁺, 20%), 128 (100), 199 (88), 183 (46), 127 (42), 126 (30), 169 (30), 72 (28), 256 (14).

Tabelle 6
Substitutionsreaktionen an Disilacyclobutan 2 und 6

Menge 2 (g/mmol)	Reaktionspartner (mmol)	Lösungsmittel (ml)	Reaktionstemp. (°C)	Produkt (g/mmol/%)	Kp. (°C/mbar)	Eigenschaften
5.5/15	VlMgCl/120	THF/1100	0	8: 4.1/12.3/82	100/10 ⁻²	hochviskose Flüssigkeit
5.5/15	LiAlH ₄ /30	Et ₂ O/500	0	9: 3/13.1/87	60/10 ⁻²	viskose Flüssigkeit
5.5/15	Me ₂ NH/220	Pentan/500	-30 bis +36	10: 4.4/11.3/75	70/10 ⁻²	hochviskose Flüssigkeit
5.5/15	Me ₂ NH/220	Toluol/500	-30 bis +110	11: 4.1/10.2/68	130/10 ⁻²	hochviskose Flüssigkeit
5.5/15	SbF ₃ /100	Pentan/300	20	12: 3.7/11.1/74	50/50	kristallin
5.5/15	SbF ₃ /100	Pentan/300	36	13: 3/10.1/67	50/50	kristallin
20/40 6	HCl	Pentan/2000	-78	2, 14/38.5/96	100/10 ⁻²	kristallin

dungen sind üblicherweise durch Destillation bei 10^{-2} mbar isolierbar, handelt es sich um kristalline Feststoffe, werden diese durch Sublimation im Hochvakuum oder Umkristallisation aus n-Pentan gereinigt. Die isolierten Reaktionsprodukte werden dann der gaschromatographischen, verbrennungsanalytischen und spektroskopischen Charakterisierung zugeführt.

- (b) Bei der Durchführung von Substitutionsreaktionen an Disilacyclobutan **2** bzw. **6** werden die Versuchsbedingungen der Problemstellung angepaßt: (i) Zur Fluorierung wird im HV getrocknetes, pulverisiertes SbF_3 in Pentan vorgelegt und die entsprechende Menge **2** im gleichen Lösungsmittel bei 20°C zugetropft; (ii) zur Hydrierung wird LiAlH_4 in Diethylether vorgelegt, **2** in etherischer Lösung bei 0°C zugetropft; (iii) zur Aminierung wird gasförmiges Dimethylamin in die **2**/Pentan-Lösung bei der Rückflußtemperatur des Lösungsmittels (ca. 35°C) eingeleitet. Dabei wird der Intensiv-Rückflußkühler auf -30°C gekühlt. Zur vollständigen Aminierung bei 100°C (**10** \rightarrow **11**) wird Pentan gegen Toluol als Lösungsmittel ausgetauscht; (iv) zur Umsetzung von **2** mit Li^tBu oder Vinylgrignardreagenz (erzeugt aus Vinylchlorid und Mg in THF), wird das Disilacyclobutan in n-Pentan bzw. THF vorgelegt, das metallorganische Reagenz wird zugetropft. Anschließend wird zum Rückfluß erhitzt. Zur Erhöhung der Reaktionstemperaturen bei der Umsetzung von **2** mit Li^tBu auf ca. 120°C (Ölbadtemperatur), wird das Pentan gegen Toluol als Lösungsmittel ausgetauscht; (v) zur Chlorierung von **6** (gelöst in n-Pentan) wird langsam so lange HCl-Gas bei -78°C eingeleitet, bis die Lösung kein Gas mehr aufnimmt. Von den Ammoniumsalzen wird über eine Fritte getrennt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels verbleibt **2** als kristalliner Feststoff; dieser kann durch Sublimation bei $100^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar gereinigt werden.

Literatur

- 1 P.R. Jones und T.F.O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2013.
- 2 N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 558 (1988) 87.
- 3 N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 558 (1988) 55.
- 4 P.R. Jones und T.F.O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8447; P.R. Jones, A.W.-B. Cheng und T.E. Albanes, *Organometallics*, 3 (1984) 78; siehe auch Ref. 16.
- 5 P.R. Jones, M.E. Lee und L.T. Lin, *Organometallics*, 2 (1983) 1039.
- 6 N. Auner, Habilitationsschrift, Münster, 1987.
- 7 J. Grobe und G. Heyer, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 133.
- 8 N. Auner und J. Grobe, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 151.
- 9 N. Auner und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 500 (1983) 132.
- 10 G. Fritz und E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 28; A.M. Devine, R.N. Haszeldine und A.E. Tipping, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1837.
- 11 N. Auner, R. Gleixner, G. Henkel, E. Herdtweck, A. Wolff und W. Ziche, in Vorbereitung.
- 12 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 275.
- 13 N. Auner und A. Wolff, zur Publikation eingereicht.
- 14 N. Auner und C. Seidenschwarz, *Z. Naturforsch. (A/B)*, im Druck.
- 15 N. Auner und R. Probst, in Vorbereitung.
- 16 P.R. Jones, T.F.O. Lim und R.A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4970.
- 17 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 175.
- 18 N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 141.
- 19 N. Wiberg und G. Wagner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1467.
- 20 J. Grobe, N. Auner und H. Rathmann, in Vorbereitung; H. Rathmann, *Dissertationsarbeit*, Münster, 1985.
- 21 N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede und G. Müller, *Organometallics*, 6 (1987) 35.

- 22 J.E. Fergusson, D.K. Grant, R.H. Hickford und C.J. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, (1959) 99.
- 23 R.K. Harris, J.D. Kennedy und W. McFarlane in R.K. Harris, B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978.
- 24 N. Auner und J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 485 (1982) 53.
- 25 Z.V. Belyakova und S.A. Golubtsov, *Zh. Obshch. Khim.*, 31 (1961) 3178; U. Wannagatt und H. Bürger, *Monatsh. Chemie*, 93 (1962) 1363.
- 26 N. Auner, J. Grobe, T. Schäfer, B. Krebs und M. Dartmann, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 7.
- 27 J. Grobe, H. Schröder und N. Auner, *Z. Naturforsch. (A/B)*, im Druck.