

EINE EINFACHE SYNTHESE VON SILACYCLOHEXADIENEN

[Ein Beitrag zum Problem des Silabenzols]

Gottfried Märkl und Peter L.Merz

Institut für Organische Chemie

der Universität Würzburg

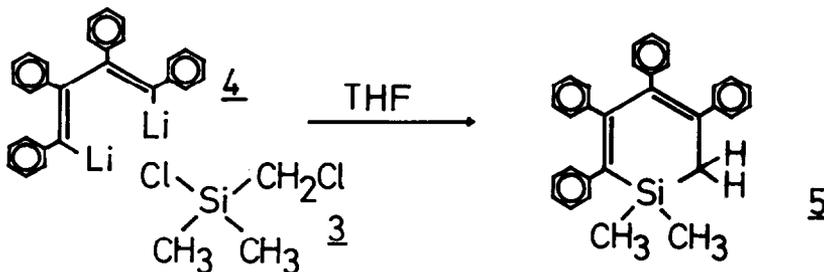
(Received in Germany 12 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Für den synthetischen Zugang zu Derivaten des Silacyclohexadiensystems 1 sind bislang nur wenige Möglichkeiten bekannt. R.A. Benkeser und Mit-



arbeiter [1] gelang durch Gasphasendehydrohalogenierung von 1,1-Dichlor-4-brom-1-silacyclohexen-2 bei 560°C die Darstellung von 1,1-Dichlor-1-silacyclohexadien-2,4; V.Hagen und K.Rühlmann [2] konnten zeigen, daß sich das 1-Methyl-1-chlormethyl-2,3,4,5-tetraphenylsilacyclopentadien in Gegenwart von  $AlCl_3$  zu 2,  $R = Cl$ , umlagert.

Im Rahmen unserer Untersuchungen fanden wir, daß sich Dimethyl-chlor-methyl-chlorsilan 3 [3] mit Tetraphenylbutadien-dilithium 4 [4] direkt zum 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silacyclohexa-2,4-dien 5 umsetzt:



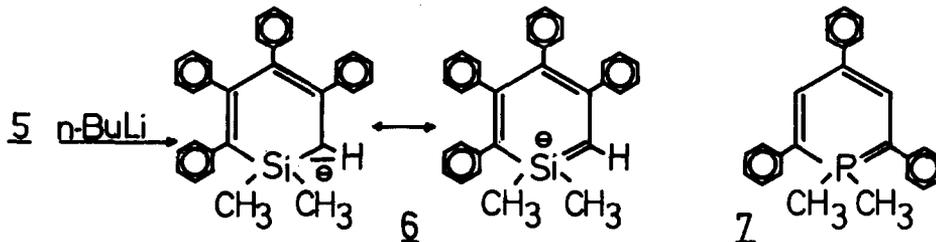
Ausbeute: 87% d.Th., hellgelbe Kristalle (aus Methylenechlorid/Äthanol), Fp 161-162°C [2].

UV-Spektrum :  $\lambda_{max}$  328 nm (in Äthanol),  $\epsilon = 9200$  ;

NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  : 9.82 $\tau$  (S) 6 H ;  
 $\text{CH}_2$  : 7.8 $\tau$  (S) 2 H ;  
 $-\text{C}_6\text{H}_5$  : 2.8-3.4 $\tau$  (M) 20 H ;

Im Massenspektrum (SM 1 Varian MAT) - Molekülpeak  $m/e = 428$  (rel. Intensität 12%) - spielt die Eliminierung von  $\text{CH}_4$  zum 1-Methyl-silabenzolkation  $m/e = 412.6$  nur eine untergeordnete Rolle (rel. Intensität 0.5%) ; 5 fragmentiert überwiegend unter Eliminierung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$ ,  $m/e = 135$  (rel. Intensität 100%).

Ähnlich dem von P. Jutzi [5] beschriebenen 9.9-Dimethyl-9.10-dihydro-9-sila-anthracen reagiert das Silacyclohexadien 5 in Dimethoxyäthan augenblicklich mit *n*-Butyllithium unter Bildung des tiefroten Anions 6, das isoelektronisch zu den von A. Merz und G. Märkl [6] dargestellten 1.1-disubstituierten Phosphabenzolen, insbesondere dem 1.1-Dimethyl-2.4.6-triphenyl-phosphabenzol 7, ist:



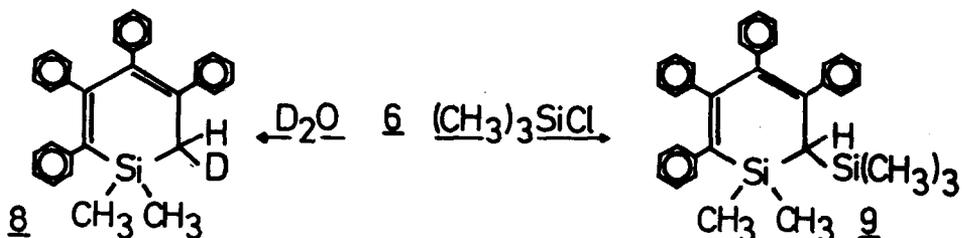
In Übereinstimmung hiermit ist das Elektronenanregungsspektrum von 6,  $\lambda_{\text{max}} 506 \text{ nm}$  (in Dimethoxyäthan) dem des Phosphabenzols 7,  $\lambda_{\text{max}} 485 \text{ nm}$  (in Benzol) direkt vergleichbar.

Beweisend für die Struktur von 6 ist dessen Deuterolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  zum 6-Monodeutero-silacyclohexadien-2.4 8 (NMR-Spektrum : CHD : 7.8 $\tau$  (S) 1 H), sowie die Bildung von 1.1-Dimethyl-2.3.4.5-tetraphenyl-6-trimethylsilyl-1-sila-cyclohexadien-2.4 9 bei dessen Umsetzung mit Trimethyl-chlorsilan.

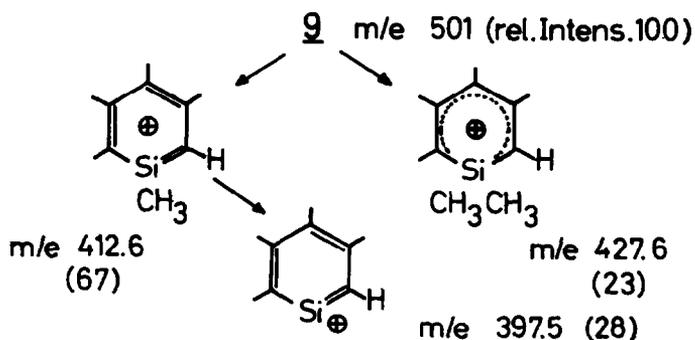
9, Ausbeute: 66% d. Th., Fp 126-127 $^\circ\text{C}$  (aus Methylenechlorid/Äthanol)

UV-Spektrum :  $\lambda_{\text{max}} 335 \text{ nm}$  (in Äthanol),  $\epsilon = 8000$  ;

NMR-Spektrum :  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  : 9.45 $\tau$  (S) 3 H ; 10.0 $\tau$  (S) 3 H ;  
 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  : 9.75 $\tau$  (S) 9 H ;  
 $\text{CH}$  : 8.4 $\tau$  (S) 1 H ;  $-\text{C}_6\text{H}_5$  : 3.0-3.4 $\tau$  (M) 20 H .



Im Massenspektrum (El.energie 70 eV, T = 200°C) zeigt das trimethylsilylsubstituierte Silacyclohexadien **9** ein im Vergleich zu **5** völlig abweichendes Verhalten. Aus dem nachfolgenden Schema wird deutlich, daß **9** unter Abspaltung von Tetramethylsilan weitgehend zum 1-Methyl-2.3.4.5-tetraphenyl-silabenzol-kation  $m/e = 412.6$  fragmentiert:

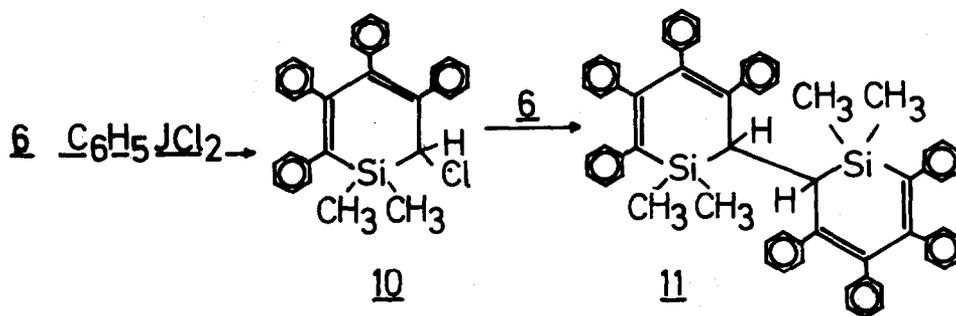


Die thermische Spaltung von **9** unter Bildung des entspr. 1-Methyl-silabenzols ist bis jetzt nicht gelungen; **9** ist bis oberhalb 300°C beständig.

Die Alkylierung wie auch die Halogenierung des Anions **6** nimmt einen komplexen Verlauf. Bei der augenblicklich erfolgenden Umsetzung mit Methyljodid bildet sich ein nicht auftrennbares Gemisch aus Monomethylsubstitutionsprodukt -  $m/e = 442.7$  - und **5**; die Rückbildung des Ausgangsmaterials **5** läßt auf Metallierungsreaktionen des Anions **6** schließen.

Bei der Chlorierung von **6** mit Phenyljodidchlorid ist ein Halogen-substitutionsprodukt nicht nachzuweisen. Man erhält in mäßiger Ausbeute das Dimere **11**, dessen Bildung durch eine nucleophile Substitution des intermediär entstandenen 6-Chlor-silacyclohexadiens **10** durch das Anion **6** zu verstehen ist.

Da überdies in allen Fällen Ausgangsmaterial **5** zurückgebildet wird, müssen zudem Halogen-Metall-Austauschreaktionen diskutiert werden.



10, Fp 186-188°C; Mol.Gewicht (osm.) 847, ber. 855;

UV-Spektrum :  $\lambda_{\text{max}}$  308 nm (in  $\text{CHCl}_3$ ),  $\epsilon = 16900$ ;

Massenspektrum : Molekülpeak  $m/e = 855$  (rel.Intensität 55%)  
 Monomeres  $m/e = 427$  (46);  $m/e = 308$  (100)

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R.A.Benkeser und R.F.Cunico, *J.Organomet.Chem.* **4**, 284 (1965).
- [2] V.Hagen und K.Rühlmann, *Zeitschr.f.Chemie* **9**, 309 (1969).
- [3] J.Goubeau, G.R.Hein und I.Hein, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **312**, 110 (1961).
- [4] E.H.Braye, W.Hübel und I.Caplier, *J.Amer.chem.Soc.* **83**, 4406 (1961).
- [5] P.Jutzi, *Z.Naturforsch.* **24b**, 354 (1969); *J.Organomet.Chem.* **22**, 297 (1970).
- [6] G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, *Angew.Chem.* **79**, 59 (1967); G.Märkl und A.Merz, *Tetrahedron Letters* **1968**, 3611; **1969**, 1231; siehe auch J.J.Daly und G.Märkl, *Chem.Comm.* **1969**, 1057.