

Silaheterocyclen

VI *. Erzeugung und [2 + 4]-Cycloadditionsreaktionen von 1-Vinyl-1-chlor-3-neopentylsilaethen

N. Auner *

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

(Eingegangen den 22. Mai 1989)

Abstract

Vi_2SiCl_2 (**3**) reacts with LiBu^t to give 1-vinyl-1-chloro-3-neopentylsilaethene (**2**), which in the absence of suitable partners cyclodimerizes to 1,3-divinyl-1,3-dichloro-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutane (**6**). With C_5H_6 , $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ or anthracene **2** is trapped by formation of the [2 + 4] cycloadducts, which in a similar reaction with LiBu^t yield the “norbornene-, pentamethylnorbornene”- and “dibenzo-2-silabicyclooctanesilaethenes” (**30**, **35** and **36**) respectively. These undergo reactions with dienes affording [2 + 2] and/or [2 + 4] cycloadducts. The observed products and their distribution are best explained by assuming the silaethenes **30**, **35** and **36**, respectively together with their α -lithio precursors as reactive intermediates. Probably because of steric hindrance **30** and **36** do not dimerize to 1,3-disilacyclobutane derivatives.

Zusammenfassung

Vi_2SiCl_2 (**3**) reagiert mit LiBu^t zu Vinylchlorneopentylsilaethen (**2**), das in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner vorwiegend zu 1,3-Divinyl-1,3-dichlor-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**6**) cyclodimerisiert. Mit C_5H_6 , $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ oder Anthracen wird es in Form der [2 + 4]-Cycloaddukte abgefangen, die mit LiBu^t in analoger Weise die “Norbornen-, Pentamethylnorbornen”- bzw. “Dibenzo-2-silabicyclooctan-silaethene” (**30**, **35** und **36**) liefern. Mit Dienen bilden sich daraus [2 + 2]- und/oder [2 + 4]-Cycloaddukte. Produkte und Produktverteilung lassen sich am besten durch die Beteiligung der Silaethene **30**, **35** bzw. **36** und ihrer α -Lithioadditionsstufen am Reaktionsgeschehen deuten. Vermutlich aus sterischen Gründen tritt bei **30** und **36** keine Dimerisierung zu 1,3-Disilacyclobutanen ein.

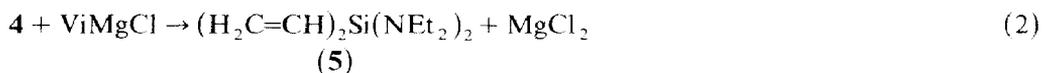
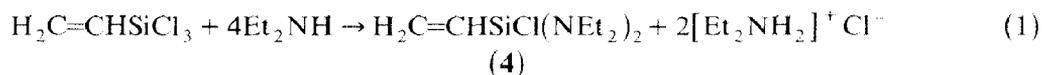
Einleitung

Die Reaktionen organosubstituierter Vinylchlorsilane mit LiBu^{I} führen zu Neopentylsilaethenen als reaktiven Zwischenstufen, die in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner zu 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen cyclodimerisieren und sich in Gegenwart organischer Diene in Form der [2 + 4]-Cycloadditionsverbindungen abfangen lassen [1,2]. Das 1,1-Dichlor-2-neopentylsilaethen (**1**) nimmt in dieser Verbindungsklasse in mehrfacher Hinsicht eine Sonderstellung ein: Es lässt sich in guter Ausbeute aus ViSiCl_3 mit LiBu^{I} erzeugen [3] und unterliegt mit Cyclopentadien, Pentamethylcyclopentadien, Anthracen und seinem 9,10-dimethylsubstituierten Vertreter der [2 + 4]-Cycloaddition [4]. Dagegen bilden sich mit Cyclohexa-1,3-dien und mit Norbornadien bevorzugt die [2 + 2]-Cycloaddukte [5]. Butadiene, Methylfurane [5], aromatische Aldehyde- und Ketone [6], Norbornen und Quadricyclan [5] reagieren fast ausschließlich zu den [2 + 2]-Verbindungen; dabei verläuft die [2 + 2]-Cycloaddition mehrstufig über dipolare Zwischenstufen, ein Befund, der auch aus theoretischer Sicht besonderes Interesse beansprucht.

In der vorliegenden Arbeit geht es um die Erzeugung des 1-Vinyl-1-chlor-2-neopentylsilaethens (**2**) aus Divinyldichlorsilan (**3**) und LiBu^{I} und die Untersuchung seiner Reaktivität.

1. Synthese von Vi_2SiCl_2 (**3**) und Umsetzung mit LiBu^{I}

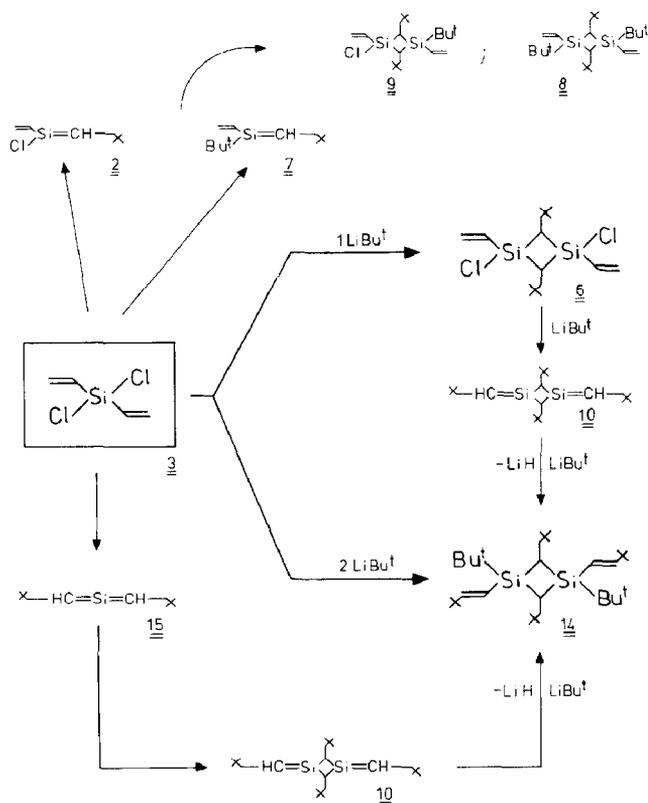
Bei der Reaktion von ViSiCl_3 mit Vinyl-Grignardreagens fällt **3** selbst unter milden Bedingungen (-20°C) im Gemisch mit anderen Vinylierungsstufen $\text{Vi}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n=1-3$) an. Zur Darstellung besser geeignet ist die in Gl. 1-3 angegebene Reaktionsfolge unter Nutzung von Dialkylamino-Schutzgruppen: die Refunktionalisierung erfolgt mit Phenyldichlorphosphan.



Zur Untersuchung der Bildung und Reaktivität von $(\text{Vi})\text{ClSi}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^{\text{I}}$ (**2**) wird **3** mit LiBu^{I} im Molverhältnis 1/1 bzw. 1/2 umgesetzt. Der Reaktionsverlauf ist schematisch in Schema 1 zusammengefasst.

Hauptprodukt der Reaktion ist erwartungsgemäss 1,3-Dichlor-1,3-divinyl-2,4-dineopentyl-1,3-disilacyclobutan (**6**), das Cyclodimerisierungsprodukt von **2**. Als Nebenreaktion beobachtet man die Substitution eines Chloratoms und die intermediäre Bildung von 1-Vinyl-1-butyl-neopentylsilaethen (**7**), das mit sich selbst oder mit **2** zu den entsprechenden Disilacyclobutanderivaten **8** und **9** abreagiert. **6**, **8** und **9** fallen in Form komplexer Isomerengemische an, in denen neben **8** und **9** auch die isomeren kettenförmigen Kopplungsprodukte [3] vorliegen. So zeigt die GC/MS-Untersuchung des Isomerengemisches **9** 5 Komponenten **9A-9E** im Verhältnis 8/8/53/22/9 mit verschiedenen Fragmentierungsmustern an, ein Befund, der mit stereoisomeren 1,3-Disilacyclobutanen nur schwer vereinbar ist. Die MS-Daten von **9A-9E** sind in Tab. 1 im spektroskopischen Teil zusammengefasst.

Reaktionen des $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{SiCl}_2$ mit LiBu^t



Schema 1

Die Zugabe von Cyclopentadien zu den durch Destillation gewonnenen Produkten liefert keine Cycloaddukte, wohl aber die Umsetzung der nicht aufgearbeiteten Reaktionsgemische ($T = 0\text{--}20^\circ\text{C}$, vgl. Abschn. 6.2c). Unterzieht man den Reaktionsrückstand einer Kurzwegdestillation bei Ölbadtemperaturen bis 200°C bei 10^{-2} mbar, so lassen sich hochviskose bzw. wachsartige feste Trimere der Silaethene **2** und **7** isolieren, deren Charakterisierung wegen ähnlicher physikalischer Eigenschaften (Siedepunkt, Retentionszeit) nur GC/MS-analytisch erfolgen kann. Diese ketten- oder ringförmigen Produkte enthalten die Bausteine $\text{Vi}(\text{Cl})\text{SiCHCH}_2\text{Bu}^t$ (**2**) und $\text{Vi}(\text{Bu}^t)\text{SiCHCH}_2\text{Bu}^t$ (**7**); es handelt sich um Verbindungen der formalen Zusammensetzung $(\mathbf{2})(\mathbf{7})_2$ (**11**), $(\mathbf{2})_3$ (**12**) und $(\mathbf{2})_2(\mathbf{7})(\mathbf{13})$. Für die Bildung der Spirodi- bzw. trimeren Reaktionsprodukte lassen sich ähnliche Reaktionswege formulieren wie bei der Umsetzung von ViSiCl_3 mit LiBu^t [3].

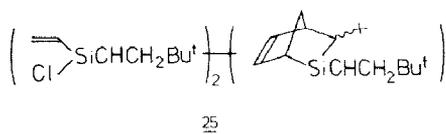
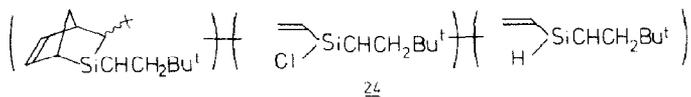
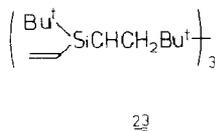
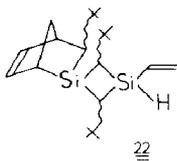
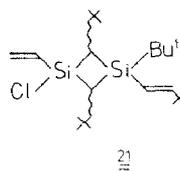
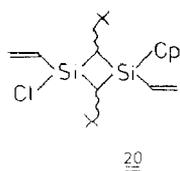
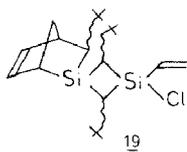
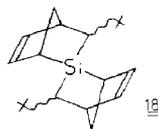
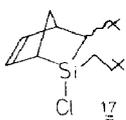
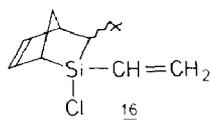
6 reagiert mit einem Überschuss LiBu^t bei Temperaturen zwischen -20 und $+20^\circ\text{C}$ unter LiBu^t -Addition/ LiH -Eliminierung zu kristallinem **14**. Für seine Bildung kommen zwei Reaktionswege in Betracht:

(a) LiBu^t -Addition und LiCl -Eliminierung an beiden Vinylfunktionen von **6** unter Generierung des Silaethens **10**, gefolgt von einer erneuten Addition von LiBu^t und Abspaltung von LiH .

(b) Substitution von Cl durch Bu^t , anschließende Addition von LiBu^t an die Vinylgruppe und 2,3- LiH -Eliminierung.

Die milden Bedingungen, unter denen die Reaktion von **6** mit LiBu^t zu **14** führt, sprechen für den Weg (a), zumal die Umsetzung des Disilacyclobutans **8** mit LiBu^t zu **14** höhere Temperaturen erfordert. Weitere Klarheit dürften Reaktionen von **6** mit LiBu^t in Gegenwart von 1,3-Dienen bringen, bei denen sich die intermediäre Bildung von **10** durch Abfangreaktionen nachweisen lassen sollte. Derartige Untersuchungen werden derzeit in unseren Laboratorien durchgeführt.

Versetzt man **3** mit der doppelt molaren Menge LiBu^t , so lässt sich überraschenderweise nicht das erwartete Produkt **8**, sondern **14** neben unumgesetzten **3** aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Dieser Befund legt ebenfalls einen Reaktionsweg über **10** nahe, das ähnlich wie $\text{Bu}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ [2] mit LiBu^t rascher reagiert als **3** und zu **14** führt. Die direkte Erzeugung von **10** aus **3** ohne den Nachweis von **6** im Reaktionsgemisch wirft die Frage auf, ob als reaktive Zwischenstufe nicht das Silaallen **15** in Betracht kommt, das rasch zu dem 1,3-Disilaethen **10** dimerisiert und mit LiBu^t **14** liefert. Ausserdem fällt ein Feststoffgemisch an, das sich wegen seiner geringen Löslichkeit nur massenspektrometrisch untersuchen lässt. Es enthält Verbindungen mit Molmassen bis 840, die sich formal aus den postulierten reaktiven Zwischenstufen **2**, **7**, **10** und **15** aufbauen lassen, z. B. $M^+ = 566$ aus **2** und **10**, $M^+ = 588$ aus zwei Anteilen **7** und **15** und $M^+ = 840$ aus **10**, 2 Molekülen **7** und



LiBu^t unter LiH-Eliminierung. Die Bildung lässt sich über Silaetheneinheiten oder aus α -Lithioadditionsverbindungen und Si-C-Kopplungsreaktionen erklären. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung gelang bisher nicht.

Um die postulierten Silaethenzwischenstufen durch Cycloadduktbildung nachzuweisen, wird dem Reaktionsgemisch aus **3** und LiBu^t unter verschiedenen Bedingungen monomeres Cyclopentadien zugesetzt und die resultierende Produktmischung der GC/MS-Analyse unterzogen. Cyclopentadien erfüllt dabei zwei Funktionen: Zum einen dient es als Abfangreagenz für die Si=C-Verbindungen, zum anderen macht es oberhalb -10°C noch nicht umgesetztes LiBu^t durch Umwandlung in schwerlösliches LiC₅H₅ unwirksam.

(a) Gibt man zu einer Mischung aus **3** und 2LiBu^t einen Überschuss C₅H₆ und lässt auf Raumtemperatur erwärmen, so greift das Dien stark in das Reaktionsgeschehen ein. Hauptprodukt der Umsetzung ist das *exo/endo*-[2 + 4]-Cycloaddukt von **2**, 2-Vinyl-2-chlor-3-neopentyl-2-silanorborn-5-en (**16**) (> 80%). Daneben lassen sich in Spuren die Derivate **17**, **18** und **19** als *exo/endo*- bzw. *exo/endo-cis/trans*-Isomerengemische nachweisen.

Die 1,3-Disilacyclobutane **6**, **9** und **20** sowie die Trimeren **11** und **12** vervollständigen die Produktpalette. Im LiCp-haltigen festen Reaktionsrückstand lässt sich noch **21** massenspektroskopisch identifizieren.

(b) Ein Gemisch aus **3** und LiBu^t im Molverhältnis 1/2, das mehrere Stunden auf -20°C gehalten und dann nach Zugabe von Cyclopentadien auf Raumtemperatur gebracht wird, liefert eine andere Produktverteilung. Die Hauptkomponenten der pentanlöslichen Anteile leiten sich vom Silaethen **2** ab; es handelt sich um die Disilacyclobutane **6** und **19** sowie das Trimere **13**. Weitere Produkte, die sich auf **2** zurückführen lassen, sind **8**, **9**, **11** und Baugruppen der [2 + 4]-Cycloaddukte **16**, **17**, **22**, **24** und **25**. **23** lässt sich formal als Trimeres des Silaethens Bu^t(Vi)Si=CHCH₂Bu^t (**7**), **25** als Kombination aus zwei Molekülen **2** und einem Molekül eines 2-Silanorbornensilaethens beschreiben.

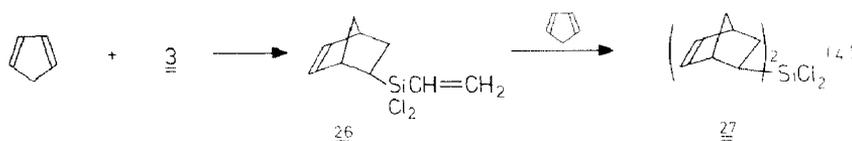
2. Abfangreaktionen von **2** mit Cyclopentadien, Pentamethylcyclopentadien und Anthracen

Die glatt verlaufenden [2 + 4]-Cycloadditionen von **1** an die genannten Diene [4] regten analoge Reaktionen mit dem Silaethen **2** an. Hier waren zusätzliche Komplikationen durch die Erzeugung von *E/Z*-Isomeren zu erwarten [1], so dass als Abfangprodukte mit C₅H₆ und C₅Me₅H komplexe Isomerengemische (*E/Z-exo/endo*) resultieren sollten. Die Reaktionsprodukte werden durch die üblichen spektroskopischen Methoden (NMR, MS) charakterisiert.

2.1. Umsetzung von **2** mit C₅H₆

Bringt man **3** mit einer äquimolaren Menge LiBu^t und einem zweifachen Überschuss C₅H₆ bei -78°C zusammen, so setzt die Reaktion beim Erwärmen der Mischung etwa ab -20°C unter LiCl-Eliminierung ein. Nach 12-stündigem Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur lässt sich *exo/endo*-**16** in praktisch reiner Form und guter Ausbeute (> 80% d. Th.) isolieren. Das Gaschromatogramm zeigt ebenso wie das ²⁹Si-NMR-Spektrum statt der erwarteten vier lediglich drei Isomere im Verhältnis 2/1/4 an, jedoch geht aus dem ¹³C-NMR-Spektrum eindeu-

tig hervor, dass vier isomere Verbindungen vorliegen. Nach Untersuchungen von Jones an 1-Methyl-1-phenylneopentylsilaethen beträgt das *E/Z*-Verhältnis in [2 + 4]-Cycloaddukten 70/30, das *exo/endo*-Verhältnis der 3-neopentyl-2-silanorborn-5-ene 60/40 [1,4]. Ein Vergleich mit diesen Angaben ist wegen der nicht ausreichenden Auftrennung des Gemisches leider nicht möglich. Im Gegensatz zur Umsetzung von ViSiCl_3 [4] entstehen bei der Synthese von **16** keine Produkte, die auf die Cycloaddition der Si-Vinylgruppe mit Cyclopentadien zurückzuführen sind [4]. Dass diese Reaktion prinzipiell möglich ist, zeigt der stufenweise Aufbau von **27** nach Gl. 4.

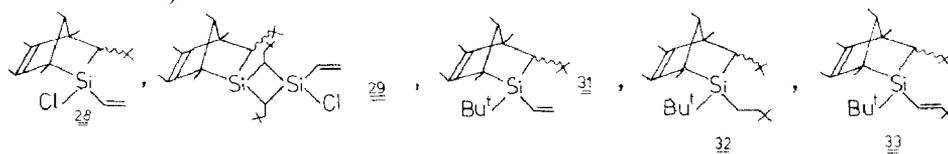


5-Dichlorvinyl-silyl-bicyclo-[2.2.1]-hept-2-en (**26**) ist in guter (ca. 60%), **27** in mässiger Ausbeute (~ 20%) zugänglich. Das *exo/endo*-Isomerenverhältnis von **26** und **27** beträgt in Übereinstimmung mit anderen Derivaten 24/76 [4,7].

2.2. Umsetzung von **2** mit Pentamethylcyclopentadien

Die Darstellung von *exo/endo*-1-Vinyl-1-chlor-3-neopentyl-2-silabicyclo-[2.2.1]-1,4,5,6,7-pentamethyl-hept-5-en (**28**) zeigt eine Besonderheit: Bringt man die Reaktionspartner im äquimolaren Verhältnis bei -78°C zusammen und lässt langsam erwärmen, so tritt die LiCl -Abscheidung erst bei Raumtemperatur ein und erfolgt in sehr langsamer Reaktion über vier Tage. Trotzdem muss ein Grossteil des LiBu^t mit **3** und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ verknüpft sein, da Folgereaktionen von **2** mit sich selbst nur eine untergeordnete Rolle spielen (vgl. Abschn. 1). Die Bildung eines stabilen Lithioadduktes $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{Vi})\text{CH}(\text{Li})\text{CH}_2\text{Bu}^t$ scheidet als Deutung ebenfalls aus, da keinerlei intermolekulare Si-C-Kettenbildung nachzuweisen ist. Welcher Art die Verknüpfung der Komponenten ist, wird kaum zu klären sein, weil dieses Verhalten bisher bei keinem anderen Dien beobachtet wurde. Trotz der langsamen Reaktion isoliert man die gewünschte [2 + 4]-Cycloadditionsverbindung **28** in 55% iger Ausbeute in Form acht isomerer Verbindungen: Zusätzlich zur *E/Z-exo/endo*-Isomerie wirkt sich die Orientierung der Methylgruppe am C(7) aus. Das Verhältnis beträgt nach gaschromatographischen Untersuchungen 20/0.2/9.8/0.9/0.2/0.8/0.4/0.1. Eine Auftrennung erscheint wegen der geringen Unterschiede in den Retentionszeiten derzeit aussichtslos. Im NMR-Spektrum lassen sich erwartungsgemäss nur die beiden häufigsten Isomeren (20/9.8) nachweisen; sie zeigen einen beträchtlichen Unterschied der chem. Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\Delta\delta = 8.3$ ppm).

Der schwerflüchtige, z.T. feste Reaktionsrückstand enthält Verbindungen, die entweder aus komplexeren Silaethenen durch [2 + 4]-Cycloaddition mit $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ resultieren (z.B. **29** aus **6**, LiBu^t und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$) oder durch eine Kombination aus Substitution (Cl gegen Bu^t) und LiBu^t -Addition/ LiH -Eliminierung entstehen (z.B. **31–33** aus **28**).



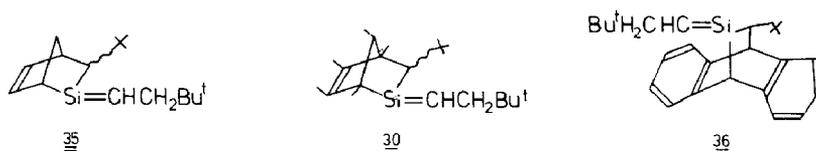
2.3 Umsetzung von **2** mit Anthracen

Die Reaktion von **3** mit LiBu^t und überschüssigem Anthracen erfolgt wegen dessen Schwerlöslichkeit nach Literaturangaben [1,4] in Benzol und bei Raumtemperatur. Durch ein aufwendiges Trennverfahren (vgl. Exp. Teil, Abschn. 6.3) lässt sich 2-Vinyl-2-chlor-3-neopentyl-5,6:7,8-dibenzo-2-silabicyclo[2.2.2]-octan (**34**) in 70%iger Ausbeute als alleiniges Reaktionsprodukt isolieren (Gl. 5). Das *E/Z*-Isomerenverhältnis beträgt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Jones [1] 70/30.



3. Synthese sterisch abgeschirmter Silaethene

Die Cycloaddukte **16**, **28** und **34** stellen potentielle Silaethengeneratoren dar, da Substitutionsreaktionen an solchen Derivaten (z. B. SiCl → SiBu^t) eine wirkungsvolle Abschirmung des Si-Atoms erkennen lassen. Es wurden deshalb gezielte Versuche zur Erzeugung der möglicherweise sterisch ausreichend stabilisierten Silaethene **30**, **35** und **36** unternommen.

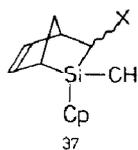
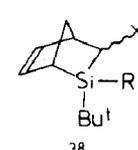


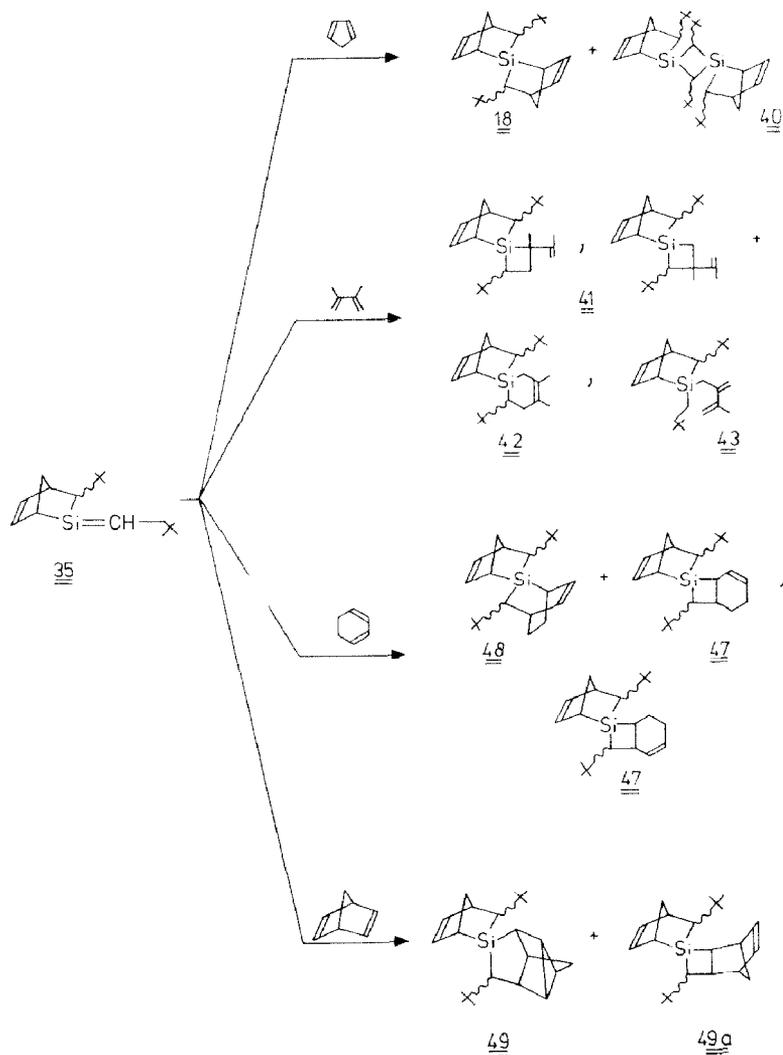
Dazu wurden die Silaethenvorstufen **16**, **28** und **34** jeweils
 (a) bei -78°C mit der äquimolaren Menge LiBu^t und einem 1,3-Dien umgesetzt und die Mischungen unter Rühren langsam auf Raumtemperatur gebracht,
 (b) bei -78°C mit LiBu^t (molares Verhältnis 1/1) versetzt, die Mischungen auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 2–3 h gerührt und anschliessend die äquimolare Menge 1,3-Dien eingebracht.

3.1. Erzeugung und Reaktionen von **35**

Einen Überblick über die durchgeführten Umsetzungen gibt Schema 2.

Setzt man **16** mit LiBu^t und überschüssigem C₅H₆ nach Methode (a) um, so erfolgt die Reaktion praktisch erst bei Raumtemperatur. Dabei wird erwartungsgemäss C₅H₆ von LiBu^t unter Bildung von LiCp aus dem Reaktionsgemisch abgefangen. Etwa 90% der eingesetzten Menge **16** werden zurückgewonnen. GC/MS-analytisch lassen sich in geringen Mengen die Verbindungen **35** (4 Isomere

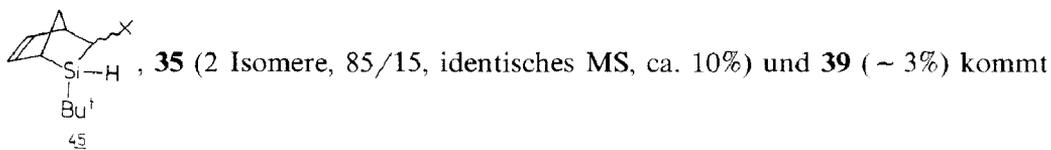
mit nahezu identischen Massenspektren), *exo/endo* , *exo/endo*  (**38**, R = CH₂CH₂Bu^t; **39**, R = CH=CHBu^t) und **18** nachweisen. Bei



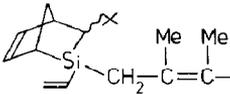
Schema 2

einer Reaktion nach (b) entsteht in Konkurrenz zum Cycloaddukt **18** das 1,3-Di-silacyclobutan **40**; daneben lassen sich GC/MS-analytisch zwei Isomere der Zusammensetzung $C_{17}H_{30}Si$ (in Spuren) registrieren, die **35** oder isomeren Derivaten zugeordnet werden können.

Die Umsetzung eines 1:1-Gemisches aus **16** und $LiBu^t$ mit 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien nach (a) führt in ca. 50%iger Ausbeute zu vier isomeren Cycloaddukten, die jeweils in Form der *exo/endo*-Struktur-Isomeren vorliegen; ihr Verhältnis zueinander beträgt 30/31/18/21. Dabei handelt es sich nach Aussage charakteristischer ^{13}C -NMR-Signale [1,5] um die [2 + 2]-, [2 + 4]- und *en*-Produkte **41** > **42** > **43**. Ein weiteres *exo/endo*-Isomerenpaar der gleichen Zusammensetzung lässt sich GC/MS-analytisch nachweisen (~ 2% **44**). Den Verbindungen *exo/endo*



ein Anteil von ca. 15% am Produktgemisch zu. Als Reaktionsrückstand verbleibt ein braun-schwarzer, teerartiger polymerer Feststoff. Die entsprechende Umsetzung nach (b) führt zu den Produkten **16** (9%), **17** (8%), **38** (3%), **39** (4%), **41–43**

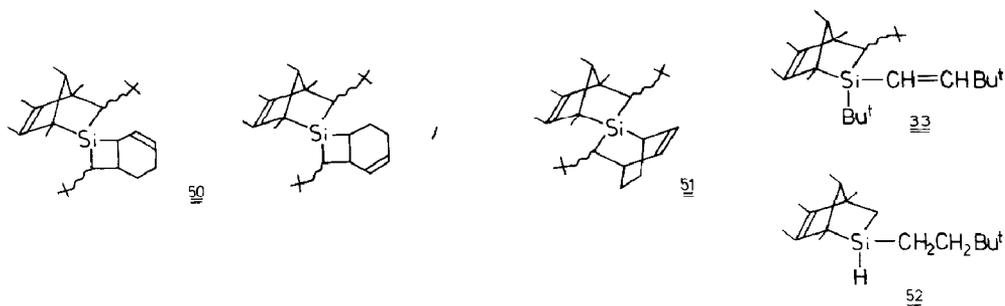
(7 Isomere, vermutlich mit , [1,5] zus. 30%) und **40** (45%).

46

Nach Verfahren (a) erzeugtes Silaethen **35** reagiert mit Cyclohexa-1,3-dien (CHD) nahezu quantitativ zu den [2 + 2]- und [2 + 4]-Cycloaddukten **47** bzw. **48**. Gaschromatographisch werden sechs Isomere im Verhältnis 7/35/18/15/23/2 (Injektor-temp. 250 °C) bzw. 6/21/22/25/21/5 ($T_{inj} = 300\text{ °C}$) registriert; die Anteile an [2 + 2]- und [2 + 4]-Produkten sind nach Aussage des ^{13}C -NMR-Spektrums praktisch gleich. Dies steht in Einklang mit Cycloadditionsreaktionen anderer Neopentylsilaethene an CHD [5]. Wird CHD erst bei Raumtemperatur zu der Mischung aus **16** und LiBu^t gegeben, so resultiert ein kompliziertes Produktgemisch aus **47**, **48** und **40**. Erwartungsgemäss verläuft die Additionsreaktion von Norbornadien (NBD) mit **35** erst bei Raumtemperatur (Verfahren a) und liefert zwei isomere Cycloadditionsprodukte im Verhältnis 1/1. Der Anteil am Produktgemisch beläuft sich auf etwa 50–60%. Bei einem der Isomeren handelt es sich um das δ -Cyclanderivat **49**, erkennbar an den typischen chemischen Verschiebungen des Cyclopropangerüsts im ^{13}C -NMR-Spektrum [5]. Ob es sich bei dem zweiten Derivat um die [2 + 2]-Cycloadditionsverbindung **49a** handelt, kann nicht sicher angegeben werden. Gibt man NBD erst bei Raumtemperatur zu der Mischung aus **16** und LiBu^t , so wird neben **49** auch **40** gebildet.

3.2. Erzeugung von **30** und Reaktion mit CHD

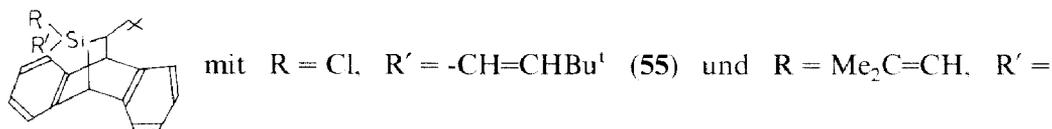
Setzt man **28** nach Methode (a) mit CHD um, erfolgt die LiCl -Eliminierung bei ca. -5 °C bis Raumtemperatur. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung gelb-orange und zeigt eine hohe Reaktivität. Bei Zutritt von Luft entfärbt sie sich spontan. Die GC/MS-Analyse der Reaktionsmischung zeigt einen sehr breiten Peak, der einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Si}$ entspricht. Bei Luftkontakt oder weiterer Dienzugabe verschwindet dieser. Eventuell ist er dem Silaethen **30** zuzuordnen. Isoliert wird ein Isomerengemisch aus 5 Verbindungen im Verhältnis 2/31/24/38/5, bei dem es sich um die [2 + 2]- und [2 + 4]-Cycloaddukte **50** und **51** handelt, die in Konkurrenz zueinander entstehen. Eine Zuordnung zu einzelnen Isomeren ist nicht möglich, da die Spektren von **50** und **51** kaum charakteristische Unterschiede zeigen. Geringe Anteile an **33** und **52** vervollständigen die Produktpalette.



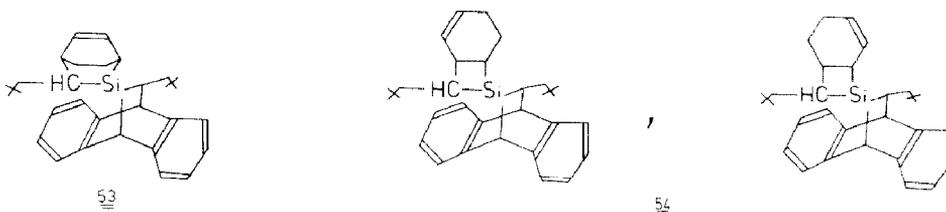
Bei einer Reaktionsführung nach (b) wird in diesem Fall die gleiche Produktverteilung beobachtet. Bemerkenswert ist, dass kein 1,3-Disilacyclobutanderivat oder ein anderes Folgeprodukt von **30** nachgewiesen wird.

3.3. Erzeugung von **36** und Reaktion mit CHD

Die Reaktion zwischen **34**, LiBu^t und CHD nach Methode (a) erfolgt zwischen 0 und 5°C unter Gelbfärbung der Lösung und Ausfällung von LiCl . Beim Abkondensieren des Lösungsmittels kristallisiert das Cycloadditionsprodukt in Form farbloser, quadratischer Kristalle aus. Diese werden derzeit von uns röntgenographisch untersucht. Es handelt sich dabei um ein Isomerengemisch aus drei Verbindungen (Verhältnis 17/66/17), wobei das [2 + 4]-Produkt **53** mit 66% und die [2 + 2]-Anteile **54** mit 34% am Produktgemisch beteiligt sind. Die Ausbeute an Cycloadditionsverbindungen ist nahezu quantitativ, in Spuren fallen noch Verbindungen des Typs



$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**56**) jeweils als *E/Z*-Isomerenpaar an.



Versetzt man **34** bei Raumtemperatur mit LiBu^t , so fällt nur wenig LiCl aus und es entsteht eine gelborange Lösung, deren Farbe sich mit überschüssigem LiBu^t beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels *n*-Pentan nach dunkelrot vertieft. Diese Farbeffekte deuten auf die Bildung lithiumorganischer Verbindungen hin. Zur Identifizierung werden verschiedene Versuche unternommen, z. B. Abfangreaktionen mit Cyclohexa-1,3-dien oder Umsetzung der Li-Funktionen mit Me_3SiCl . Dabei entstehen komplizierte Produktgemische, die bisher nicht aufgeklärt werden konnten; sie enthalten Bu^t - und Me_3Si -substituierte Cyclohexenderivate bzw. Bu^t - und Me_3Si -Substituenten im Anthracengerüst. An der Reaktion von **34** mit LiBu^t sind folglich neben der Vinylgruppe auch die aromatischen Ringe beteiligt. Ein ähnliches Verhalten haben wir bereits bei der Umsetzung von Ph_2SiH_2 und $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{CH}=\text{CH}_2$ mit LiBu^t beobachtet [8], die u. a. zu Derivaten des Typs



4. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

In Analogie zur Reaktion von ViSiCl_3 [3,4] lässt sich aus **3** und LiBu^t das Silaethen **2** erzeugen. Dieses reagiert in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner mit sich selbst zum 1,3-Disilacyclobutan **6** bzw. mit weiterem LiBu^t unter Substitution oder Addition/ LiCl -Eliminierung zur $\text{Si}=\text{C}$ -Spezies **7**, so dass im Produktgemisch auch die gemischten Dimeren (**8** neben **9**) nachgewiesen werden können (Reaktionsschema 1). Die 1,3-Disilacyclobutanverbindungen fallen als *cis/trans-E/*

Tabelle 1
Massenspektren der Reaktionsprodukte

Verb. Nr.	M ⁺ (%)	Basis (100%)	m/e (%)	Charakteristische Fragmentionen						
6	348/<1	173	291/57	57/33	83/30	139/24	109/22	93/21		
8	392/5	335	73/80	59/72	57/64	85/60	71/46	99/39	195/31	
9 ^a	370/<1	313	165/79	59/66	57/61	85/73	73/71	125/47	175/17	
9A ^b	370/-	229	85/80	59/79	57/58	73/68	139/59	125/56	313/44	285/10
9B ^b	370/-	85	113/83	71/77	59/70	229/67	73/51	83/47	313/21	286/5
9C ^b	370/-	313	305/67	165/66	57/59	59/48	109/45	71/44	195/18	
9D ^b	370/-	313	57/77	59/68	71/58	165/47	85/44	73/73	355/1	195/6
9E ^b	370/-	313	57/77	59/38	73/29	83/27	71/27	85/24	286/10	229/25
11	566/2	57	509/84	73/28	85/24	111/23	139/15	195/13	175/7	
12	522/-	57	83/41	313/33	109/33	465/30	165/26	273/18	507/2	
13	544/1	57	487/58	59/35	71/30	83/29	98/28	109/26	529/1	
14	504/3	447	73/77	59/42	57/40	277/33	99/27	85/25	195/23	
16	240/11	117	57/55	91/32	63/18	155/16	66/16	156/15	225/2	183/35
17	298/12	175	105/68	57/64	133/33	93/28	147/24	79/22	241/15	233/14
18	328/18	205	139/69	57/43	121/35	262/27	95/27	55/15	179/14	177/6
19	436/16	57	313/75	139/40	379/38	83/30	59/30	71/26	370/4	246/5
20	378/5	57	121/79	93/73	55/58	165/50	147/49	321/48	293/10	
21	426/2	369	57/78	85/76	73/64	99/38	313/38	343/16	251/8	
22	402/16	57	279/66	345/50	59/45	139/42	111/35	71/35	195/25	
23	588/-	57	531/72	475/7	573/4	447/4	509/3	196/2		
24	576/<1	57	71/22	83/19	85/15	109/14	111/12	519/7	379/8	
25	610/<1	57	111/20	59/18	83/17	209/17	553/15	487/8	461/8	
26	218/2	66	91/13	92/8	79/7	65/7	127/5	125/4	190/<1	182/<1
27	284/5	66	91/22	65/12	93/11	92/11	127/10	77/10	218/3	163/3
28	310/58	134	136/82	135/78	105/60	121/40	119/38	117/33	253/10	225/16
29	506/-	57	137/88	83/53	332/41	367/34	229/33	136/33		

30	332/<1	109	165/75	83/69	275/64	57/62	191/45	177/29	137/26		
31	332/<1	109	165/75	83/69	275/64	57/62	191/45	177/29	137/26		
32	390/<1	127	137/30	83/19	57/18	73/15	110/10	163/6	333/4	305/3	
33	388/4	195	125/77	73/69	57/59	85/59	59/55	99/21	331/9	253/10	
34	352/14	178	117/23	295/10	57/6	91/5	166/5	159/3			
35	262/30	139	59/54	73/54	71/35	57/34	85/25	205/24	196/18	181/4	177/3
36	392/9	335	73/33	59/27	57/23	85/21	125/16	195/15	279/6		
37	270/15	147	57/33	121/29	93/23	204/17	105/14	55/12	185/6	171/4	
38	320/27	113	197/67	59/49	57/41	85/37	73/31	101/18	263/16	254/8	179/15
39	318/16	147	195/56	121/33	125/30	57/29	73/24	99/23	261/8	252/7	204/19
40	524/25	57	401/98	375/60	467/39	111/30	59/28	85/22	458/20	261/7	
41	344/2	109	193/72	110/57	111/53	195/43	57/36	95/32	287/8	278/3	259/8
42	344/14	221	137/55	111/31	57/29	278/23	195/15	109/15	287/2	263/2	175/8
43	344/13	195	261/36	57/31	221/29	111/23	278/22	137/21	328/2	205/12	193/10
44	344/7	193	111/58	137/54	53/39	195/36	59/32	109/28	318/2	287/8	262/12
45	236/37	57	113/79	59/71	85/66	71/46	179/45	41/41	221/2	151/14	124/18
46	344/7	139	137/81	205/77	57/74	111/64	221/60	109/44	330/4	287/17	278/16
47	342/23	219	276/41	191/36	57/29	193/23	135/17	95/16	285/3	261/4	205/6
48	342/13	57	205/91	139/80	121/45	219/43	95/35	262/32	285/3	276/20	191/21
49	354/11	231	57/89	288/53	165/40	41/26	147/25	95/24	297/4	276/7	222/23
49a	354/17	165	231/36	139/28	288/16	57/16	59/11	71/10	297/2	274/2	209/18
50	412/20	219	191/61	249/39	276/37	57/26	135/26	121/20	332/2		205/6
51	412/12	219	191/45	57/22	276/18	135/17	121/14	249/10			
52	334/4	277	137/46	250/46	151/44	57/31	165/25	221/21	319/1		
53	454/16	219	276/36	191/31	57/23	139/16	178/14	135/14	317/4	291/10	
54	454/13	139	317/88	219/31	57/31	178/29	276/24	374/16			
55	410/22	178	175/49	57/28	105/28	133/12	147/10	83/7	353/4	325/4	
56	430/9	195	111/98	139/31	71/22	252/19	178/17	85/14	375/5		

^a Gepackte Säule SE 52, 4%, 1,7 m. ^b Kapillarsäule OV 101, 50 m; ^c Si=C+H₂O.

5. Spektroskopischer Teil

Die NMR-spektroskopischen Daten (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) der neuen Cycloaditionsprodukte stehen in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Derivaten des Silaethens **1** [4]. Dort werden die kernresonanz-spektroskopischen Ergebnisse ausführlich diskutiert; die Trends und charakteristischen Merkmale sind auf die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte übertragbar. Die Daten sind im Exp. Teil im Anschluss an die Synthesevorschriften zusammengefasst. Die NMR-Spektren der Spiro-Isomerengemische sind derart komplex, dass nur die ^1H -NMR-Daten angegeben werden. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren werden nur charakteristische Absorptionen aufgeführt, da eine Zuordnung erst dann sinnvoll erscheint, wenn die Isomerengemische in die einzelnen Bestandteile aufgetrennt werden können.

Die Massenspektren aller in dieser Arbeit angegebenen Verbindungen wurden GC/MS-analytisch ermittelt; die Daten der nummerierten Verbindungen sind in Tab. 1 aufgelistet (Molekülion M^+ , Basispeak, 6 intensivste Fragmentationen und weitere charakteristische Bruchstücke).

6. Experimenteller Teil

Bezüglich allgemeiner Verfahrensweisen und der Nutzung der spektroskopischen Untersuchungsmethoden wird auf frühere Arbeiten verwiesen [9].

6.1. Darstellung von Divinyldichlorsilan (**3**)

Die Synthese von **3** gelingt in einem Mehrstufenprozess nach Gln. 1–3 in Anlehnung an früher durchgeführte Umsetzungen [8,10].

(a) *Aminolyse von ViSiCl_3 mit Et_2NH .* 80 g (0.5 mol) ViSiCl_3 werden in n-Pentan mit 146 g (2 mol) Et_2NH zu 96 g (0.41 mol) $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{Si}(\text{Vi})\text{Cl}$ (Kp. $40\text{--}50^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar, 82% d. Th.) umgesetzt. Nebenprodukte sind 4 g $\text{Et}_2\text{NSi}(\text{Vi})\text{Cl}_2$ (20.3 mmol, 4% d. Th., Kp. $25\text{--}30^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar) und 3 g $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiVi}$ (11 mmol, 2% d. Th., Kp. $52^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar).

$\text{ViSiCl}_2\text{NEt}_2$ $\delta(^1\text{H})$: 6.51 (s, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$); 3.36 (q, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, NCH_2); 1.44 (t, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, NCH_3).

$\text{ViSiCl}(\text{NEt}_2)_2$ (**4**) $\delta(^1\text{H})$: 6.13 (s, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$); 3.05 (q, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, NCH_2); 1.15 (t, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, NCH_3); $\delta(^{29}\text{Si})$: -21.8 .

$\text{ViSi}(\text{NEt}_2)_3$ $\delta(^1\text{H})$: 6.10 (s, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$); 3.03 (q, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, NCH_2); 1.13 (t, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, NCH_3); $\delta(^{13}\text{C})$: 131.8 ($=\text{CH}_2$); 131.4 ($=\text{CH}$); 36.0 (NCH_2); 11.8 (NCH_2CH_3); $\delta(^{29}\text{Si})$: -23.5 .

(b) *Vinylierung von **4**.* 90 g (385 mmol) **4** werden in THF mit der äquimolaren Menge ViMgCl zu $\text{Vi}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ (**5**) (67.8 g, 300 mmol, 78% d. Th., Kp. $40^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar) umgesetzt.

5 $\delta(^1\text{H})$: 6.12 (s, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$); 3.04 (q, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, NCH_2); 1.14 (t, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, NCH_3).

(c) *Refunktionalisierung von **5** mit PhPCl_2 .* 60 g (265 mmol) **5** werden mit einem 20%igen Überschuss PhPCl_2 (113 g, 635 mmol) in Pentan in Vi_2SiCl_2 (**3**) überführt (28.3 g, 186 mmol, 70% d. Th., Kp. $114^\circ\text{C}/760$ mbar).

3 $\delta(^1\text{H})$: 6.35 (s, br, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$); $\delta(^{29}\text{Si})$: 2.4.

6.2 Umsetzung von **3** mit LiBu^t im Verhältnis 1/1, 1/2 und in Gegenwart von Cyclopentadien

Die Reaktionen von **3** mit LiBu^t bei unterschiedlichen Bedingungen (Stöchiometrie, Lösungsmittelmenge, Zusatz von C₅H₆ bei verschiedenen Temperaturen) erfolgten in Anlehnung an die Untersuchungen zum Studium der Reaktivität von ViSiCl₃ gegenüber LiBu^t [4].

(a) *Reaktion von 3 mit 1LiBu^t*. 15.2 g **3** (100 mmol) werden bei –78 °C mit 71.4 ml LiBu^t (100 mmol, 15%ig in Pentan) in 200 ml Pentan zusammengegeben und langsam (über ca. 8 h) auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei erfolgt eine deutlich erkennbare Reaktion unter LiX-Abscheidung (X = H, Cl) bei etwa 0 °C. 12-stündiges Rühren bei Raumtemperatur vervollständigt die Reaktion. Nach der Abtrennung der Reaktionslösung von LiX mittels einer Schutzgasfritte, wird ein Teil dieser Lösung der GC/MS-Analyse zugeführt. Der Hauptteil wird einer fraktionierten Destillation bei 10⁻² mbar unterzogen. Folgende Fraktionen lassen sich gewinnen:

Aus dem Destillat werden die 1,3-Disilacyclobutane **6**, **8** und **9** als *E/Z-cis/trans*-Isomerengemische isoliert.

6 GC: 4 Isomere, Verhältnis 35/48/5/12 (Kapillarsäule OV 101, 50 m) bzw. 3 Isomere, Verhältnis 34/38/28 (gep. Säule SE 52, 4%, 1.7 m); Kp. 75 °C/10⁻² mbar; Ausbeute: 3.8 g, 11 mmol, 22% d.Th. bezogen auf **3**.

$\delta(^1H)$: 5.9–6.1 (m, SiCH=CH₂); 1.3–1.6 (m, CH); 0.9–1.1 (m, CH₂); 0.76 (s, br, Bu^t).

Im ¹³C-NMR-Spektrum spiegeln die Signalintensitäten (31/28/16/14/11) das gaschromatographisch ermittelte Isomerenverhältnis etwa wider; allerdings lassen sich aus dem ¹³C-NMR fünf Isomere von **6** ableiten, die Auflistung der Daten erfolgt in einer Reihung abnehmender Intensitäten.

$\delta(^{13}C)$: =CH₂: 136.74, 136.46, 136.11, 135.44, 138.61; =CH: 133.21, 133.52, 131.37, 134.40, 134.58; -CH₂: 38.67, 38.70, 38.37 -CH: 23.85, 23.78; -CMe₃: 31.60, 31.44, 31.99, 31.78, 31.67; -CMe₃: 29.52, 29.44, 29.58, 29.65, 29.37.

8 GC: 3 Isomere, Verhältnis 23/59/18 (Kap. Säule OV 101, 50 m) bzw. 1 Isomeres (gep. Säule SE 52, 4%, 1.7 m); Kp. 80 °C/10⁻² mbar; Ausbeute: 1.9 g, 5 mmol, 10% d.Th. bezogen auf **3**.

$\delta(^1H)$: 5.9–6.3 (m, SiCH=CH₂); 1.5–1.9 (m, CH); 1.0–1.4 (m, CH₂); 1.01, 0.98 (s, br, Bu^t).

$\delta(^{13}C)$ (Datenfolge mit abnehmenden Intensitäten): =CH₂: 135.72, 135.67, 136.31, 135.35, 135.53; =CH: 134.40, 133.01, 134.52, 134.81, 133.36; -CH₂: 40.21, 39.34, 40.12; -CH: 16.81, 16.28; -CMe₃: 31.78, 31.41, 31.87, 32.03, 32.41; -CMe₃: 29.42, 29.58, 29.47, 29.32, 29.69.

Das Destillat mit einem Siedebereich von 100–160 °C/10⁻² mbar setzt sich hauptsächlich aus den Dimeren **8** und **9** (etwa 25%) und den trimeren Verbindungen **11–13** zusammen (ca. 75%).

(b) *Reaktion von 3 mit 2LiBu^t*. 5 g (33 mmol) **3** werden bei –78 °C mit 23 ml LiBu^t in 200 ml Pentan umgesetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur und 12-stündigem Rühren werden Feststoffe und Reaktionslösung voneinander getrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im HV verbleibt ein farbloses, faseriges Feststoffgemisch, das im Wesentlichen aus **14** besteht (~70%, GC: 1 Peak, gepackte Säule SE 52, 4%, 1.7 m). Nach GC/MS- und massenspektrometrischen Untersuchungen bei verschiedenen Injektortemperaturen (40, 100 und 150 °C) beinhaltet das Substanzgemisch Verbindungen mit Molekülmassen $M^+ = 566, 588$ und

(Fortsetzung siehe S. 192)

Tabelle 2

Durchführung der Cycloadditionsreaktionen

Vinylchlorisilan Nr. (g./mmol)	Pentan (ml)	Dien (g./mmol)	Reakt. temp. ^a (°C)	LiBu ^{1, b} (ml)	Produkte Nr. (g./mmol/%)	K _p (°C/mbar)	Gaschrom. Unter- suchung ^c Isomere/Verhältnis	Eigenschaften der Produkte
3 10/65.8	500	C ₃ H ₆ 5.3/80	-20	47	16 13.1/54.8/83	42/10 ⁻²	3/2:1:4	farblos, flüssig, hochviskos
3 5/33	250	C ₅ Me ₅ H 4.5/33 ^d	25/4 d	23.6	{ 28 5.6/18.1/55 29 3/6/18	{ 100/10 ⁻² 160/10 ⁻²	{ 8/20:0.2:9.8:0.9:0.2: 0.8:0.4:0.1 4 (breit)/18:46:30:6	{ gelb, flüssig, hochviskos gelb, wachsartig
3 8/52.6	1000, C ₆ H ₆	C ₄ H ₁₀ 10/56 ^e	20-25	37.6	34 13/36.8/70	120-130/10 ⁻²	2/70:30	gelb-grün, hochviskos- kristallin
16 3/12.5	250	C ₅ H ₆ 1.7/25	a) 25 ^f	9	16 2.2/90	42/10 ⁻²	s. o.	s. o.
16 3/12.5	250	C ₅ H ₆ 1.7/25	b) 7 ^f	9	{ 18 ~ 1/3/24 ^g 40 ca. 2/3.7/59 (bzgl. 16) ^g	{ ~ 100/10 ⁻² ~ 200/10 ⁻² Rückstand	{ 3/57:33:10 (A) 2/breit ~ 1:4 (B) A: 3/1:3:2 B: 6/6:16:29:29:16:4	{ gelb, hochviskos wachsartig, fest
16 3/12.5	250	DMB 2/25	a) 25 ^f	9	41-43 ^h 2.1/6.1/49	140-160/10 ⁻²	4/30:31:18:21	farblos, flüssig, hochviskos
16 3/12.5	250	DMB 2/25	b) 7 ^f	9	{ 41-43, 46 ^h 1.3/3.8/30 40 ca. 2.5/4.8/38 ^g	{ 140-160/10 ⁻² ~ 200/10 ⁻² Rückstand	{ 7/6:8:15:19:34:12:6 s. o.	{ farblos, flüssig, hochviskos wachsartig, fest ^h

16 3/12.5	250	CHD 2/25	a) 25 ^f	9	47, 48 ⁱ 3.4/10/80	140/10 ⁻²	6/7:35:18:15:23:2	schwach gelb, flüssig, hochviskos
16 3/12.5	250	CHD 2/25	b) ^f	9	{ 47, 48 ⁱ ~ 0.8/2.5/20 40 ~ 3/5.7/46 ^h	140/10 ⁻² ~ 200/10 ⁻² Rückstand	s. o. s. o.	s. o. s. o.
16 3/12.5	250	NBD 2.3/25	a) 25 ^f	9	49 + Isomeres ⁱ 2.3/6.5/52	160/10 ⁻²	2/1:1	farblos, flüssig, hochviskos
16 3/12.5	250	NBD 2.3/25	b) ^f	9	49, 40 ⁱ	160/10 ⁻²	s. o.	s. o.
28 2/6.5	250	CHD 1/12.5	a) ~ 5-20 ^f	4.6	50, 51 ⁱ 1.3/3.3/50 ^j	~ 200/10 ⁻²	5/2:31:24:38:5	farblos, wachsartig, fest
28 2/6.5	250	CHD 1/12.5	b) ^f	4.6	50, 51 ⁱ 1.1/2.8/43 ^j	~ 200/10 ⁻²	s. o.	s. o.
34 2/5.7	250	CHD 0.9/11.4	a) 0-5 ^f	4	53, 54 ⁱ 1.4/3/53	-	3/17:66:17	weiss, kristallin
3 5/33		C ₅ H ₆ 2.2/33	20-100		26 4.3/19.8/60	35/10 ⁻²	2/24:76	flüssig, farblos
26 3/13.8		C ₅ H ₆ 1.3/20	20-100		27 0.8/2.8/20	80-100/10 ⁻²	1/breit	hochviskos, farblos

^a Start einer deutlichen LiCl-Eliminierung. ^b 15%ig in n-Pentan, im Handel erhältlich; gravimetrisch und titrimetrisch ermittelter Gehalt bei Verwendung: 1.4 mmol./ml. ^c Kapillarsäule OV 101, 50 m; Isomerenverhältnisse in der Reihenfolge ansteigender Retentionszeit; Programm: ab 60 °C mit 10 °/min ansteigend bis 250 °C/20 min halten; T (Injektor): 250 °C. ^d Darstellung nach Lit. 11. ^e Übersättigte Lösung in 1 l Benzol; Aufarbeitung: Benzol aus Reaktionsmischung abdestillieren, den festen Rückstand in 2 l Pentan aufnehmen. ^f 34 geht dabei in Lösung, Anthracen (weigehend) und LiCl werden mittels einer Fritte abgetrennt. Pentan wird im HV abgezogen, der Rückstand bei 120-130 °C/HV in eine Vorlage sublimiert/destilliert. ^g 34 läuft als gelb-grüne Schmelze ab und kann (anthracenfrei) in Ether aufgenommen und bei -20 °C auskristallisiert werden. ^h S. Kap. 3 bzw. 6.4. ⁱ S. Kap. 3 bzw. 6.4. ^j Reinheit zwischen 70-80%. ^k Reaktionsrückstand braun-schwarz, teerartig, polymer. ^l Produkte werden nicht aufgetrennt. ^m Ausbeuteverluste, da durch drastische Aufarbeitungsbedingungen partielle Zersetzung erfolgt.

840, deren mögliche Zusammensetzungen unter Punkt 1. angegeben werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **14** zeigt nicht eindeutig zuzuordnende Resonanzen im aliphatischen Bereich, jedoch führt die Kombination aus MS- und ^1H -NMR-Daten (AB-Teilspektrum der $-\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppierung) zur Identifizierung der Verbindung.

14: Ausbeute 3 g (6 mmol, 18% bezogen auf **3**, 73% bezogen auf LiBu^1).

(c) Umsetzungen in Gegenwart von Cyclopentadien [4]

1. 3 g **3** (20 mmol) werden mit 40 mmol LiBu^1 (28 ml) und 4 g C_5H_6 (60 mmol) bei -78°C zusammengegeben. Unter Rühren lässt man über ca. 12 h auf Raumtemperatur erwärmen und arbeitet wie zuvor beschrieben auf. Man isoliert 4 g **16** (16.7 mmol, 83% d. Th.) (vgl. Tab. 2, spektroskopische Charakterisierung s. 6.3). GC/MS-analytisch werden **6**, **9**, **11**, **12**, **20** und massenspektrometrisch **21** (im festen Reaktionsrückstand) in Spuren nachgewiesen. Überschüssiges LiBu^1 setzt sich mit C_5H_6 zu LiCp um, das mit LiCl abfiltriert wird.

2. 3 g **3** (20 mmol) werden mit 40 mmol LiBu^1 bei -78°C zusammengegeben, langsam auf -20°C erwärmt und bei dieser Temperatur 4 h gehalten. Danach tropft man in die Reaktionsmischung 60 mmol (4 g) C_5H_6 in 50 ml Pentan langsam zu und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abtrennung der festen Bestandteile LiX ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Cp}$) werden die pentanlöslichen Produkte durch Kondensation im HV vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 10^{-2} mbar destilliert. Man isoliert ca. 4 g einer flüssigen, viskosen Fraktion (Siedebereich $90\text{--}150^\circ\text{C}$). Diese ergibt ein sehr komplexes Gaschromatogramm, sodass auf eine weitere Auftrennung verzichtet wurde. Folgende Verbindungen lassen sich GC/MS-analytisch nachweisen, die Ausbeuten (ermittelt durch Integration der GC-Peaks) werden in () angegeben: **6** (40), **19** (40), **13** (10); in Spuren sind **8**, **9**, **11**, **16**, **17** und **22–25** identifizierbar.

6.3 [2 + 4]-Cycloadditionsreaktionen von **2**

Die [2 + 4]-Cycloadditionsreaktionen erfolgen in Anlehnung an die Reaktionen von **1** [4]; generell wurde folgende Arbeitsweise gewählt: **3** wird mit der äquimolaren LiBu^1 -Menge und einem 20%igen Dienüberschuss bei -78°C zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch lässt man unter Rühren über 10–12 h auf Raumtemperatur erwärmen und hält es zur Vervollständigung der Reaktion ca. 5–6 h bei dieser Temperatur. Danach werden alle festen Bestandteile mittels einer Schutzgasfritte von der Reaktionslösung abgetrennt. Diese wird GC/MS-analytisch untersucht und durch Kondensation/Destillation bei 10^{-2} mbar in die Produkte aufgetrennt, die anschliessend spektroskopisch charakterisiert werden. In Tab. 2 sind die Reaktionsansätze, die Produkte und Ausbeuten sowie die Siedepunkte, Eigenschaften und die gaschromatographisch ermittelte Anzahl von Isomeren aufgelistet.

6.4 Cycloadditionsreaktionen von **30**, **35** und **36**

Um die Reaktionsprodukte der Cycloadditionsreaktionen von **30**, **35** und **36** miteinander vergleichen zu können, wird je eine Reaktion bei Raumtemperatur und eine aus -78°C unter langsamer Erwärmung durchgeführt. Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgt wie unter 6.3 beschrieben, bzw. es wird die dem Ansatz entsprechende Dienmenge in n-Pentan nach zwei- bis dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur der LiBu^1 /Silan-Mischung zugetropft.

NMR-spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte; Zuordnung vgl. Lit. [4]

16: 4 Isomere, *exo/endo-E/Z*; $\delta(^1\text{H})$: 6.12 (m, SiCH=CH₂); 2.82, 2.63, 2.15–2.37 (m, H(4)/H(1)); 5.6–6.2 (m, H(5)/H(6)); 1.27–1.52 (Max. 1.35), 1.52–2.1 (m, H(3)/H(7)); 1.05, 1.03, 1.01 (s, Verh. 2/1/1, Bu¹); 0.98–1.27 (m, CH-CH₂); 0.8–0.92, 0.3 (m, CH-CH₂)

$\delta(^{13}\text{C})$: Auflistung der Daten in Reihung abnehmender Intensitäten. 137.0, 138.0, 135.8, 136.5 (=CH₂); 130.3, 131.9, 132.2, 132.3, 136.2, 128.2, 128.1, 132.0, 133.4, 137.7, 133.3, 133.7 (=CH); 44.7, 44.5, 45.0 (CH₂, C(8)); 42.2, 43.6, 43.5 (CH₂, C(7)); 36.1, 34.1, 34.5, 34.0 (CH, C(1)); 47.5, 49.9, 48.0, 50.8 (CH, C(4)); 20.9, 24.7 (CH, C(3)); 31.69, 31.65, 32.6, 32.8 (CMe₃, C(9)); 30.05, 30.0, 30.1, 28.5 (CMe₃, C(10)); $\delta(^{29}\text{Si})$: 15.7, 13.9, 17.7.

26: $\delta(^1\text{H})$: 5.98 (s, br, SiCH=CH₂); 2.85, 3.1 (m, H(1)/H(4)); 6.03 (m, H(2)/H(3)); 0.8–2.1 (m, H(5)–H(7)); $\delta(^{13}\text{C})$ [$\delta^{26}\text{-exo}$]: 30.5 [29.8] (CH, C(1)); 42.9 [43.3] (CH, C(2)); 26.9 [26.9] (CH₂, C(3)); 45.0 [47.1] (CH, C(4)); 51.1 [51.1] (CH₂, C(7)); 136.8, 133.7, 132.7 [138.0, 135.3, 132.0] (CH, C(5)/C(6)/SiCH=CH₂); 137.0 [137.7] (SiCH=CH₂).

27: $\delta(^1\text{H})$: 2.87, 3.12 (m, H(1)/H(4)); 6.05 (m, H(2)/H(3)); 0.72–2.07 (m, H(5)–H(7)).

28: $\delta(^1\text{H})$: 1.67, 1.60, 1.50 (s, br, zus. 6H, MeC=C); 1.15 (s, br, 3H) und 1.00 (d, ³J(HH) 6 Hz, 3H) (MeCC=C); 0.77 (d, ³J(HH) 6 Hz, 3H) und 0.70 (d, ³J(HH) 6 Hz) (MeCH); 1.01 (s, Bu¹); 1.77–2.02 (m, CH); 6.15 (m, SiCH=CH₂); 0.9–1.27 (m, CH-CH₂); 0.9, 0.4 (m, CH-CH₂);

$\delta(^{13}\text{C})$: 2 Isomere trennbar, Verhältnis ~ 2 (A)/1 (B); Isomeres A [Isomeres B]: 7.8, 11.0, 12.2, 13.0, 16.4 [7.6, 10.6, 11.8, 16.3] (CCH₃); 44.1 [45.2] (C(1)); 33.9 [36.6] (C(3)); 55.2 [52.8] (C(4)); 135.7, 134.5 [136.0, 135.3] (C(5), C(6)); 57.4 [52.7] (C(7)); 39.5 [38.2] (C(8)); 30.8 [31.1] (C(9)); 29.8 [29.9] (C(10)); 133.8 [133.3] (SiCH=CH₂); 136.4 [137.0] (SiCH=CH₂); weitere δ geringer Intensität: 10.2, 10.3, 15.9 (CCH₃); 44.2 (C(1)); 53.9, 54.3 (C(4)); 57.8 (C(7)); 38.5, 40.4 (C(8)); 31.4 (C(9)); 29.6, 29.4 (C(10)); 133.0, 133.3 (SiCH=CH₂); 136.7, 138.0 (SiCH=CH₂).

$\delta(^{29}\text{Si})$: A 21.2; B 12.9.

34: $\delta(^1\text{H})$: 7.13 (m, 8H, CH arom.); 5.74 (m, SiCH=CH₂); 4.24 (d, ³J(HH) 2.5 Hz, 1H); 3.98 (s, 1H); 1.05 oder 0.85 (m, 1H); 1.3–1.5 (m, 2H); 0.96 (s, Bu¹); $\delta(^{13}\text{C})$ *E/Z*: 42.0 [42.1] (C(1)); 24.5 [24.7] (C(3)); 54.1 [54.3] (C(4)); 126.8(2C), 126.6, 126.5, 126.3, 126.2, 125.6, 124.9 [127.2, 126.0, 125.97, 125.5 (2C), 125.0, 124.8, 124.6] (C(9)–C(16)); 143.0, 139.1, 138.3, 137.5 [141.8, 140.8, 136.1, 135.5] (C(5)–C(8)); 43.8 [44.3] (C(17)); 31.4 [31.7] (C(18)); 29.8 [29.7] (C(19)); 132.3 [131.2] (SiCH=CH₂); 137.0 [138.1] (SiCH=CH₂); $\delta(^{29}\text{Si})$ *E*: 8.3; *Z* = 7.6.

35 + DMB $\delta(^1\text{H})$: 3.0, 2.8, 2.17–2.52 (m, H(4)/H(1)); 5.9–6.2 (H(5)/H(6)); 4.9–5.3 (m, CCH=CH₂); 2.44 (m, 2H); 1.7–2.44, 1.25–1.7 (m, H(3)/H(7)); 2.02, 1.85 (s, br, 3H); 1.95 (m); 0.75–0.97 (m, 1H, CHCH₂); 1.15, 1.11, 1.10 (Max.), 1.06, 1.01 (s, br, Bu¹); $\delta(^{29}\text{Si})$: 12.7, 14.5 (*I* = 2/1); (3 weitere intensitätsschwache Signale um 10.7).

35 + CHD $\delta(^1\text{H})$: 5.75–6.5 (m, =CH); 3.1, 2.92, 2.77 (m, H(4)/H(1)); 1.27–2.15 (m); 0.72–0.97, 0.22–0.45 (m, CHCH₂); 1.13, 1.12, 1.08, 1.06 (s, Bu¹); 1.0–1.25(m); $\delta(^{29}\text{Si})$: 10.7, 8.5 (*I* = 3/1).

40: $\delta(^1\text{H})$: 2.9, 2.7, 2.15–2.52 (m, H(4)/H(1)); 5.52–6.27 (m, H(5)/H(6)); 0.65–2.15 (m); 0.98 (s, br, Bu¹).

Tabelle 3

C, H-Analysenwerte einiger Cycloadditionsverbindungen und der 1,3-Disilacyclobutane **6** und **8**

Verbindungs- Nummer	Gef. (ber.) (%)	
	C	H
	64.38	8.92
16	(65.00)	(8.75)
	48.97	6.02
26	(49.54)	(5.50)
	58.67	6.65
27	(59.15)	(6.34)
	70.32	9.72
28	(69.68)	(10.00)
	75.48	6.67
34	(75.00)	(7.10)
	81.01	11.23
35 + DMB	(80.23)	(11.63)
	81.41	10.79
35 + CHD	(80.70)	(11.11)
	80.76	11.25
35 + NBD	(81.36)	(10.73)
	80.66	11.81
30 + CHD	(81.55)	(11.65)
	83.81	9.67
36 + CHD	(84.58)	(9.25)
	54.98	4.72
6	(55.17)	(4.60)
	73.18	12.46
8	(73.47)	(12.24)

35 + NBD: $\delta(^1H)$: 5.7–6.2 (m, H(5)/H(6)); 2.3–2.6 (m, H(4)/H(1)); 1.4 (m, H(3)/H(7) und 2H); 3.02 (m, 2H); 2.02–1.65 (m, 3H); 1.2 (m, CHCH₂); 1.12, 1.07 (s, br, Bu¹); zur Zuordnung s. Lit. 12.

$\delta(^{13}C)$: 34.99, 35.04, 40.0, 42.7, 43.7, 44.1, 45.1, 45.3 (CH₂); 11.1, 11.4, 12.2, 13.8, 14.5, 16.2, 20.1, 20.4, 27.2, 27.7, 36.3, 39.8, 41.4, 48.4, 51.3 (CH); 32.0, 32.3, 32.4, 32.6 (CMe₃); 30.0, 30.2, 30.5, 30.7 (CMe₃).

Die Numerierung der H-Atome in den Spiroverbindungen ausgehend von Silaethen **35** bezieht sich lediglich auf den Norbornenrest.

30 + CHD $\delta(^1H)$: 1.56 (m, MeC=C); 1.56, 1.51 (br, 6H); 1.27 (s, br, 3H); 1.01 (MeCC=C); 0.55–0.72 (m, MeCH); 1.84 (m, CH); 1.01, 0.97, 0.96, 0.86 (s, br, Bu¹); 5.64 (m, =CH); 0.6–2.3 (m, CH, CH₂)

36 + CHD $\delta(^1H)$: 7.1 (m, 8H, CH arom.); 5.7 (m, =CH); 4.15–4.6 (m, 2H); 0.72–2.4 (m, CH, CH₂); 1.02 (s, br, Bu¹).

In Tab. 3 sind die C,H-Analysenwerte einiger Cycloadditionsverbindungen angegeben.

Anmerkung: Zum besseren Verständnis werden in der vorliegenden Arbeit die synthetisierten Silaheterocyclen mit exocyclischer SiC-Doppelbindung und die darauf aufbauenden Spiroverbindungen abweichend von der rationellen Nomenklatur bezeichnet. Dies sei für die Silaethene **30**, **35** und **36** erläutert.

35: 3-(2', 2'-Dimethylpropyl)-2-(3'', 3''-dimethylbutyliden)-2-silabicyclo[2.2.1]hept-5-en.

30: 3-(2', 2'-Dimethylpropyl)-2-(3'', 3''-dimethylbutyliden)-1,4,5,6,7-pentamethyl-2-silabicyclo[2.2.1]hept-5-en.

36: Dibenzo[5,6 : a,7,8 : a]-3-(2', 2'-dimethylpropyl)-2-(3'', 3''-dimethylbutyliden)-2-silabicyclo[2.2.2]octan.

Diese kleine Auswahl "rationeller Nomenklatur" zeigt die Notwendigkeit der "Vereinfachung".

Dank

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten, den Firmen Bayer AG und Wacker-Chemie GmbH für die Bereitstellung wertvoller Chemikalien.

Herrn Prof. Dr. J. Grobe gebührt mein Dank für wertvolle Diskussionsbeiträge, dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster für die GC/MS- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Messungen.

Literatur

- 1 P.R. Jones, T.F.O. Lim, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2013. P.R. Jones, T.F.O. Lim, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 8447. P.R. Jones, T.F.O. Lim, M.L. McBee, R.A. Pierce, J. Organomet. Chem., 159 (1978) 99. P.R. Jones, T.F.O. Lim, R.A. Pierce, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 4970. P.R. Jones, M.E. Lee, L.T. Lin, Organometallics, 2 (1983) 1039. P.R. Jones, A.H.-B. Cheng, T.E. Albanesi, Organometallics, 3 (1984) 78. P.R. Jones, J.M. Rozell, Jr., B.M. Campbell, Organometallics, 4 (1985) 1321.
- 2 N. Auner, Z. Anorg. Allg. Chem., 558 (1988) 87.
- 3 N. Auner, Z. Anorg. Allg. Chem., 558 (1988) 55.
- 4 N. Auner, J. Organomet. Chem., 353 (1988) 275.
- 5 N. Auner, in Vorbereitung.
- 6 N. Auner, C. Seidenschwarz, R. Probst, in Vorbereitung.
- 7 R.F. Cunico, J. Org. Chem., 36 (1971) 929.
- 8 N. Auner, Habilitationsschrift, Münster, 1987.
- 9 N. Auner, J. Organomet. Chem., 336 (1987) 59.
- 10 N. Auner, J. Grobe, J. Organomet. Chem., 188 (1980) 25.
- 11 R.S. Threlkel, J.E. Bercaw, J. Organomet. Chem., 136 (1977) 1.
- 12 T. Sasaki, S.E. Guchi, M. Sugimoto, F. Hibi, J. Org. Chem., 37 (1972) 2317.