

*Journal of Organometallic Chemistry*, 426 (1992) 1–22  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22295

## Silaheterocyclen

### XI \*. Erzeugung und Cycloadditionsverhalten des Diphenylneopentylsiläthens, $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$

N. Auner \*\*\*, W. Ziche und E. Herdtweck

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,  
 W-8046 Garching bei München (Deutschland)*

(Eingegangen den 6. August 1991)

#### Abstract

Diphenylneopentylsilene,  $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$  (**3**), is prepared as a reactive intermediate by the reaction of diphenylvinylchlorosilane (**1**) with  $\text{Li}^t\text{Bu}$  in nonpolar solvents via the  $\alpha$ -lithioadduct  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Li})\text{CH}_2^t\text{Bu}$  (**2**). This lithiated species can be trapped by trimethylsilyltriflate and yields silene **3** by 1,2-LiCl-elimination. Without suitable Si=C-trapping agents, the *E/Z*-isomeric tetraphenyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutane (**6**) is formed by cyclodimerization. In the presence of dienes like 2,3-dimethyl (DMB)- and 2-methyl-1,3-butadiene (MBD) the Diels–Alder and ene-products are formed in competition, while the cycloaddition of **3** with norbornadiene, cyclohexa-1,3-diene, cyclopentadiene and anthracene yields the [2+2+2]- or the [4+2] products exclusively. *Exo/endo*-{2,2-diphenyl-3-(2',2'-dimethylpropyl)-2-silabicyclo[2.2.2]oct-5-ene} (**19**) is a crystalline solid as well as compound *E-6*, whose structures are presented in this paper.

#### Zusammenfassung

Diphenylneopentylsiläethen,  $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$  (**3**), wird *in situ* durch Umsetzung von Diphenylvinylchlorosilan (**1**) mit  $\text{Li}^t\text{Bu}$  in unpolaren Lösungsmitteln über das  $\alpha$ -Lithioaddukt  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Li})\text{CH}_2^t\text{Bu}$  (**2**) als Primärstufe erzeugt. Diese lithiierte Spezies läßt sich durch Abfangreaktion mit Trimethylsilyltriflat nachweisen und führt unter 1,2-LiCl-Eliminierung zum Siläethen **3**, das in Abwesenheit weiterer Reaktionspartner unter Bildung von *E/Z*-isomeren Tetraphenyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**6**) cyclodimerisiert; *E-6* läßt sich einkristallin isolieren. Mit Dienen wie 2,3-Dimethyl (DMB)- und 2-Methyl-1,3-butadien (MBD) reagiert **3** unter Bildung von Diels–Alder- und En-Produkten in Konkurrenz zueinander ab, während die Cycloaddition mit Norbornadien, Cyclohexa-1,3-dien, Cyclopentadien und Anthracen ausschließlich zu den [2+2+2]- bzw. [4+2]-Addukten führt. Dabei fällt *exo/endo*-{2,2-Diphenyl-3-(2',2'-dimethylpropyl)-2-silabicyclo[2.2.2]oct-5-

\* X. Mitteilung siehe Lit. 34.

\*\* Sonderdruckanforderungen.

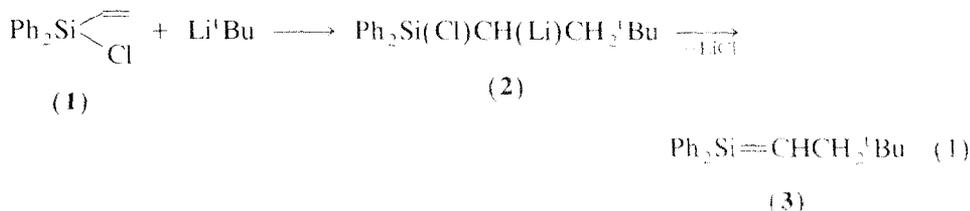
en) (**19**) kristallin an. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen von **19** und *F*-6 werden in dieser Arbeit vorgestellt.

## Einleitung

Neopentylsilaethene,  $R^{1,2}\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$ , lassen sich *in situ* auf einfache Weise durch Umsetzung der entsprechenden Vinylchlorsilane  $R^{1,2}\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$  mit  $\text{Li}^t\text{Bu}$  gewinnen [1–16]. In Abwesenheit weiterer Reaktionspartner unterliegen sie üblicherweise der [2 + 2]-Cyclodimerisierung unter Bildung von 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen  $R^1R^2\text{SiCH}(\text{CH}_2^t\text{Bu})\text{SiR}^1R^2\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$ . In Gegenwart von Dienen reagieren die  $\text{Si}=\text{C}$ -Verbindungen zu Cycloadditionsprodukten. Dabei unterscheidet sich das Additionsverhalten des Dichlorneopentylsilaethens [11,14] deutlich von dem diorganosubstituierter Derivate  $R^1R^2\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$  ( $R^{1,2} = \text{Me}$  [1,2,4],  $R^{1,2} = ^t\text{Bu}$  [10],  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$  [5]); dies wird im wesentlichen auf elektronische Gründe zurückgeführt [17] und zeigt, daß dem Substitutionsmuster am Si-Atom für die Verwendbarkeit der Neopentylsilaethene in der Si-organischen Synthese eine besondere Bedeutung zukommt. Unter diesen Gesichtspunkten war für uns das Cycloadditionsverhalten des Diphenylneopentylsilaethens (**3**) von Interesse.

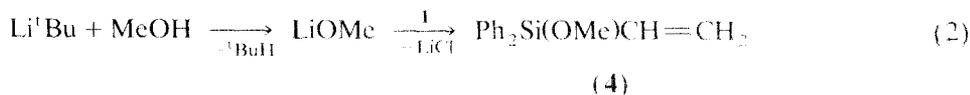
## Erzeugung von $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$ (**3**)

Zur Erzeugung von **3** wird Diphenylvinylchlorsilan (**1**) in n-Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  mit äquimolarer Menge  $\text{Li}^t\text{Bu}$  umgesetzt. Über die Stufe eines  $\alpha$ -Lithioadduktes **2** bildet sich zwischen  $-20$  und  $0^\circ\text{C}$  das Silaethen unter 1,2-LiCl-Eliminierung (Gl. 1):



Dieser Reaktionsweg läßt sich wie folgt experimentell absichern:

(a) Setzt man der Reaktionsmischung aus Vinylchlorsilan **1** und  $\text{Li}^t\text{Bu}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  Methanol zu, erfolgt quantitative Bildung von Diphenylvinylmethoxysilan (**4**). Offensichtlich bildet sich unter diesen Bedingungen aus  $\text{MeOH}$  und  $\text{Li}^t\text{Bu}$  bevorzugt das Methoxyderivat, das mit **1** unter Substitution reagiert (Gl. 2):



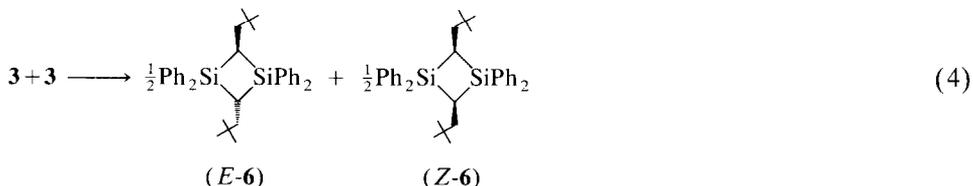
(b) Rührt man dagegen eine Mischung aus **1**/ $\text{Li}^t\text{Bu}$  ca. 3 h in n-Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  und setzt der Lösung dann Trimethylsilyltriflat ( $\text{Me}_3\text{SiTF}$ ) zu, läßt sich **2** unter Bildung des Substitutionsproduktes **5** abfangen. Diese Verbindung entsteht in der Umsetzung gemäß Gl. 3 nach GC/MS-Untersuchungen an der Reaktionslösung zu ca. 70% (neben 10% 1,3-Disilacyclobutan **6** und 15% nicht

umgesetztem Edukt **1**), doch leider zersetzt sie sich beim Versuch der destillativen Aufarbeitung. Dagegen läßt sich  $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2^t\text{Bu}$  aus der Umsetzung von  $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{Li})\text{CH}_2^t\text{Bu}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiTf}$  quantitativ isolieren [18].



(5)

In Abwesenheit polarer Reaktionspartner cyclodimerisiert **3** unter Bildung des *E/Z*-isomeren 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutans **6** (Gl. 4) [16]; daneben fallen nicht näher charakterisierte kettenförmige Reaktionsprodukte aus der Kopplung lithierter Spezies (z.B. **2**) mit weiterem Chlorsilan (z.B. **1**) an.



Gaschromatographische und NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen ein *E/Z*-Isomerenverhältnis von 86/14; dies ist zwar deutlich unterschiedlich zu dem des analogen Tetramethylderivates (47/53) [1,2], doch bei Zugabe von  $\text{Li}^t\text{Bu}$  zu **2** in siedendem Toluol verschiebt sich dieses auf einen annähernd vergleichbaren Wert von 50/50. Aus dem hochviskosen, teilkristallinen Reaktionsprodukt läßt sich reines *E*-**6** durch zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Pentan kristallin gewinnen und röntgenographisch charakterisieren.

### Molekülstruktur von 2,4-Dineopentyl-1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-disilacyclobutan (*E*-**6**)

In Fig. 1 ist die Molekülstruktur von *E*-**6** im Kristall, in Fig. 2 das Stereobild der Elementarzelle abgebildet. Wichtige Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 1

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) (in Klammern die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale)

Si-C1	189.7(1)	C1-Si-C1'	92.3(1)
Si-C1'	190.0(1)	C1-Si-C11	114.8(1)
Si-C11	186.7(1)	C1-Si-C21	114.3(1)
Si-C21	187.2(1)	C1'-Si-C11	112.8(1)
C1-C2	153.2(2)	C1'-Si-C21	112.2(1)
C2-C3	152.1(2)	C11-Si-C21	109.6(1)
C3-C4	153.7(2)	Si-C1-Si'	87.8(1)
C3-C5	151.6(2)	Si-C1-C2	124.7(1)
C3-C6	151.0(3)	Si'-C1-C2	118.9(1)
		C1-C2-C3	119.4(1)
C1...C1'	274	C2-C3-C4	109.6(1)
Si...Si'	263	C2-C3-C5	108.3(2)
		C2-C3-C6	112.8(2)

Der Interplanarwinkel zwischen den Phenylsubstituenten beträgt 66.7(1)°

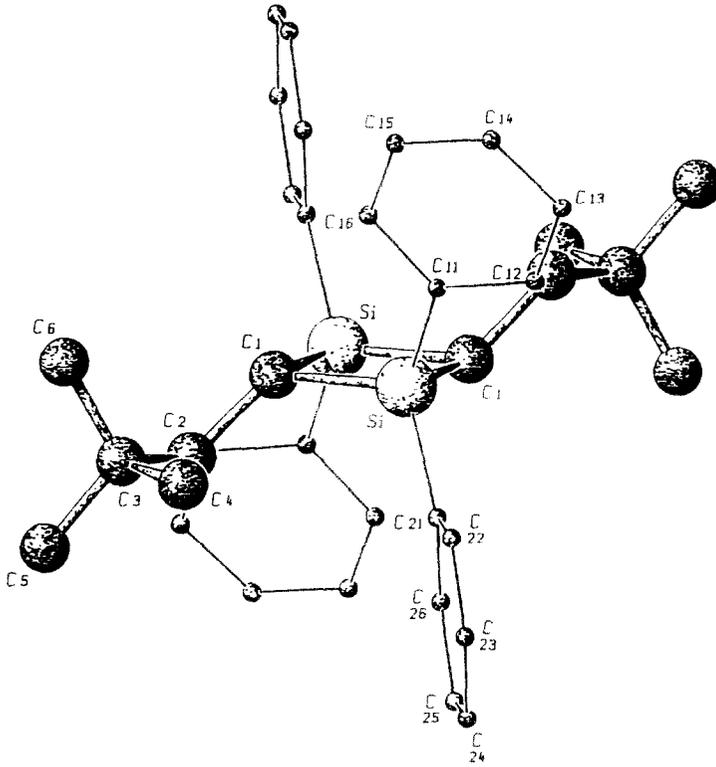


Fig. 1. Molekülstruktur von *E*-6 im Kristall (schwarz), ohne Wasserstoffatome.  $C_2$ -Symmetrie.

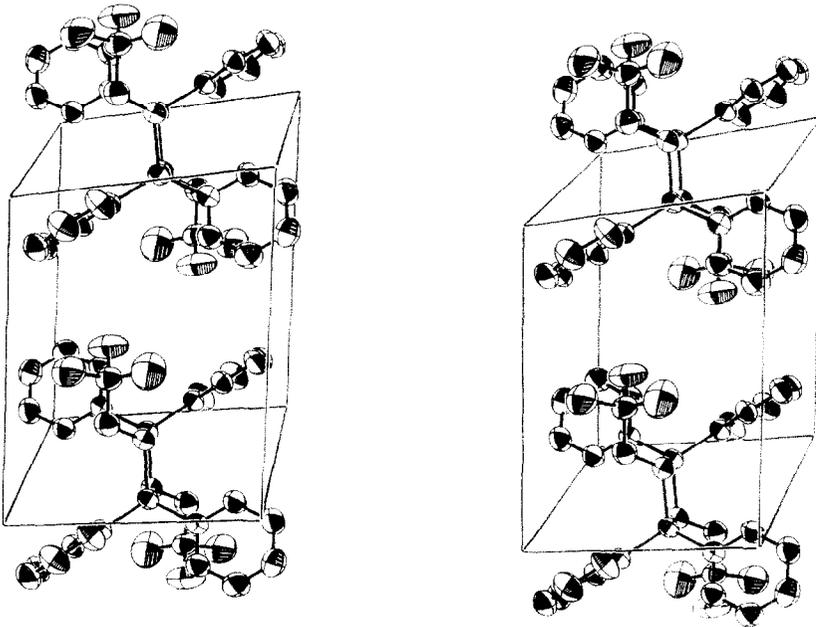


Fig. 2. Stereodarstellung der Elementarzelle von *E*-6 (orth), ohne Wasserstoffatome). Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}^{a,b}$
Si	0.40425(6)	0.51989(6)	0.07563(6)	3.72(1)
C1	0.6032(2)	0.5055(2)	0.1120(2)	3.83(5)
C2	0.7560(2)	0.6307(2)	0.2166(2)	5.33(6)
C3	0.7820(2)	0.6245(2)	0.3635(2)	5.08(6)
C4	0.6505(3)	0.6505(4)	0.4240(3)	9.4(1)
C5	0.9436(3)	0.7574(3)	0.4430(3)	9.3(1)
C6	0.7769(4)	0.4686(3)	0.3787(3)	11.4(1)
C11	0.2324(2)	0.3585(2)	0.1078(2)	3.91(5)
C12	0.0758(2)	0.3453(2)	0.0707(2)	5.86(6)
C13	-0.0549(2)	0.2262(3)	0.0898(3)	6.57(7)
C14	-0.0343(3)	0.1163(3)	0.1484(2)	5.92(7)
C15	0.1161(3)	0.1244(2)	0.1847(2)	5.57(6)
C16	0.2472(2)	0.2431(2)	0.1645(2)	4.48(5)
C21	0.4138(2)	0.7158(2)	0.1605(2)	3.93(5)
C22	0.3360(2)	0.7353(2)	0.2631(2)	5.06(6)
C23	0.3566(3)	0.8829(2)	0.3326(2)	5.90(6)
C24	0.4535(3)	1.0152(2)	0.3009(2)	5.95(7)
C25	0.5302(3)	1.0006(2)	0.1997(2)	5.85(7)
C26	0.5101(2)	0.8527(2)	0.1303(2)	4.83(6)
H11	0.586(2)	0.407(2)	0.128(2)	2.9(5)*
H21	0.768(2)	0.744(2)	0.215(2)	4.5(6)*
H22	0.851(2)	0.626(2)	0.188(2)	7.0(7)*
H41	0.668(3)	0.657(3)	0.530(3)	12.5(6)*
H42	0.700(3)	0.773(3)	0.443(3)	wie H41
H43	0.555(3)	0.548(3)	0.378(3)	wie H41
H51	0.963(2)	0.753(2)	0.529(2)	6.4(7)*
H52	0.948(3)	0.859(2)	0.432(3)	9.4(9)*
H53	1.017(3)	0.750(3)	0.396(3)	13(1)*
H61	0.802(2)	0.479(2)	0.468(2)	4.8(6)*
H62	0.892(3)	0.497(3)	0.324(3)	8.2(8)*
H63	0.675(3)	0.393(3)	0.341(3)	12(1)*
H121	0.062(2)	0.420(2)	0.031(2)	3.6(5)*
H131	-0.158(2)	0.223(2)	0.064(2)	5.7(6)*
H141	-0.130(2)	0.032(2)	0.167(2)	3.6(5)*
H151	0.126(2)	0.043(2)	0.215(2)	4.4(6)*
H161	0.350(2)	0.249(2)	0.185(2)	2.1(4)*
H221	0.269(2)	0.639(2)	0.285(2)	2.3(4)*
H231	0.301(2)	0.889(2)	0.407(2)	4.5(6)*
H241	0.480(2)	1.115(2)	0.359(2)	4.4(6)*
H251	0.609(2)	1.098(2)	0.180(2)	4.5(6)*
H261	0.561(2)	0.840(2)	0.053(2)	3.7(5)*

<sup>a</sup>  $B_{\text{eq}}$  ist definiert als  $(4/3)[a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab(\cos \gamma)\beta(1,2) + ac(\cos \beta)\beta(1,3) + bc(\cos \alpha)\beta(2,3)]$ . <sup>b</sup> \* Nur isotrop verfeinert.

zusammengestellt, die Atomkoordinaten enthält Tab. 2, kristallographische Daten sind (mit denen von **19**) in Tab. 3 aufgelistet.

Wie aus den Figuren 1 und 2 und den Strukturparametern ersichtlich ist, zeigt die Molekülstruktur von **E-6** ein Inversionszentrum, d.h. der Disilacyclobutanvierering ist planar. Diese Planarität ist röntgenstrukturanalytisch bei tiefen Temperaturen auch in den 1,3-Disilacyclobutanen  $R_2\text{SiCH}_2\text{SiR}_2\text{CH}_2$  ( $R = \text{H, F, Cl}$  [19])

Tabelle 3

Kristallographische Daten und Meßparameter für **19** und *E-6*

	<b>19</b>	<i>E-6</i>
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> Si	C <sub>36</sub> H <sub>44</sub> Si <sub>2</sub>
M, a.m.u.	346,6	532,9
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ : (I.T.-Nr.: 2)	$P\bar{1}$ : (I.T.-Nr.: 2)
Kristallformat, mm	0,30 × 0,35 × 0,40	0,38 × 0,51 × 0,26
Farbe und Habitus	farblose Prismen	farblose Rhomben
Meßtemperatur, K	296	296
<i>a</i> , pm	1019,8(5)	931,1(1)
<i>b</i> , pm	1032,3(4)	954,9(1)
<i>c</i> , pm	1048,7(6)	1035,6(1)
$\alpha$ , °	85,72(3)	100,92(1)
$\beta$ , °	67,56(4)	98,70(1)
$\gamma$ , °	84,10(3)	112,86(1)
<i>V</i> , pm <sup>3</sup> × 10 <sup>6</sup>	1014	807
<i>Z</i>	2	1
$d_{\text{calc}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1,135	1,097
Strahlenquelle	Mo-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	1,1	1,3
Scantyp	$\omega$ -scan	$\theta/2\theta$ -scan
Meßzeit, s	max. 90	max. 60
Scanbreite, °	(1,00 + 0,30 tan $\theta$ )	(1,00 + 0,25 tan $\theta$ )
$\theta_{\text{max}}$ , °; Oktanten	25; + <i>h</i> , + <i>k</i> , + <i>l</i>	65; + <i>h</i> , + <i>k</i> , + <i>l</i>
Untergrund	± 25% vor und nach jedem Reflex	
Korrekturen	LP	LP; Absorption; Extinktion
Gemessene Reflexe	3761	2917
unbeobachtete Reflexe: <i>I</i> < 0,01	236	183
unabhängige Reflexe	3324	2566
<i>R</i> <sub>(merge)</sub>	0,011	0,021
zur Rechnung benutzt (NO)	3324	2566
Parameter (N <sup>V</sup> )	322	259
Reflexe/Parameter	10,3	9,9
<i>R</i> <sup>a</sup>	0,065	0,050
<i>R</i> <sub>w</sub>	0,066	0,043
GOF: $\rho$	7,402; 0,00	3,282; 0,00
Gewichtungsschema: w	1/ $\sigma^2(F_o)$	1/ $\sigma^2(F_o)$
shift/err	< 0,001	< 0,001
max.; min., e <sub>s</sub> , Å <sup>-3</sup>	+ 0,44; - 0,31	+ 0,26; - 0,22

<sup>a</sup>  $R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ ;  $GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$ .

nachweisbar und wird im Kristall—wie auch an anderen 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen bei Raumtemperatur—immer dann beobachtet, wenn die Si-Atome gleiche oder vergleichbar große Reste R und R' tragen (RR'SiCH(CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)SiRR'CHCH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu; R = R' = Me; R = R' = <sup>t</sup>Bu oder Cl; R, R' = Me, R, R' = Cl [20]). Dabei beeinflusst der sterische Anspruch der Si-Substituenten sowie die  $\beta$ -C-ständige <sup>t</sup>Bu-Gruppe die Ringgeometrie offensichtlich nicht. Wird dagegen die Größe der beiden Si-ständigen Substituenten deutlich unterschiedlich wie z.B. im Z/Z-1,3-Bis(cyclopentadienyl-dicarbonylisen)-1,3-dimethyl-2,4-di-

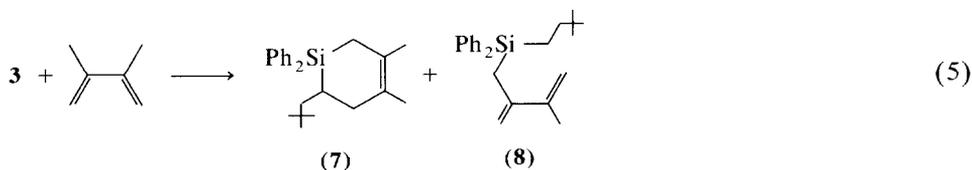
neopentyl-1,3-disilacyclobutan, resultiert eine Faltung des SiC-Vierringes (18.7°), die im Kristall nachgewiesen wird [12]. Diese tritt auch bei unterschiedlicher  $\alpha$ -C-Substitution im Ringgerüst wie z.B. im *cis*-2,4-Dichlor-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (17.8°) auf [21]. Dagegen zeigen Elektronenbeugungsuntersuchungen an 1,3-Disilacyclobutanen  $R_2SiCH_2SiR_2CH_2$  ( $R = Cl$  [22],  $R = H$  [23]) in Übereinstimmung mit ab initio Berechnungen [23], daß das SiC-Vierringgerüst in beiden Verbindungen in der Gasphase gewinkelt vorliegt ( $R = Cl$ : 14(3),  $R = H$ : 25(2)°). Die endocyclischen Winkel Si–C–Si und C–Si–C in *E-6* betragen 87.75(5) bzw. 92.25(5)°; da derjenige an den Si-Atomen größer ist als der an den C-Atomen resultiert—wie bei anderen 1,3-Disilacyclobutanen [12,20,21,24]—ein relativ kurzer transannularer Si–Si-Abstand (2.63(6) Å; zum Vergleich: C  $\cdots$  C 2.75(4) Å). Dieser ist vergleichbar mit dem des Grundkörpers dieser Verbindungsklasse ( $H_2SiCH_2SiH_2CH_2$ : 2.62 Å [19]) und liegt bereits in der Größenordnung von Si–Si-Bindungslängen in sterisch überladenen Di- und Trisilanen [25]. Diese im Kristall gefundenen strukturellen Auffälligkeiten werden für  $R_2SiCH_2SiR_2CH_2$  ( $R = Cl$  [22];  $R = H$  [23]) auch in der Gasphase nachgewiesen. Nach quantenmechanischen Berechnungen am 1,3-Disilacyclobutan [19] liegen zwischen den beiden Si-Atomen jedoch keine bindenden Wechselwirkungen vor. Die mittlere endocyclische Si–C-Bindungslänge in *E-6* ist mit 1.90(1) Å um 0.03 Å geringfügig länger als die mittleren exocyclischen Si–C-Bindungen Si–C11 bzw. Si–C21 mit 1.87(1) Å; die Interplanarwinkel der Phenylsubstituenten an den Si-Atomen betragen 66.7°.

### Cycloadditionsreaktionen des $Ph_2Si=CHCH_2^tBu$ (3)

Unsere Bemühungen, Silaethen **3** NMR- oder UV-spektroskopisch bei tiefen Temperaturen ( $-78^\circ C$ ) nachzuweisen, waren bisher erfolglos. Deshalb versuchten wir es in einer Reihe von Cycloadditionen mit organischen Dienen abzufangen. Darüberhinaus erschien uns—wie einleitend beschrieben—ein Vergleich des Additionsverhaltens von **3** mit seinem dichlorierten Analogon durchaus reizvoll.

#### Reaktionen von **3** mit 2,3-Dimethyl (DMB)- und 2-Methyl-1,3-butadien (MBD)

Zu einer äquimolaren Menge Vinylchlorsilan **1**/Li<sup>t</sup>Bu wird bei  $-78^\circ C$  ein dreifacher Überschuß DMB gegeben. Während langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur kommt es zur Ausfällung von LiCl und Orangefärbung der Lösung. Als Reaktionsprodukt (GC-Integration der Produktmischung: 80% Ausbeute) läßt sich das [4 + 2]-Cycloaddukt **7** als hochviskose, farblose Flüssigkeit in 25% Ausbeute (bezogen auf **1**) isolieren (Gl. 5) und der analytischen und spektroskopischen Charakterisierung zuführen. Dabei fällt auf, daß **7** durch eine zweite isomere Verbindung zu 18% verunreinigt ist, bei der es sich um das offenkettige En-Produkt **8** handelt. Eine Auftrennung von **7** und **8** blieb leider erfolglos, so daß diese Verbindungen nur im Gemisch auf der Grundlage spektroskopischer Vergleichsdaten [5] identifiziert werden konnten.



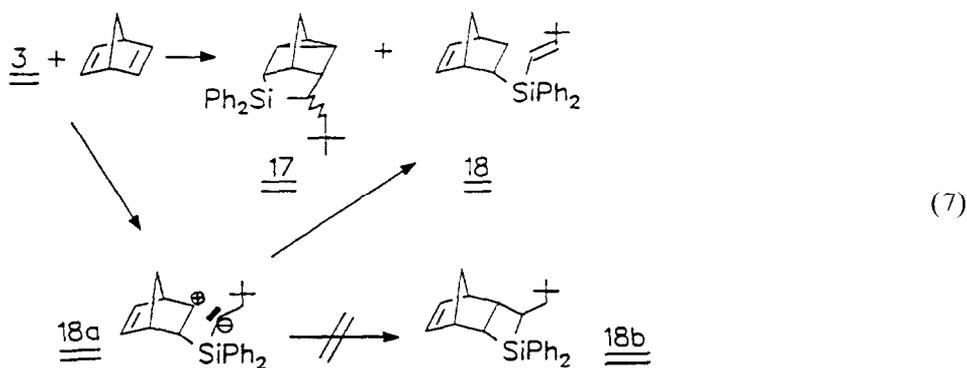


$\text{CH}_2^1\text{Bu}$  (**2**) unter Bildung von **5** nach Gl. 3 nahezu gleichberechtigt abläuft: Setzt man der Mischung aus **1**/ $\text{Li}^1\text{Bu}$ /MBD bei  $-78^\circ\text{C}$  überschüssiges  $\text{Me}_3\text{SiTf}$  zu, bildet sich **5** zu 25%, die Cycloaddukte **14** und **15** sowie **16** liegen in ca. 20%, Disilacyclobutan *E/Z*-**6** in 30% Anteil vor, während 12% des Eduktes **1** unumgesetzt bleiben.

#### Cycloadditionsreaktionen des $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^1\text{Bu}$ (**3**) mit Norbornadien (NBD)

NBD ist das klassische, nicht konjugierte Dien, das mit geeigneten Dienophilen wie z.B. Acryl- oder Methacrylderivaten über eine homo-Diels-Alder-Reaktion ( $\pi 2s + \pi 2s + \pi 2s$ -Cycloaddition) zu  $\delta$ -Cyclanderivaten führt [26]. Dagegen bilden sich in der Umsetzung mit Chlorcyanoacetylen die  $[2 + 2]$ -Produkte über ionische Zwischenstufen in Konkurrenz zu den  $[2 + 2 + 2]$ -Verbindungen [27]. Dies zeigt, daß die Bildung und Art eines Cycloadduktes mit NBD als empfindliche Sonde zur Beschreibung der Polarität des eingesetzten Dienophils zu werten ist.

Läßt man eine Mischung aus äquimolaren Mengen **1**/ $\text{Li}^1\text{Bu}$  mit einem dreifachen Überschuß NBD von  $-78^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmen, bildet sich eine gelbe Lösung unter  $\text{LiCl}$ -Eliminierung. Aus dieser läßt sich nach Trennung vom Li-Salz und erneuter Abkühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  das 1,3-Disilacyclobutan *E/Z*-**6** als Nebenprodukt der Reaktion auskristallisieren. Durch destillative Aufarbeitung wird in etwa 6% Ausbeute (bezogen auf **1**) eine farblose, hochviskose Fraktion bei ca.  $200^\circ\text{C}/10^{-2}$  mbar isoliert, die sich nach NMR und GC/MS-analytischen Untersuchungen aus drei Verbindungen im Isomerenverhältnis 17/69/14 zusammensetzt. Dabei kommt dem *endo/exo*-isomeren  $[2 + 2 + 2]$ -Produkt **17** mit 56% der größere Anteil zu, während es sich bei dem dritten Isomer um die offenkettige Verbindung **18** handelt (Gl. 7). Diese ist kein stabiles Folgeprodukt einer primär erfolgenden  $[2 + 2]$ -Cycloaddition von **3** an NBD, da sich solche Silacyclobutanderivate **18b** nach vergleichenden Untersuchungen als thermisch stabil erweisen [18]. Dagegen wird die Bildung von **18** durch den Ablauf einer En-Reaktion verständlich, in der **3** als En mit NBD als Enophil mehrstufig über **18a** reagiert. Vergleichbare Reaktionsabläufe werden besonders für das stark elektrophile Dichlorneopentylsiläthen diskutiert [18]. In Übereinstimmung zum Cycloadditionsverhalten des  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^1\text{Bu}$  [18] wird die Entstehung von  $[2 + 2]$ -Addukten nicht beobachtet; so überrascht es auch nicht, daß **3** mit Quadri-cyclan keine  $[2 + 2 + 2]$ -Addukte bildet. In diesem Fall wird *E/Z*-**6** (53/47) als alleiniges Reaktionsprodukt in *n*-Pentan als Lösungsmittel nachgewiesen.

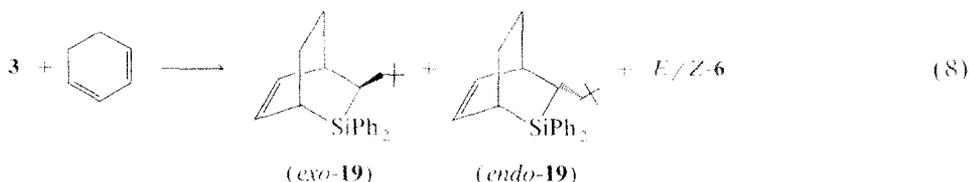


Die Verbindungen **17** und **18** lassen sich anhand eines Spektrenvergleichs mit entsprechenden Derivaten des Dichlorneopentylsiläthens und besonders mit dessen diphenylsubstituierten Cycloaddukten zweifelsfrei identifizieren [18]; dabei ist für **17** die charakteristische Hochfeldlage der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen des Cyclopropanrestes, für **18** die  $^{13}\text{C}$ -Tieffeldlage der  $-\text{C}=\text{C}^{\text{H}}\text{Bu}$ -Gruppe strukturbeweisend.

Es fällt auf, daß die Cycloadditionsverbindungen in der Reaktion nach Gl. 7 insgesamt nur in schlechter Ausbeute zugänglich werden. Als Destillationsrückstände verbleiben hochpolymere Verbindungen, deren Entstehung vermutlich auf Kopplungsreaktionen von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Li})\text{CH}_2^{\text{t}}\text{Bu}$  (**2**) mit weiterem Chlorsilan **1** zurückzuführen ist. Die Produkte werden nicht näher charakterisiert und belegen die vergleichsweise hohe Stabilität des  $\alpha$ -Lithioadduktes **2**; daß diese Polymerenbildung nicht durch die hohen Destillationstemperaturen und die thermische Zersetzung bereits gebildeter Cycloaddukte herbeigeführt wird, zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Produktmischung vor der Aufarbeitung, in dem mehr als 20 (!) Resonanzsignale registriert werden.

#### Cycloadditionsreaktionen von **3** mit Cyclohexa-1,3-dien

Cyclohexadien hat sich nach Literaturbefunden besonders als [4 + 2]-Fängerreagenz für Heterodienophile wie P=C- [29], N=O- [30], C=O- [31] und C=S-Bindungssysteme [32] bewährt; lediglich  $^{\text{t}}\text{Bu}_2\text{Si}=\text{Si}^{\text{t}}\text{Bu}_2$  wird als [2 + 2]-Addukt abgefangen [33]. Deshalb überrascht es nicht, daß die Reaktion zwischen **3** und diesem Dien in glatter Reaktion ausschließlich zu den *endo/exo*-isomeren Diels-Alder-Addukten **19** im isomeren Verhältnis von 30/70 und einer Ausbeute von insgesamt 15% führt (Gl. 8). Daneben bildet sich noch Disilacyclobutan *E/Z*-**6**.



Bei der Destillation der Produktmischung sublimiert **19** als Stereoisomerenpaar; ein geeigneter Einkristall ist strukturanalytisch untersucht worden. Darüberhinaus wurden die Cycloaddukte *endo/exo*-**19** NMR-spektroskopisch identifiziert; dabei erfolgte die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale in Anlehnung an 2D-shift-korrelierte (H,H und C,H-COSY) NMR-Untersuchungen am [4 + 2]-Isomerenpaar des Dichlorneopentylsiläthens mit dem gleichen Dien [28,34].

Es überrascht nicht, daß bei der Reaktion nach Gl. 8.

- (a) ausschließlich die Sechsringbicyclen gebildet werden. Wie vergleichende Kraftfeldberechnungen zur "sterischen Stabilität" der Diels-Alder und isomeren [2 + 2]-Addukte zeigen, verfügen die [4 + 2]-Derivate gegenüber den Silacyclobutanen über eine deutlich höhere Stabilität [35];
- (b) das thermodynamisch ungünstige *exo*-**19** (d.h. *exo*-Stellung der Neopentyl-Gruppe zur  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Brücke im bicyclischen System) bevorzugt gebildet wird. Wie die Strukturuntersuchungen an **19** und an 3-(2',2'-Dimethylpropyl)-2-sila-[5,6]benzobicyclo[2.2.2]-octa-5,7-dien [34] belegen, hat die bevorzugte *endo*-Stellung der  $\text{CH}_2^{\text{t}}\text{Bu}$ -Gruppe in letzterem offensichtlich sterische Gründe;

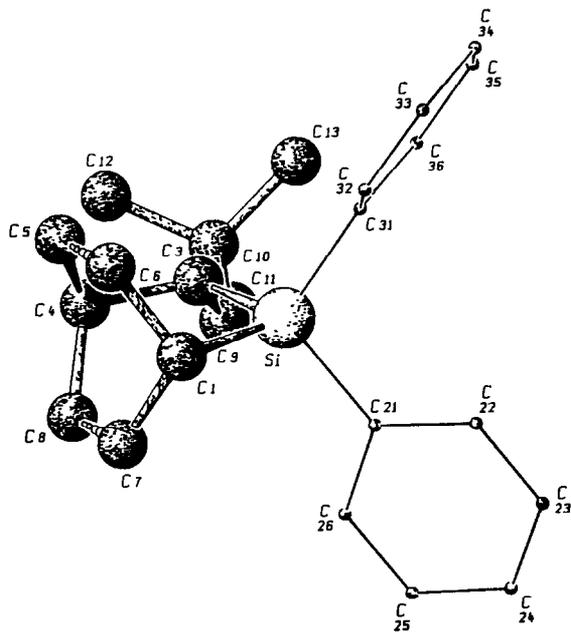


Fig. 3. Molekülstruktur von **19** im Kristall (SCHAKAL, ohne Wasserstoffatome).

derart werden räumliche Wechselwirkungen der  $C_2H_4$ -Brücke mit dem Neopentylrest, die zu einer zusätzlichen Verzerrung des Ringgerüsts führen würden, weitgehend abgeschwächt.

Molekülstruktur von *{endo / exo-[2,2-Diphenyl-3-(2',2'-dimethylpropyl)-2-silabicyclo[2.2.2]oct-5-en]}* (**19**). In Fig. 3 ist die Molekülstruktur von *endo/exo-19*

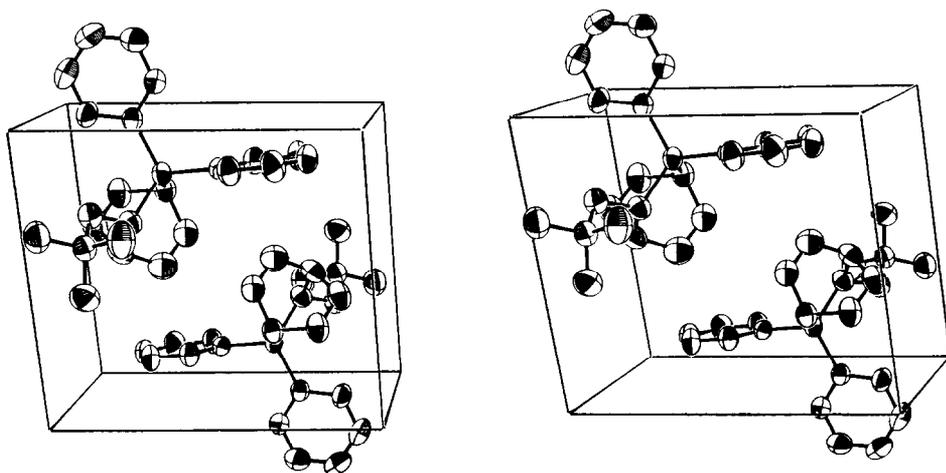


Fig. 4. Stereodarstellung der Elementarzelle von **19** (ORTEP, ohne Wasserstoffatome). Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) (in Klammern die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale)

Si–C1	189,9(1)	C1–Si–C3	99,5(1)
Si–C3	189,0(1)	C1–Si–C21	111,9(1)
Si–C21	187,8(1)	C1–Si–C31	109,3(1)
Si–C31	187,6(1)	C3–Si–C21	114,4(1)
C1–C6	150,7(2)	C3–Si–C31	113,4(1)
C1–C7	152,2(1)	C21–Si–C31	108,1(1)
C3–C4	156,7(1)	Si–C1–C6	106,0(1)
C3–C9	153,2(2)	Si–C1–C7	106,2(1)
C4–C5	151,2(3)	C6–C1–C7	108,9(1)
C4–C8	154,0(2)	Si–C3–C4	106,2(1)
C5–C6	140,1(2)	Si–C3–C9	119,3(1)
C7–C8	143,3(2)	C4–C3–C9	114,1(1)
C9–C10	154,8(2)	C3–C4–C5	108,7(1)
C10–C11	154,5(2)	C3–C4–C8	111,4(1)
C10–C12	153,6(2)	C5–C4–C8	108,8(1)
C10–C13	152,3(2)	C4–C5–C6	114,7(1)
		C1–C6–C5	114,8(1)
		C1–C7–C8	113,1(1)
		C4–C8–C7	114,4(1)
		C3–C9–C10	117,5(1)
		C9–C10–C11	106,5(1)
		C9–C10–C12	111,9(1)
		C9–C10–C13	111,4(1)

Der Interplanarwinkel zwischen den Phenylsubstituenten beträgt 85,0(1)°

im Kristall, in Fig. 4 das Stereobild der Elementarzelle abgebildet. Wichtige Bindungsabstände und -winkel enthält Tab. 4, die Atomkoordinaten sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die kristallographischen Daten sind (mit denen von *E-6*) in Tab. 3 aufgelistet.

Die Röntgenbeugungsanalyse bestätigt das Vorliegen der Diels–Alder-Addukte von Silaethen **3** mit Cyclohexa-1,3-dien. Eine Fehlordnung der C–C-Brücken des Bicyclo[2.2.2]octen-Gerüsts belegt das gleichzeitige Vorliegen sowohl des *endo*- als auch des *exo*-Isomeren. In Übereinstimmung mit GC- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt die Differenz der Bindungslängen C(5)–C(6) (1,403 Å) und C(7)–C(8) (1,433 Å) den größeren Anteil des *exo*-Isomeren (*endo/exo* ~ 30/70). Dieser Befund steht nicht im Einklang mit den Isomerenanteilen der [4 + 2]-Cycloaddukte zwischen Cl<sub>2</sub>Si=CHCH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu und dem gleichen Dien [28]. Der Winkel C(1)–Si–C(3) beträgt 99,45° und ist damit geringfügig (0,84°) kleiner als der entsprechende Winkel im 2-Sila-[5,6]benzobicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien [34]; er ist um 6,6° größer als der Winkel C(1)–Si–C(3) in *E-6* und um 8,7° kleiner als der Außenwinkel C(21)–Si–C(31), der mit 108,13° nahezu ideal tetraedrisch ist. Erwartungsgemäß sind die endocyclischen Si–C-Bindungen leicht gedehnt; der Abstand C(3)–C(4) ist—ebenso wie beim 2-Silabicyclo[2.2.2]octadien [34]—mit 1,57(1) Å deutlich länger als der Durchschnittswert der übrigen C–C-Einfachbindungen (1,52(1) Å). In Analogie zu *E-6* sind die beiden Phenylsubstituenten am Si-Atom nahezu senkrecht zueinander angeordnet.

Tabelle 5

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}^{a,b}$
Si	0.24378(7)	0.38674(7)	0.16353(7)	3.62(2)
C1	0.3912(3)	0.3703(3)	0.2338(3)	4.55(7)
C3	0.1031(3)	0.3002(3)	0.3090(3)	4.35(6)
C4	0.1732(3)	0.2488(3)	0.4146(3)	5.19(7)
C5	0.2121(3)	0.3643(3)	0.4697(3)	6.33(8)
C6	0.3272(3)	0.4275(3)	0.3747(3)	5.46(7)
C7	0.4268(3)	0.2247(3)	0.2502(3)	5.63(7)
C8	0.3091(3)	0.1590(3)	0.3458(3)	5.93(8)
C9	0.0229(3)	0.1991(3)	0.2745(3)	5.15(7)
C10	-0.1395(3)	0.2002(3)	0.3572(3)	4.46(7)
C11	-0.1891(3)	0.0799(3)	0.3143(3)	6.50(9)
C12	-0.1758(3)	0.1896(3)	0.5136(3)	6.42(9)
C13	-0.2180(3)	0.3211(3)	0.3192(4)	7.2(1)
C21	0.3014(2)	0.3102(2)	-0.0084(2)	3.74(6)
C22	0.3233(2)	0.3852(2)	-0.1291(3)	4.10(6)
C23	0.3706(3)	0.3314(3)	-0.2568(3)	5.45(8)
C24	0.3974(3)	0.1988(3)	-0.2680(3)	6.02(8)
C25	0.3762(3)	0.1213(3)	-0.1510(3)	6.07(8)
C26	0.3280(3)	0.1743(3)	-0.0229(3)	4.93(7)
C31	0.1914(2)	0.5640(2)	0.1409(2)	3.67(6)
C32	0.2832(3)	0.6582(3)	0.1269(3)	4.62(7)
C33	0.2471(3)	0.7906(3)	0.1076(3)	5.49(8)
C34	0.1163(3)	0.8285(3)	0.1040(3)	5.57(8)
C35	0.0234(3)	0.7387(3)	0.1167(3)	5.76(8)
C36	0.0592(3)	0.6072(3)	0.1349(3)	4.99(7)
H11	0.478(2)	0.410(2)	0.173(2)	2.0(5)*
H31	-0.001(2)	0.347(2)	0.362(2)	3.1(6)*
H41	0.105(2)	0.204(2)	0.489(2)	2.4(6)*
H51	0.162	0.392	0.561	8 <sup>c</sup>
H52	0.235	0.335	0.547	wie H51
H53	0.131	0.426	0.498	wie H51
H61	0.362	0.501	0.397	7 <sup>c</sup>
H62	0.295	0.516	0.364	wie H61
H63	0.399	0.424	0.411	wie H61
H71	0.518	0.182	0.202	wie H61
H72	0.503	0.213	0.282	wie H61
H73	0.456	0.187	0.163	wie H61
H81	0.314	0.068	0.365	wie H51
H82	0.287	0.095	0.298	wie H51
H83	0.337	0.117	0.416	wie H51
H91	0.041(3)	0.207(3)	0.165(3)	4.6(7)*
H92	0.074(3)	0.102(3)	0.291(4)	8(1)*
H111	-0.133(3)	0.002(3)	0.349(3)	6.4(9)*
H112	-0.143(3)	0.098(3)	0.197(3)	6.4(9)*
H113	-0.299(4)	0.083(3)	0.371(4)	9(1)*
H121	-0.141(2)	0.269(2)	0.544(2)	3.6(7)*
H122	-0.282(3)	0.188(3)	0.556(3)	6.4(9)*
H123	-0.103(4)	0.088(4)	0.544(4)	10(1)*
H131	-0.321(2)	0.302(2)	0.392(2)	2.8(6)*
H132	-0.164(4)	0.335(4)	0.185(4)	12(1)*
H133	-0.181(3)	0.402(3)	0.337(3)	5.7(8)*

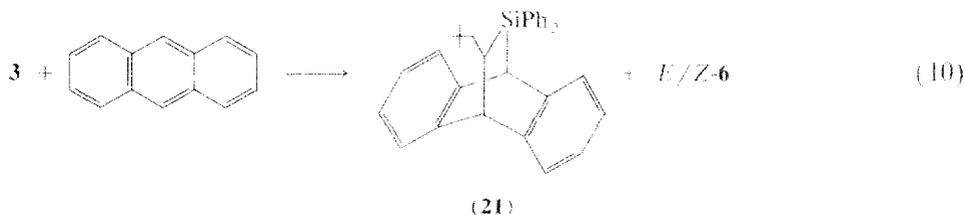
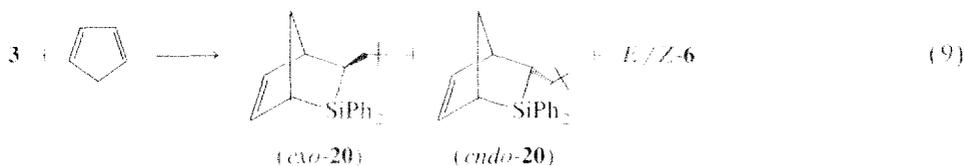
Tabelle 5 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}^{a,b}$
H221	0,304(2)	0,468(2)	-0,122(2)	1,2(5)*
H231	0,393(3)	0,389(3)	-0,334(3)	4,1(7)*
H241	0,435(2)	0,171(2)	-0,361(3)	5,5(6)*
H251	0,384(3)	0,036(3)	-0,160(3)	5,4(8)*
H261	0,314(2)	0,119(2)	0,063(2)	2,2(5)*
H321	0,368(2)	0,629(2)	0,130(2)	2,5(6)*
H331	0,312(2)	0,851(2)	0,105(2)	2,3(6)*
H341	0,105(3)	0,916(3)	0,090(3)	4,1(7)*
H351	-0,070(3)	0,763(3)	0,120(3)	4,9(8)*
H361	-0,010(2)	0,546(2)	0,152(2)	2,2(5)*

<sup>a</sup>  $B_{\text{eq}}$  ist definiert als  $(4/3)[a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab\cos\gamma\beta(1,2) + ac\cos\beta\beta(1,3) + bc\cos\alpha\beta(2,3)]$ . <sup>b</sup> \* Nur isotrop verfeinert. <sup>c</sup> Der Auslenkungsparameter berechnet sich nach  $B(H) = 1,3B_{\text{eq}}(C)$ .

### Cycloadditionsreaktionen von **3** mit Anthracen und Cyclopentadien

Dichlor- [11], Vinyl-chlor- [13] und Dimethylneopentylsilaethen [4] lassen sich mit Anthracen und Cyclopentadien in Form der [4 + 2]-Cycloaddukte abfangen. Die generelle Verwendbarkeit der Kombination Diorganovinylchlorsilan /  $\text{Li}^t\text{Bu}$  / Dien zum Aufbau von Sila-Heterocyclen zeigt sich nun auch besonders in der Synthese der beiden [4 + 2]-Verbindungen **20** und **21** [36] nach Gln. 9 und 10, ausgehend von Dienophil **3**.



Zur Darstellung von *exo/endo-20* und **21** werden die Bedingungen den Problemstellungen angepaßt:

- (a) Die Mischung aus **1**/ $\text{Li}^t\text{Bu}$  mit dreifachem Überschuß monomeren  $\text{C}_5\text{H}_6$  wird unter Rühren langsam von  $-78^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei kommt es oberhalb  $-10^\circ\text{C}$  in Konkurrenz zur  $\text{LiCl}$ -Eliminierung zur Ausfällung von  $\text{LiCp}$ , so daß der Mischung dadurch eine beachtliche Menge des  $\text{Li}^t\text{Bu}$  als Reaktionspartner für **1** entzogen wird. Deshalb lassen sich bei der Aufarbeitung der Produktmischung erwartungsgemäß erhebliche Mengen an Edukt **1** ( $\sim 40\%$ ) zurückgewinnen. In Übereinstimmung mit der GC/MS-analytischen Untersuchung der Reaktionslösung werden aus dem Rückstand neben *E/Z-6* (15%, 86/14) und  $\text{Ph}_2\text{SiCpCH}=\text{CH}_2$  (3%) die *exo/endo*-isomeren [4 + 2]-Cycloaddukte **20** in etwa 20% Ausbeute isoliert; dabei kristallisiert die

durch Destillation bei  $120^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mbar erhaltene flüssige Fraktion in der Vorlage teilweise aus. Der kristalline Anteil wird in  $\text{CDCl}_3$  gelöst und durch 2D-shift-korrelierte H,H-ROESY Messung als das *exo*-Addukt **20** identifiziert. Leider erwiesen sich im HV sublimierte, sowie aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  umgefällte Kristalle als verzwillingt, die Kristallisation aus unpolaren Lösungsmitteln führte zu feinkristallinem Material; deshalb konnte *exo*-**20** bisher noch keiner Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden. *Endo*-**20** verbleibt dagegen als hochviskose Flüssigkeit. Das *exo/endo*-Verhältnis beträgt 59/41 und steht damit in guter Übereinstimmung mit Literaturergebnissen für die dichlorierten bzw. dimethylierten Derivate (60/40) [11,4].

- (b) Wegen der geringen Löslichkeit von Anthracen in n-Pentan wird dieses mit **1** in Toluol vorgelegt und auf  $60^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Dazu wird die zu **1** äquimolare Menge  $\text{Li}^t\text{Bu}$  getropft. Dabei verfärbt sich die Lösung unter  $\text{LiCl}$ -Abspaltung kurzzeitig rotbraun, nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur bleibt sie orange. Die GC-analytische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt eine zunächst überraschende Produktzusammensetzung an: Anthracen ist zu 20%, *E/Z*-**6** zu 18% und **21** zu 12% vorhanden. Zusätzlich erscheint ein sehr intensiver Peak (44%), der sich einer GC/MS-analytischen Charakterisierung leider entzieht. Nach ca. 10 Tagen ist dieser Substanzpeak verschwunden, dafür sind die Anteile an *E/Z*-**6** und **21** deutlich angestiegen. Während dieses Vorganges wird keine  $\text{LiCl}$ -Eliminierung beobachtet. Da auch NMR-spektroskopische Untersuchungen an der Mischung erfolglos blieben, können wir über die Identität dieser Zwischenverbindung keine Aussage machen. Ähnliche Beobachtungen wurden schon bei der Untersuchung des  $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2^t\text{Bu}$  gemacht [10], die Identifizierung dieser Spezies bleiben Gegenstand weiterer Arbeiten. Nach Absublimation von überschüssigem Anthracen lassen sich aus der Reaktion nach Gl. 10 *E/Z*-**6** (48%, 65/35) und das Diels-Alder-Produkt **21** in 38%iger Ausbeute im Gemisch kristallin isolieren. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung von **21** erfolgte in Anlehnung an die Datensätze ähnlich gebauter Derivate [11,4].

### Diskussion der Ergebnisse und ergänzende Untersuchungen zur Reaktivität von Phenylvinylsilanen gegenüber $\text{Li}^t\text{Bu}$

Diphenylvinylchlorsilan (**1**) verfügt über drei reaktive Zentren abnehmender Reaktivität gegenüber  $\text{Li}^t\text{Bu}$ : die Si-Vinyl-, die Si-Cl- und die Si-Phenylgruppen.

Primärschritt der Reaktion zwischen **1** und  $\text{Li}^t\text{Bu}$  ist die Addition des Li-organischen Reagenzes an die Vinylgruppe unter Bildung von  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Li})\text{CH}_2^t\text{Bu}$  (**2**). Die Phenylreste als -I-Substituenten sind in der Lage, das Lithioaddukt durch Verlagerung der Elektronendichte zum Silicium zu stabilisieren; in die Delokalisation der Anionenladung kann der Phenylrest zusätzlich mit einbezogen werden. Als Konsequenz verläuft die 1,2-LiCl-Eliminierung zum Silaethen **3** nur eingeschränkt, angezeigt durch die mäßigen Ausbeuten an Cycloadditionsprodukten beim Abfangen von **3** mit Dienen. Die bevorzugte Reaktionsrichtung ist die Weiterreaktion als Lithiumorganyl durch Kopplung mit weiterem **1** zu polymeren Verbindungen oder die Cyclisierung zu Disilacyclobutan **6** unter intermolekularer  $\text{LiCl}$ -Abspaltung. Aus den gleichen Gründen führt die Reaktion von

[Cp(CO)<sub>2</sub>Fe]PhSi(Cl)CH=CH<sub>2</sub> mit Li<sup>t</sup>Bu nicht zum entsprechenden Neopentylsilaethen sondern zu oligomeren Verbindungen des Typs H<sub>2</sub>C=CH(SiPh[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]CHCH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>n</sub>, SiPh[Fe(CO)<sub>2</sub>Cp]Cl [12]. Als weiterer Beweis für das Auftreten lithierter Verbindungen bei der Durchführung der Cycloadditionsreaktionen zwischen **1**/Li<sup>t</sup>Bu und Dienen ist die charakteristische Verfärbung der Reaktionslösungen nach orange bis rotbraun zu werten. Diese Beobachtung wurde bereits bei der Reaktion methyl- und trimethylsilylsubstituierter Vinylsilane mit Li<sup>t</sup>Bu gemacht [37].

Zur weiteren Klärung dieser Befunde wurden vergleichende Reaktionen an organosubstituierten Phenylvinylsilanen mit Li<sup>t</sup>Bu durchgeführt.

(a) Aus der Umsetzung von Dimethylphenylvinylsilan mit Li<sup>t</sup>Bu lassen sich aus einem gelb-orangen, öligen, Li-haltigen Reaktionsrückstand neben hochmolekularen Kopplungsverbindungen Me<sub>2</sub>Si(Ph)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu (**22**) und Me<sub>2</sub>Si(Ph)CH=CH<sup>t</sup>Bu (**23**) als Hauptprodukte isolieren; in geringen Mengen werden zusätzlich Ph<sub>2</sub>Si(Me)CH=CH<sup>t</sup>Bu neben Ph<sub>2</sub>Si(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu GC/MS-analytisch nachgewiesen.

(b) Mit zunehmender Anzahl von Phenylgruppen am Si erleichtert sich der Einbau von Li<sup>t</sup>Bu: Ph<sub>3</sub>Si(Me)CH=CH<sub>2</sub> reagiert mit dem Li-Organyl zu einem intensiv dunkelrot gefärbten Öl, aus dem sich durch Destillation im HV folgende Produkte in einer Reihe abnehmender Anteile gewinnen lassen: Ph<sub>2</sub>Si(Me)CH=CH<sup>t</sup>Bu > Ph<sub>3</sub>SiCH=CH<sup>t</sup>Bu > Biphenyl > Ph<sub>3</sub>Si(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu >> Ph<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu.

Entsprechend lassen sich aus einer Reaktion mit Ph<sub>3</sub>SiCH=CH<sub>2</sub> in einem roten faserigen Reaktionsrückstand Ph<sub>3</sub>SiCH=CH<sup>t</sup>Bu neben Ph<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu nachweisen. Diese Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [37], daß die Addition von Li<sup>t</sup>Bu an Phenylvinylsilane auch in Abwesenheit eines Chlor-Substituenten am Si erfolgt; bei Anwesenheit des Halogens lassen sich die unter (a) und (b) beschriebenen Reaktionsfolgen—z.B. die 2,3-LiH-Eliminierung aus **2** unter Bildung von Ph<sub>2</sub>Si(Cl)CH=CH<sup>t</sup>Bu—nicht beobachten.

Grundsätzlich ist auch der Si-gebundene Phenylrest in der Lage, mit Li<sup>t</sup>Bu Reaktionen einzugehen. Dies wird durch folgende Experimente bewiesen: Die Umsetzung äquimolarer Mengen Diphenylsilan mit Li<sup>t</sup>Bu führt schon bei Temperaturen zwischen -78 und 0°C zur Bildung von Ph<sub>2</sub>Si(H)<sup>t</sup>Bu (**24**) in etwa 50% Ausbeute; mit zunehmendem Li<sup>t</sup>Bu-Überschuß bildet sich **24** nahezu quantitativ. Wählt man dagegen das stöchiometrische Verhältnis Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>/Li<sup>t</sup>Bu von 1/2 und verschärft die Reaktionsbedingungen, läßt sich aus der roten Reaktionslösung neben geringen Mengen **24** das Ph-Substitutionsprodukt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)Si(H)<sup>t</sup>Bu (**25**) als Hauptprodukt isolieren; darüberhinaus bildet sich (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Si(H)<sup>t</sup>Bu in ca. 10% Ausbeute. Der Zusatz von Me<sub>3</sub>SiCl zur Li-haltigen Reaktionslösung (in n-Pentan) führt bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen, dagegen bei 50°C spontan zur Ausfällung von LiCl (neben LiH) und zur Entstehung von **24** und **25** neben C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>3</sub>)Si(H)<sup>t</sup>Bu.

Aus einem Vergleich der Reaktionsbedingungen und der gebildeten Produkte wird deutlich, daß bei der Umsetzung von Vinylchloresilan **1** mit Li<sup>t</sup>Bu die Substitutionsreaktion SiCl → Si<sup>t</sup>Bu ebensowenig eine Rolle spielt wie die 2,3-LiH-Eliminierung aus **2** oder die Metallierung des Phenylrestes. Alleiniger Reaktionsweg ist die Li<sup>t</sup>Bu-Addition an die Si-Vinylgruppe (zu **2**); daran schließen sich intramolekulare 1,2-LiCl-Eliminierung (zu **3**) oder intermolekulare Kopp-

lungsreaktionen unter Bildung dimerer und oligo- oder polymerer Folgeprodukte an.

## **Experimenteller Teil und spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte**

### *Allgemeine Untersuchungsmethoden*

Alle Umsetzungen wurden wegen der Hydrolyse- und/oder Sauerstoffempfindlichkeit der Chlorsilane und der lithiumorganischen Verbindungen in trockenen Lösungsmitteln und unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre durchgeführt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen neuen Verbindungen wurden GC- bzw. GC/MS- und verbrennungsanalytisch sowie durch die Aufnahme von Massen- und NMR( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ )-Spektren identifiziert und z.T. durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Zu NMR-Untersuchungen wurden die Proben wahlweise in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel und internen Standard vermessen. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzsignale erfolgte unter Nutzung des DEPT-Meßverfahrens ( $^1\text{H}$ -entkoppelt). Zur Eichung der  $^{29}\text{Si}$ -Signale wurde TMS als Standard verwendet. Für die Auftrennung und spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte standen Geräte zur Verfügung, die in einer früheren Arbeit detailliert beschrieben wurden [14].

### *Ausgangsverbindungen*

$\text{Li}^t\text{Bu}$ , (1,7 M Lösung in n-Pentan) und Vinyltrichlorsilan sind im Handel erhältlich. Chlordiphenylvinylsilan, Dimethylphenylvinylsilan, Methyl-diphenylvinylsilan und Triphenylvinylsilan wurden durch Umsetzungen der entsprechenden Chlorvinylsilane mit Phenylgrignardreagenz dargestellt.

### *Darstellung der Cycloadditionsverbindungen des Diphenylneopentylsilaethens (3)*

Sowohl der Versuchsaufbau als auch die Durchführung der Experimente zur Synthese der Cycloadditionsverbindungen von **3** sind sehr ähnlich. Deshalb wird die Arbeitsvorschrift in allgemeiner Form wiedergegeben. Detaillierte Angaben über eingesetzte Mengen an Reaktionspartnern und Lösungsmitteln, Reaktionstemperaturen, die Ausbeuten an Reaktionsprodukten sowie deren Siedepunkte sind Tab. 6 zu entnehmen. Dabei werden die durch Integration der Substanzpeaks im Gaschromatogramm ermittelten Ausbeuten (%) denen der isolierten Produkte gegenübergestellt. Im allgemeinen führen die hohen Destillationstemperaturen zur Isolierung der Produkte zu deutlichen Ausbeuteverlusten durch thermische Zersetzung; in der Reaktionslösung bereits vorliegende polymere Verbindungen werden GC/MS-analytisch nicht erfaßt. Dies begründet die z.T. drastischen Unterschiede in der Ausbeuteangabe.

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer und Rückflußkühler, werden Chlorvinylsilan **1** und das Dien zusammengegeben und die Reaktionstemperatur eingestellt. Dann wird die äquimolare Menge  $\text{Li}^t\text{Bu}$ -Lösung zugetropft und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch weitere 12 h gerührt; anschließend werden Salz und Lösung über eine Schutzgasfritte voneinander getrennt. Nach der GC/MS-analytischen Untersuchung der Lösung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der zumeist hochviskose Destillationsrückstand wird im Falle flüssiger Pro-

Tabelle 6

Umsetzungen der Kombination Chlordiphenylsilylan (1)/Li<sup>t</sup>Bu mit Dienen

Vinylehlorosilan (g./mmol)	Dien (g./mmol)	Lösungsmittel (ml)	T (°C)	Li <sup>t</sup> Bu (mmol)	Produktverteilung (%) <sup>a</sup>	Produkte (g./mmol/%) <sup>b</sup>	Kp. (°C./mbar)	Eigenschaften
4.88/20.0	...	Toluol 50	110	20.0	<b>6</b> (E/Z = 50/50)	<b>6</b> : 9.7/18.2/91.2 E- <b>6</b> : 4.0/7.5/37.6	-	kristalliner Feststoff
12.2/50	2,3-Dimethyl- butadien 16.4/200.0	Pentan 700	-78	50.0	<b>7</b> (81); <b>8</b> (19)	<b>7</b> : 3.1/12.5/25	170/10 <sup>-2</sup>	viskose Flüssigkeit
12.2/50	2-Methyl- butadien 13.6/200.0	Pentan 700	-78	50.0	<b>14</b> (65); <b>15</b> , <b>16</b> (35)	<b>14</b> , <b>15</b> , <b>16</b> : 2.9/8.7/17	120/10 <sup>-2</sup>	viskose Flüssigkeit
12.2/50.0	Norbornadien 46.0/500.0	Pentan 700	-78	50.0	<b>17</b> (exo/endo = 46/10) <b>18</b> (11); <b>6</b> (E/Z = 19/13)	<b>17</b> , <b>18</b> : 1.0/2.8/5.6	200/10 <sup>-2</sup>	viskose Flüssigkeit; kristalliner Feststoff <sup>d</sup>
4.88/20.0	1,3-Cyclohexa- dien 8.0/100.0	Pentan 700	-78	20.0	<b>19</b> (exo/endo = 21/8) <b>6</b> (E/Z = 29/29)	<b>19</b> : 1.1/2.89/14.5	145/10 <sup>-2</sup>	kristalliner Feststoff
36.6/150.0	Cyclopentadien 35.0/500.0	Pentan 700	-78	150.0	<b>1</b> (82) <b>20</b> (exo/endo = 8/5)	4.98/15.0/10.0	-	kristalliner Feststoff
12.2/50.0	Anthracen 44.5/250	Toluol 500	60	50.0	<b>21</b> (38); E- <b>6</b> (24) Z- <b>6</b> (24) Anthracen (6)	<b>21</b> , <b>6</b> : 9.8/-/-	-	kristalliner Feststoff

<sup>a</sup> Durch Integration der GC-Signale der nicht aufgearbeiteten Reaktionslösung bestimmt. <sup>b</sup> Anteile der isolierten Produkte nach Aufarbeitung. <sup>c</sup> Verhältnis der isolierten Produkte entspricht dem unter <sup>a</sup> aufgeführten. <sup>d</sup> Kristallisation über mehrere Wochen aus C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>e</sup> Sublimation als kristalliner Feststoff.

Tabelle 7

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten (δ in ppm) einiger Reaktionsprodukte

<b>4</b>	3.2 (s, 3H); 6.9–7.3 (m, 9H); 7.7–7.8 (m, 4H)
<i>E</i> - <b>6</b>	0.8 (s, 9H); 0.8–1.8 (m, 4H); 2.0 (m, 2H); 7.1–7.3 (m, 6H); 7.7–7.9 (m, 4H)
<i>Z</i> - <b>6</b>	0.79 (s)
<b>7</b>	0.8 (s(br), 12H); 1.6 (s(br), 4H); 1.7 (s(br), 4H); 7.1 (m, 4H); 7.6 (m, 6H)
<b>9</b>	0.97, 0.93 (s, je 9H, Si <sup>t</sup> Bu); 1.09 (s, 9H, C <sup>1</sup> Bu); 1.15–1.50 (m, 3H, CHCH <sub>2</sub> ); 1.64, 1.72 (je s(br), 6H); 1.53–2.31 (m, 4H, CH <sub>2</sub> )
<i>exo</i> - <b>17</b>	0.8 (s, 9H); 0.8–1.25 (m, 4H); 1.3–1.75 (m, 2H); 1.8 (s(br), 1H); 2.3 (s(br), 1H); 7.1–7.25 (m, 6H); 7.4–7.8 (m, 4H)
<b>18</b>	AB-Teil: 6.0; 6.3 ( <sup>3</sup> J 19.0 Hz)
<i>exo</i> - <b>19</b>	0.92 (s); <i>endo</i> - <b>19</b> : 0.93 (s); Integralverhältnis 38/62
<i>exo</i> - <b>20</b>	0.58 (s, 9H, <sup>1</sup> Bu); 0.75 (dd, 1H, <sup>2</sup> J 14.12, <sup>3</sup> J 6.06 Hz, SiCHCH <sub>2</sub> <sup>1</sup> Bu); 1.05 (m, 1H, <sup>3</sup> J 1.58 Hz, SiCHCH <sub>2</sub> <sup>1</sup> Bu); 1.33 (dd, 1H, <sup>2</sup> J 14.08, <sup>3</sup> J 4.34 Hz, SiCHCH <sub>2</sub> <sup>1</sup> Bu); 1.74–1.78 (m, 2H, CHCH <sub>2</sub> CH); 2.21 (m(tr), 1H, <sup>3</sup> J 3.15 Hz, CHCH=CHCHSi); 2.50 (m, 1H, SiCHCH=CHCH); 5.50 (dd, 1H, <sup>3</sup> J 3.33, <sup>2</sup> J 5.53 Hz, SiCHCH=CH); 5.67 (dd, 1H, <sup>3</sup> J 2.91, <sup>2</sup> J 5.60 Hz, SiCHCH=CH); 6.81–7.03 (m, 6H); 7.32–7.49 (m, 4H)
<b>22</b>	0.15 (s, 6H, SiMe <sub>2</sub> ); 0.79 (s, 9H, Si <sup>t</sup> Bu); 1.2 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ); 7.16 (m, 5H, SiPh)
<b>23</b>	0.17 (s, 6H, SiMe <sub>2</sub> ); 0.78 (s, 9H, Si <sup>t</sup> Bu); 5.62/6.07 (AB, 2H, <sup>3</sup> J 21.0 Hz, CH=CH); 7.16 (m, 5H, SiPh)
<b>24</b>	1.01 (s, 9H, <sup>1</sup> Bu); 4.75 (s, 1H, SiH); 7.10–7.58 (m, 10H, Ph)
<b>25</b>	1.02 (s, 9H, Si <sup>t</sup> Bu); 1.08 (s, 9H, C <sup>1</sup> Bu); 4.83 (s, 1H, SiH); 7.10–7.61 (m, 9H, Ph)

Tabelle 8

<sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte (δ(<sup>13</sup>C)/δ(<sup>29</sup>Si), δ in ppm)

<b>4</b>	52.36 (O-Me); 129.24, 131.35, 134.81, 136.19 (CH); 135.46 (CH=); 137.95 (=CH <sub>2</sub> )/–11.5
<i>Z</i> - <b>6</b>	15.76 (Si-CH); 29.58 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 31.99 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 40.48 (CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 127.78, 128.42, 129.86, 134.78, 137.48 (CH), 134.01, 139.42 (C)/–1.33
<i>E</i> - <b>6</b>	10.68 (Si-CH); 29.50 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 32.06 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 39.95 (CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 128.27, 129.77, 136.08 (CH); 135.54 (C)/2.71
<b>7</b>	17.50 (Si-CH); 19.31 (Si-CH <sub>2</sub> ); 21.83, 23.64 (CH <sub>3</sub> ); 30.22 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 32.44 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 40.43 (Si-CH-CH <sub>2</sub> ); 44.30 (CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 124.81, 128.65, 136.53 (C); 128.11, 129.52, 135.33, 135.42, 135.61, 135.86 (CH)/–8.39
<b>8</b>	29.11 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 31.33 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 114.12, 112.21 (=CH <sub>2</sub> )/–7.08
<b>9</b>	16.8 (Si-CH <sub>2</sub> -C=); 19.2 (Si-CH-CH <sub>2</sub> <sup>1</sup> Bu); 20.3, 21.7 (Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 29.2, 29.9 (Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 21.0, 22.6 (=C-CH <sub>3</sub> ); 44.1 (CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 33.2 (CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 30.9 (CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 40.0 (Si-CH-CH <sub>2</sub> -C=); 125.7 (Si-CH <sub>2</sub> -C=); 128.8 (Si-CH <sub>2</sub> -C=C)
<i>exo</i> - <b>17</b>	12.51, 13.22, 16.71 (HC <sup>CH</sup> CH); 23.13 (Si-CH-CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 29.63 (Si-CH-CH-CH); 41.11 (Si-CH); 52.4 (Si-CH-CH-CH); 32.00 (CH <sub>2</sub> ); 45.62 (CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 34.12 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 29.83 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 128.09, 129.50, 135.78, 136.01, 136.17, 136.40 (CH)/14.61; <i>endo</i> : –11.49
<b>18</b>	163.11; 117.48 (HC=CH)/4.50
<b>19</b>	21.70; 21.86 (Si-CH-CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 22.35 (Si-CH-CH <sub>2</sub> ); 22.51; 26.73 (Si-CH-CH=); 28.23 (Si-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ); 29.84 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 32.19 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 38.16; 39.37 (Si-CH-CH); 41.52; 46.15 (CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 127.33, 127.59, 127.74, 127.88, 128.87, 128.99, 129.15, 133.64, 133.78, 134.87, 135.15, 135.28, 136.29, 136.43 (CH); 137.53 (C)/ <i>endo</i> : –11.36; <i>exo</i> : –0.29
<i>exo</i> - <b>20</b>	20.84 (Si-CH-CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 29.74 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 32.21 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 30.87 (Si-CH-CH=); 43.84 (CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 45.10 (Si-CH-CH <sub>2</sub> -CH); 50.51 (Si-CH-C <sup>1</sup> H); 127.86, 128.09, 129.49, 136.13, 136.30 (CH); 128.31, 134.89 (C); 135.47, 135.69 (HC=CH)/1.10; <i>endo</i> : –0.47
<b>21</b>	24.32 (Si-CH-CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 30.06 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 32.39 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 40.64 (Si-CH); 43.70 (CH <sub>2</sub> - <sup>1</sup> Bu); 53.80 (Si-CH-C <sup>1</sup> H); 124.62, 125.51, 125.97, 126.34, 126.60, 126.65, 127.24, 127.65, 127.93, 129.55, 135.42, 136.21, 136.44, 136.96 (CH); 133.61, 134.57, 140.12, 140.51, 141.66, 143.02 (C)/–8.42

Tabelle 9

## Massenspektren der Reaktionsprodukte

	$M^+ / I(\%)$	Basision (100%)	$m/z, I(\%)$ Charakteristische Fragmentationen
<b>5</b>	374/2,5	179	299/11 269/30 237/29 195/62
<i>E</i> - <b>6</b>	532/11,2	183	475/84,4 391/17,3 377/16,8 301/16,1 259/89,1 209/91,9
<i>Z</i> - <b>6</b>	532/8,3	183	475/66,2 433/19,1 377/14,0 301/14,3 259/73,3 209/75,0
<b>7</b>	348/53	271	291/15,8 279/60,0 214/18,1 209/40,3 183/60,3 105/85,9
<b>8</b>	348/11	183	267/10,3 263/15,7 209/12,2 105/40,3
<b>9</b>	308/3	73	153/58 251/57 167/48 59/33 57/22 125/21
<b>10</b>	308/<1	73	59/32 167/27 99/21 115/17 125/15 85/11 251/8
<b>11</b>	308/<1	57	73/56 83/32 99/22 113/20 41/16 127/12 278/2
<b>12</b>	364/1	73	99/30 141/28 57/26 115/24 59/20 113/18 307/3
<b>13</b>	366/2	73	115/52 59/17 57/14 101/13 227/5 127/8 309/2
<b>14/15/16</b>	334/3	57	256/14 209/62 183/70 105/51 57/36
<i>exo</i> - <b>17</b>	358/3	301	281/58,7 251/13,7 223/14,8 105/38,7
<i>endo</i> - <b>17</b>	358/4	301	281/40,3 250/14,1 222/20,8 105/29,9
<b>18</b>	—	265	301/11,1 274/13,2 215/33,8 105/36,6
<i>endo</i> - <b>19</b>	346/36,4	41	266/10,0 210/38,3 183/83,7 162/56,6 105/87,4
<i>exo</i> - <b>19</b>	346/50,3	41	266/13,1 209/37,8 183/74,2 162/42,0 105/48,7
<i>endo</i> - <b>20</b>	332/100	332	251/23,7 209/81,1 183/59,9 105/87,4 66/14,8
<i>exo</i> - <b>20</b>	332/82,2	105	255/20,0 209/99,3 183/74,7 66/38,5
<b>21</b>	444/18	209	266/5 183/30 178/25 105/19
<b>22</b>	220/5	135	142/14 205/13 190/12 154/6
<b>23</b>	218/2	135	121/18 105/12 142/11 154/8 203/6
<b>24</b>	240/6	183	181/14 105/14 79/4
<b>25</b>	296/4	239	223/8 209/8 105/10

dukte bei  $10^{-2}$  mbar destilliert; handelt es sich um kristalline Verbindungen, wird der Rückstand durch Umkristallisieren aus n-Pentan gereinigt.

*Spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte*

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (siehe Tab. 7). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mancher Cycloaddukte von **3** sind derart komplex—z.T. bedingt durch Messungen an nicht auftrennbaren Isomerenmischungen—daß für einige Verbindungen genaue Zuordnungen nicht möglich sind. Deshalb wird für solche Derivate lediglich die chemische Verschiebung  $\delta$  den integralen Anteilen gegenübergestellt. Aus der vergleichsweise einfachen Zuordnung der <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren, gekoppelt mit GC/MS-Untersuchungen, ist die Identität der Reaktionsprodukte jedoch abgesichert.

<sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopische Daten (siehe Tab. 8).

*Zusammenstellung der durch GC/MS-Kopplung ermittelten massenspektroskopischen Fragmentierung der Reaktionsprodukte.* In Tab. 9 werden die Intensitäten der Molekülionenpeaks und die Basisfragmente (100%) der Produkte den jeweils intensivsten Fragmentationen gegenübergestellt.

*Elementaranalysen (siehe Tab. 10).*

*Einkristall-Röntgenstrukturanalysen des Disilacyclobutans E-6 und des Cycloadduktes exo/endo-19*

Tabelle 3 enthält die kristallographischen Daten und die Meßbedingungen. Verbindung *E*-**6** kristallisiert aus n-Pentan in farblosen Prismen, **19** aus dem

Tabelle 10

Ergebnisse der C,H-Verbrennungsanalysen (Gef. (ber.) (%))

Verbindung	C	H		
<b>6</b>	81.05	7.97		
	(81.20)	(8.27)		
<b>7, 8</b>	82.79	9.44		
	(82.76)	(9.20)		
<b>9</b>	77.52	12.54		
	(77.92)	(12.99)		
<b>17, 18</b>	83.07	8.50		
	(83.79)	(8.38)		
<b>19</b>	82.19	8.71		
	(83.20)	(8.67)		
<b>20</b>	82.77	8.37	Si:	8.72
	(83.13)	(8.43)		(8.43)

gleichen Lösungsmittel in farblosen Rhomben. Die Gitterkonstanten sind auf der Basis von 25 hochindizierten Reflexlagen verfeinert. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte bei Raumtemperatur auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius; Graphitmonochromator) bei variabler Scan-Breite. Die Strukturlösung gelang mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik. Die Wasserstofflagen sind frei verfeinert. Nur die Wasserstoffatome in *E-6* an C5 und C6 bzw. C7 und C8 sind berechnet und erhielten unter Berücksichtigung der Fehlordnung je einen kollektiven Auslenkungsparameter; für die Wasserstoffatome an C4 in **19** wurde nur ein kollektiver Auslenkungsparameter verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt [38,39]. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-III [40] mit den Programmen MULTAN 11/82 [41], ORTEP II [42], SCHAKAL [43], SDP [44]. Als Rechner standen eine Micro-VAX 3100 und eine VAX 11/730 zur Verfügung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55615, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden, oder bei E.H.

## Dank

Diese Arbeit wurde durch die Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Firmen Wacker-Chemie GmbH und Chemmetall gefördert. Hierfür bedanken wir uns an dieser Stelle.

## Literatur

- 1 P.R. Jones und T.F.O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2013.
- 2 P.R. Jones und T.F.O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8447.
- 3 P.R. Jones, T.F.O. Lim, M.L. McBee und R.A. Pierce, *J. Organomet. Chem.*, 159 (1978) 99.
- 4 P.R. Jones, T.F.O. Lim und R.A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4970.
- 5 P.R. Jones, M.E. Lee und L.T. Lin, *Organometallics*, 2 (1983) 1039.
- 6 P.R. Jones, A.H.-B. Cheng und T.E. Albanesi, *Organometallics*, 3 (1984) 78.
- 7 P.R. Jones, J.M. Rozell, Jr. und B.M. Campbell, *Organometallics*, 4 (1985) 1321.

- 8 N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 558 (1988) 55.
- 9 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 83.
- 10 N. Auner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 558 (1988) 87.
- 11 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 275.
- 12 N. Auner, J. Grobe, T. Schäfer, B. Krebs und M. Dartmann, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 7.
- 13 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 175.
- 14 N. Auner und C. Seidenschwarz, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (6) (1990) 909.
- 15 J. Grobe, H. Schröder und N. Auner, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (6) (1990) 785.
- 16 N. Auner und R. Gleixner, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) 33.
- 17 N. Auner, Habilitationsschrift, Münster 1987.
- 18 N. Auner und A. Wolff, in Vorbereitung.
- 19 N. Auner, E. Würthwein und G. Henkel, in Vorbereitung.
- 20 N. Auner, R. Gleixner, G. Henkel, E. Herdtweck, A. Wolff und W. Ziche, in Vorbereitung.
- 21 G. Fritz und J. Thomas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 514 (1984) 61.
- 22 L.V. Vilkov, M.M. Kusakov, N.S. Nametkin und V.D. Oppenheim, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl. Transl.)*, 13 (1968) 830.
- 23 B. Rempfer, G. Pfaffert, H. Oberhammer, N. Auner und J.E. Boggs, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 42 (1988) 352.
- 24 K. Peters, IX<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry, Edinburgh, 1990, Abstracts part 8,2.
- 25 (a) N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon und K. Peters, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 79; (b) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302; (c) M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1129.
- 26 (a) E.F. Ullmann, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 1173; (b) R.C. Cookson, J. Dance und J. Hudec, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5416; (c) T.J. Infariello, T.F. Mich und P.S. Miller, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 2293; (d) R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 81 (1965) 797; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 781; (e) Y. Kobuke, T. Sugimoto, J. Furukawa und T. Fulno, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3633.
- 27 T. Sasaki, S. Eguchi, M. Sugimoto und F. Hibi, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 2317.
- 28 N. Auner, C. Seidenschwarz und N. Sewald, *Organometallics*, im Druck.
- 29 J. Grobe und J. Szameitat, *Z. Naturforsch., Teil B*, 43 (1988) 427.
- 30 E. Kessler, *J. Heterocycl. Chem.*, 17 (1980) 1113.
- 31 G.E. Keck und S.A. Fleming, *Tetrahedron Lett.*, 4763 (1978).
- 32 (a) C. Larson und D.N. Hopp, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 3713; (b) K. Friedrich und H.J. Gallmeier, *Tetrahedron Lett.*, (1988) 2971.
- 33 M. Weidenbruch, A. Schäfer und K.-L. Thom, *Z. Naturforsch., Teil B*, 38 (1983) 1695.
- 34 N. Auner, C. Seidenschwarz, H. Herdtweck und N. Sewald, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 425; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 444.
- 35 N. Auner und H. Selzle, unveröffentlicht.
- 36 B.R. Yoo, M.E. Lee und I.N. Jung, *J. Organomet. Chem.*, 410 (1991) 33.
- 37 N. Auner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 59.
- 38 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Table 2.2B.
- 39 D.T. Cromer, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Table 2.3.1.
- 40 P. Kiprof, E. Herdtweck, R.E. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, *STRUX-III*, ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, TU München und Universität Marburg, Deutschland, 1985/1987.
- 41 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN II/82*, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, University of York, England, and Louvain, Belgium, 1982.
- 42 C.K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, 1976.
- 43 E. Keller, *SCHAKAL*, ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, Deutschland, 1986/1988.
- 44 B.A. Frenz, *Enraf-Nonius SDP-PLUS Structure Determination Package*, Version 4.0, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1988.