

1,4-DISILABENZOL. - DIMETHOXYSILYLEN ALS IDEALER SYNTHESUBSTANZ. <sup>1)</sup>

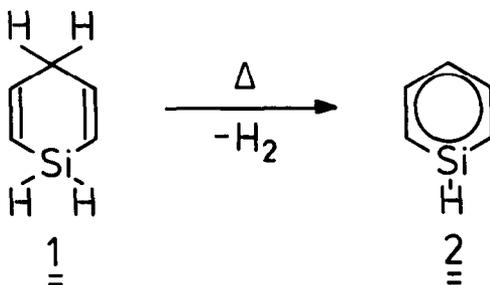
Günther Maier\*, Klaus Schöttler und Hans Peter Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen

Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Abstract: Flash pyrolysis of 1,4-disila-2,5-cyclohexadiene (4) yields 1,4-disilabenzene (5), which can be isolated and identified UV spectroscopically in an argon matrix at 10 K.

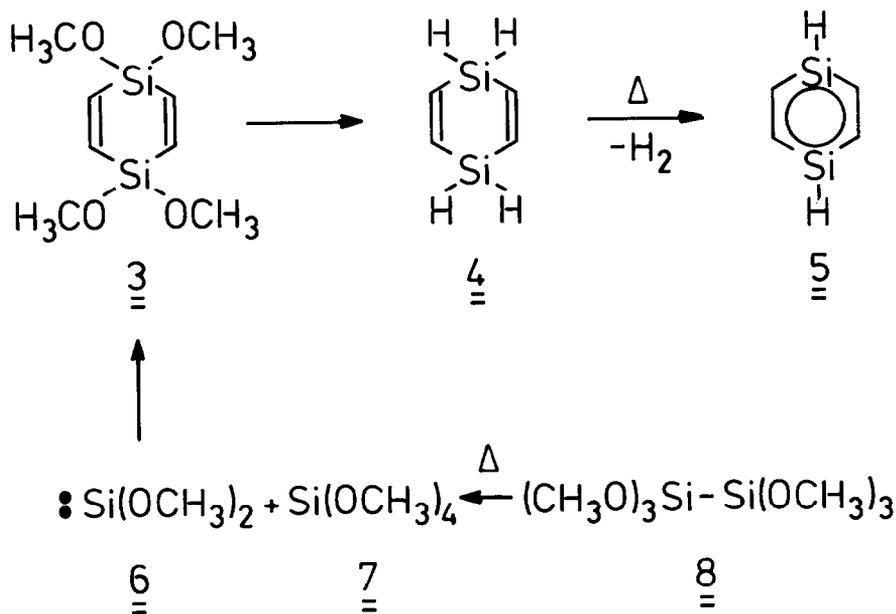
Silabenzol (2) läßt sich durch Kurzzeitpyrolyse von Silacyclohexadien 1 erzeugen und in einer Argonmatrix bei 10 K isolieren <sup>2)</sup>.



Es war naheliegend zu prüfen, ob sich dieses Konzept auf die Darstellung von 1,4-Disilabenzol (5) übertragen läßt. Die dazu notwendige Dihydro-Vorstufe 4 ist in der Literatur bereits beschrieben <sup>3)</sup>. Die von den russischen Autoren angegebene Copolyolyse von Hexachlordisilan und Acetylen mit anschließender Hydridreduktion des gebildeten 1,1,4,4-Tetrachlor-1,4-disila-2,5-cyclohexadiens hat in unseren Händen aber keine befriedigende Ausbeute an Disilacyclohexadien 4 geliefert.

Nach unseren Erfahrungen ist es sehr viel besser, die Copolyolyse von Acetylen mit Hexamethoxydisilan (8) <sup>4)</sup> durchzuführen. Von dieser Substanz ist bekannt, daß sie unter sehr milden Bedingungen in Tetramethoxydisilan (7) und Dimethoxysilylen (6) spaltet <sup>5)</sup>. Obwohl zu lesen ist <sup>5b)</sup>, Dimethoxysilylen reagiere mit Acetylenen nicht zu 1,4-Disilacyclohexadienen, gibt unsubstituiertes Acetylen bei der Copolyolyse mit 8 bei 370°C in 56 % Ausbeute 1,1,4,4-Tetramethoxy-1,4-disila-2,5-cyclohexadien (3) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 70°C/0.3 Torr [<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.90 (s, 4H), 3.48 (s, 12H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.1, 50.4; MS: Ber. 232.0587, Gef. 232.0590].

Die Reduktion von 3 mit Lithiumaluminiumhydrid in Dimethylether bei  $-78^{\circ}\text{C}$  verläuft ebenfalls glatt. Man erhält in 50 % Ausbeute das hydrierte Produkt 4. Sein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Kapillare) zeigt ein Signal bei  $\delta = 144.5$ , das Massenspektrum weist entgegen fruhieren Angaben (in Lit.<sup>3)</sup> wird eine trimere Form diskutiert) die richtige Massenzahl aus. Sdp. und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Kapillare) mit Signalen bei  $\delta = 4.20$  (s,4H) und  $7.05$  (s,4H) stimmen mit der Literatur<sup>3)</sup> überein.



Die pyrolytische Dehydrierung von 4 zum 1,4-Disilabenzol (5) ist schwieriger durchzuführen als die entsprechende Umwandlung von 1 in 2. Werden die Produkte der Vakuum-Blitzpyrolyse von 4 nach Verlassen des  $800^{\circ}\text{C}$  heißen Ofens sofort mit Argon auf ein 10 K kaltes Fenster kondensiert, so lassen sich IR-spektroskopisch außer intensiven Banden der Ausgangsverbindung einige wenige zusätzliche Absorptionen registrieren, die Acetylen, Ethylen bzw. Silan zugeordnet werden können. Diese bleiben bei nachträglicher Bestrahlung der Matrix bestehen. Dies gilt nicht für eine kleine zusätzliche Bande bei  $1272.8\text{ cm}^{-1}$ . Sie verschwindet beim Belichten (405 nm) und ist deshalb wahrscheinlich dem Disilabenzol 5 zuzurechnen. Diese Beobachtung deckt sich mit den UV-spektroskopischen Befunden. Das auf 10 K gekühlte Kondensat zeigt das in der Abbildung aufgeführte UV-Spektrum mit Maxima bei 408 (Schwingungsfeinstruktur; 396, 385), 340 (breit) und 275 nm. Dieses Spektrum fügt sich gut in eine Reihe Benzol, Silabenzol<sup>6)</sup>, Disilabenzol ein, bei der die bathochrome Verschiebung kontinuierlich zunimmt (siehe Abb.). Bei der Belichtung (405 nm), die in Analogie zum Verhalten von Silabenzol<sup>6)</sup> zum entsprechenden Dewar-1,4-disilabenzol mit den Siliciumatomen in den Bruckenkopffositionen führen dürfte, verschwinden die charakteristischen UV-Banden sehr schnell.

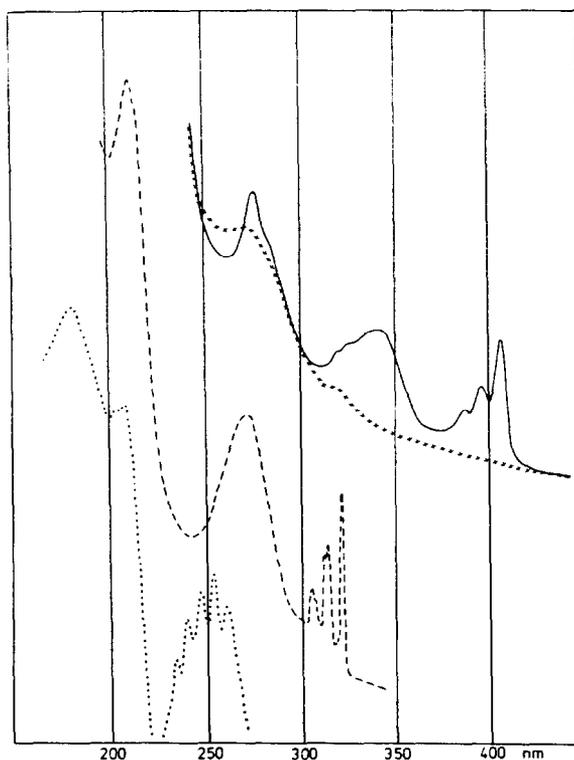


Abb. UV-Spektren von Benzol (.....), Silabenzol (-----) und 1,4-Disilabenzol (—). Extinktionskoeffizienten der Banden für Silabenzol und Disilabenzol können aus methodischen Gründen nicht angegeben werden. Das Spektrum von Benzol ist in logarithmischem Ordinatenmaßstab angegeben. Nach 10-min. Belichtung ( $\lambda = 405$  nm) sind die Banden von 4 völlig verschwunden (xxxx).

Fazit: Das aus Hexamethoxydisilan leicht zu gewinnende Dimethoxysilylen ist ein idealer Baustein zur Synthese von Silacyclen. Die bei der Pyrolyse von 4 gemachten UV-spektroskopischen Beobachtungen beweisen die Existenzfähigkeit von 1,4-Disilabenzol 5 in einer Argonmatrix. Trotz der berechneten<sup>7)</sup> hohen thermodynamischen Stabilität ist diese Verbindung kinetisch äußerst reaktiv. So ist es kein Wunder, daß das von West<sup>8)</sup> erzeugte Hexamethyl-1,4-disilabenzol bisher nur indirekt mit Hilfe von Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte.

Literatur:

- 1) Hetero- $\pi$ -Systeme, 13. Mitteilung. - Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 12. Mitteilung: H. Bock, B. Solouki und G. Maier, Angew. Chem. 97, 205 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 205 (1985). - 11. Mitteilung: R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer und G. Schmid, Chem. Ber. 118, 1644 (1985). - 10. Mitteilung: H. Bock, P. Rosmus, B. Solouki und G. Maier, J. Organomet. Chem. 271, 145 (1984).
- 2) G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. 115, 801 (1982).
- 3) E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, S. A. Bashkistrova und V. V. Sokolov, Zh. Obshch. Khim. 48, 830 (1978).
- 4) Dargestellt nach F. Höfler und E. Hengge, Monatsh. Chem. 103, 1513 (1972).
- 5) 5a) W. H. Atwell und D. R. Weyenberg, J. Organomet. Chem. 5, 594 (1966); 5b) W. H. Atwell und D. R. Weyenberg, J. Am. Chem. Soc. 90, 3438 (1968); 5c) Zusammenfassung: W. H. Atwell und D. R. Weyenberg, Angew. Chem. 81, 485 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 469 (1969).
- 6) G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer, Angew. Chem. 92, 58 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 52 (1980). - G. Maier, G. Mihm, R. O. W. Baumgärtner und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. 117, 2337 (1984).
- 7) K. K. Baldrige und M. S. Gordon, J. Organomet. Chem. 271, 369 (1984).
- 8) J. D. Rich und R. West, J. Am. Chem. Soc. 104, 6884 (1982).

(Received in Germany 20 June 1985)