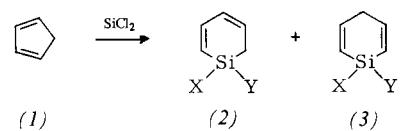


## Silabenzol<sup>[\*\*]</sup>

Von Günther Maier, Gerhard Mihm und Hans Peter Reisenauer<sup>[\*]</sup>

Wenn es stimmt, daß Silabenzol durch eine beträchtliche Delokalisierungsenergie<sup>[1a]</sup> ausgezeichnet ist und die bisherigen Syntheseversuche<sup>[2]</sup> lediglich an der hohen Reaktivität der polaren C=Si-Doppelbindung gescheitert sind, dann sollte das Molekül in einer Matrix bei tiefen Temperaturen fassbar sein. Wir berichten hier über die experimentelle Verwirklichung<sup>[3,4]</sup> dieser Vorstellung.

Aus 1,1-Dichlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (2a)<sup>[5a,b]</sup>, das durch Copyrolyse des Dimers von Cyclopentadien (1) mit Hexachlordin silan<sup>[5c]</sup> bei 540 °C in 25% Ausbeute [neben 5–10% (3a)<sup>[1b]</sup>] zugänglich ist, erhielten wir durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> in Ether bei Raumtemperatur das Dihydro-derivat (2b)<sup>[5c,d]</sup> (80%; Kp = 97 °C). Umsetzung von (2b) mit Phosphorpentachlorid<sup>[6]</sup> in Tetrachlorkohlenstoff bei 0 °C führt zum monofunktionalisierten Silacyclohexadien (2c) (55%; Kp = 62 °C/40 Torr)<sup>[7]</sup>. Mit Natriumacetat (Ether, 12 h, 20 °C) wird daraus das Monoacetat (2d) (80%; Kp = 50 °C/0.3 Torr), mit Allylmagnesiumbromid (Ether, 90 min Rückfluß) der noch aussichtsreichere<sup>[4,8]</sup> Silabenzol-Vorläufer (2e) (75%; Kp = 90 °C/75 Torr)<sup>[9]</sup> gebildet.



(a), X = Y = Cl; (b), X = Y = H; (c), X = H, Y = Cl;  
(d), X = H, Y = O-CO-CH<sub>3</sub>; (e), X = H, Y = CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>

Die Massenspektren von (2d) und (2e) zeigen außer den Molekülmassenlinien ein intensives Signal bei der Massenzahl von Silabenzol ( $m/e=94$ ). Wird (2e) direkt vor der Ein-

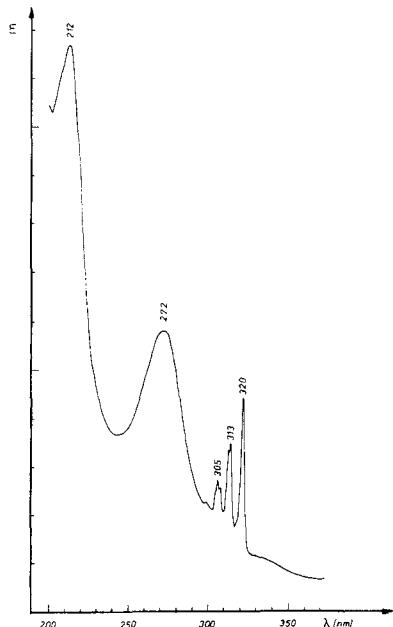


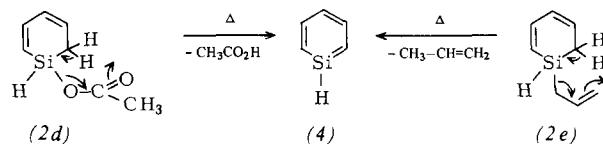
Abb. 1. UV-Spektrum von Silabenzol (4) in Argon bei 10 K [Pyrolyse von (2d) oder (2e); Extinktionskoeffizienten können aus methodischen Gründen nicht angegeben werden].

[\*] Prof. Dr. G. Maier, cand. chem. G. Mihm, Dr. H. P. Reisenauer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

gangsschleuse des Spektrometers pyrolysiert, so treten charakteristische Veränderungen im Spektrum auf. Ab 500 °C nehmen die Massenlinien bei  $m/e=136$  [(2e)], 95 [(2e) – Allyl] und 94 [(4)] ab, diejenige bei 42 (Propen) wird intensiver. Dies deutet an, daß unter diesen Bedingungen die erwünschte Abspaltung vom Propen beginnt.

Wir haben daraufhin (2d) und (2e) durch Kurzzeit-Pyrolyse<sup>[10]</sup> fragmentiert und die Fragmente gemeinsam mit Argon auf einem 10 K kalten Fenster kondensiert. Das UV-Spektrum des Pyrolyseprodukts hat den für ein  $\pi$ -gestörtes Benzol zu erwartenden Habitus (vgl. Abb. 1). Die drei Banden bei  $\lambda=212$ , 272 und 320 nm fügen sich in die Reihe der bei anderen donorschützten Heterobenzolen<sup>[2,11]</sup> beobachteten bathochromen Verschiebungen ein. Die Absorptionen sind schon nach kurzer Belichtung<sup>[12]</sup> nicht mehr wahrnehmbar.



Die IR-spektroskopische Verfolgung der Thermolyse von (2e) ist nicht weniger instruktiv. Das IR-Spektrum der matrix-isolierten Produkte weist außer den Banden für Propen charakteristische Banden bei  $\tilde{\nu}=418$ , 566, 698, 886, 1259, 1353, 1500, 1526 und 2217 cm<sup>-1</sup> auf. Wir ordnen diese dem Silabenzol (4) zu, denn sie verschwinden sowohl bei Bestrahlung in Argon bei 10 K<sup>[12]</sup> als auch beim Auftauen der Matrix<sup>[13]</sup>. Die Si—H-Valenzschwingung von (4) liegt bei 2217 cm<sup>-1</sup>, also zwischen der eines Wasserstoffatoms an einem sp<sup>3</sup>-hybridisierten Siliciumatom [(2b) und (2e): 2140 cm<sup>-1</sup>] und der für Silaethen berechneten (2480 cm<sup>-1</sup>)<sup>[14]</sup>.

Diese Befunde zeigen in Kombination mit den PE-spektroskopischen Ergebnissen<sup>[3]</sup>, daß die Esterpyrolyse von (2d) und die Retroen-Spaltung von (2e) zum lange gesuchten Silabenzol (4) führen. Dieses Molekül ist bei extrem tiefen Temperaturen in einer Argon-Matrix stabil.

Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 364 b]

[1] a) M. J. S. Dewar, Vortrag auf der ISNA-II-Tagung in Lindau, 1974; Pure Appl. Chem. 44, 767 (1975); M. J. S. Dewar, D. H. Lo, Ch. A. Ramsden, J. Am. Chem. Soc. 97, 1311 (1975); b) R. O. W. Baumgärtner, Dissertation, Universität Marburg 1978.

[2] Zusammenfassung: P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 232 (1975).

[3] PE-spektroskopische Studie siehe B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, Angew. Chem. 92, 56 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 1 (1980).

[4] a) Indirekter Nachweis von Silatoluol als reaktives Zwischenprodukt: Th. J. Barton, D. S. Banasiak, J. Am. Chem. Soc. 99, 5199 (1977); Th. J. Barton, G. T. Burns, ibid. 100, 5246 (1978); b) PE-spektroskopischer Beweis für Silatoluol: B. Solouki, A. Bowling, H. Bock, Th. J. Barton, G. T. Burns, ibid., im Druck.

[5] a) R. Benkeser, R. F. Cunico, J. Organomet. Chem. 4, 284 (1965); b) E. A. Chernyshov, N. G. Komalenkova, S. A. Bashkirova, Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl.) 205, 642 (1972); c) H.-J. Hwang, R. T. Conlin, P. P. Gaspar, J. Organomet. Chem. 94, C38 (1975); d) die Strukturen der Silacyclohexadiene (2) sind durch <sup>1</sup>H-NMR- und UV-Spektren sowie hochauflöste Massenspektren gesichert.

[6] S. Mawaziny, J. Chem. Soc. A 1970, 1641.

[7] Durch Bisfunktionalisierung von (2a) kann man leicht das Dimethoxy-, Diphenoxy-, Diacetoxyl-, Bis(methylthio)-, Bis(phenylthio)- und Bis(dimethylamino)-Derivat gewinnen. Eine Eliminierung zu entsprechend substituierten Silabenzolen ist jedoch nicht gelungen [1b]. Lediglich bei der Thermolyse von 1,1-Bis(methylthio)-1-sila-2,4-cyclohexadien lassen sich ähnliche UV-Absorptionen wie beim unsubstituierten Silabenzol (4), jedoch bathochrom verschoben, erkennen, die von Silathioanisol herrühren könnten.

[8] Die Eliminierung von Propen nach Art einer Retroen-Reaktion hat sich zur Einführung von C=Si-Doppelbindungen bestens bewährt: E. Block, L. K. Revelle, J. Am. Chem. Soc. 100, 1630 (1978); H. Bock, persönliche Mitteilung.

[9] (2e)/(3e) lassen sich gaschromatographisch bei Raumtemperatur an einer 4m-Polypropylenglykol-Säule vollständig trennen.

- [10] Pyrolyseofen direkt mit Tieftemperaturzelle (Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Firma Air Products) gekoppelt;  $780^{\circ}\text{C}/10^{-5}$  Torr; Pyrolyserohr aus Quarz ( $8 \times 50$  mm); Distanz Ofenausgang – Fenster 50 mm.
- [11] Phospha- und Arsabenzol: *A. J. Ashe, III*, J. Am. Chem. Soc. 93, 3293 (1971); Stibabenzol: *ibid.* 93, 6690 (1971); Zusammenfassung: *Acc. Chem. Res.* 11, 153 (1978).
- [12] Licht der Wellenlänge 254 oder 320 nm. Vermutlich wandelt sich Silabenzol hierbei in Dewar-Silabenzol um (neue Banden bei  $\nu = 559, 591, 689, 728, 761, 818, 1084, 1263, 1890, 2142 \text{ cm}^{-1}$ ). Silicium begünstigt aufgrund der bevorzugten  $\text{sp}^3$ -artigen Hybridisierung die Dewar-Form mit Si in Brückenkopfposition. Nach STO-3G-Rechnungen ([1b]; *R. O. W. Baumgärtner, G. Maier, M. T. Reetz*, unveröffentlicht) ist der Energieunterschied zwischen monocyclischer und Dewar-Form von 75.7 kcal/mol bei Benzol/Dewar-Benzol auf 29.5 kcal/mol bei Silabenzol/Dewar-Silabenzol erniedrigt.
- [13] Bei 37 K, wenn die Argon-Matrix weich genug ist, um intermolekulare Reaktionen zuzulassen, ist Silabenzol noch existenzfähig. Nach Aufwärmen auf  $\approx 80$  K – Argon dampft dabei völlig ab – ist zwar noch Propen, aber kein (4) mehr zu beobachten.
- [14] *B. Schlegel, S. Wolfe, K. Mislow*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 246.

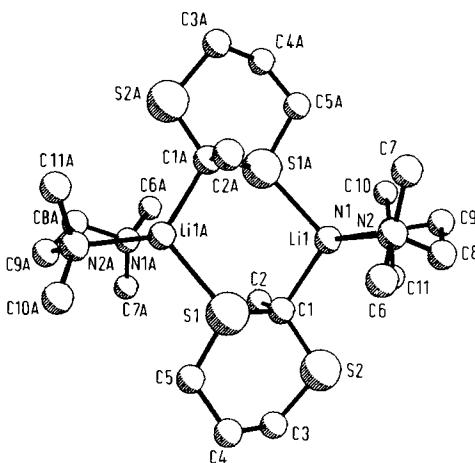
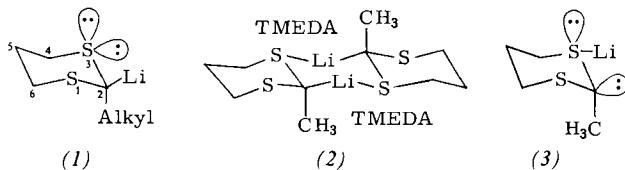


Abb. 1. Struktur des Dimers (2) ohne Wasserstoffatome. Die Zeichnung wurde mit dem Programm PLUTO (Cambridge Crystallographic Data Centre) angefertigt (siehe Tabelle 1).

### Kristallstruktur von 2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian-Tetramethylethyldiamin (1/1)

Von René Amstutz, Dieter Seebach, Paul Seiler, Bernd Schweizer und Jack D. Dunitz<sup>[a]</sup>

Das Fehlen zuverlässiger Strukturinformationen über  $\alpha$ -heterosubstituierte Organolithium-Verbindungen steht im Gegensatz zur Fülle der Erfahrungen mit ihrer Reaktivität<sup>[1]</sup>. Für Lithiodithiane<sup>[2]</sup> wurde aus Abfangversuchen mit 2,4-disubstituierten Derivaten auf die Struktur (1) mit äquatorialem Lithium geschlossen<sup>[3a]</sup>, was mit einer  $n(\text{C})-\sigma^*(\text{S}-\text{C})$ -hyperkonjugativen Wechselwirkung (anomerer Effekt)<sup>[3b]</sup>



vereinbar ist. Die im folgenden beschriebene Kristallstrukturanalyse des *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin-(TMEDA)-Komplexes von 2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian<sup>[4]</sup> ergibt die *dimere*<sup>[5a]</sup> Struktur (2), in der zwei Lithiumatome jeweils benachbarte äquatoriale Positionen an den beiden Dithianmolekülen einnehmen.

Kristallines (2) wurde erhalten, indem man zu einer Lösung von 2-Methyl-1,3-dithian und TMEDA (je  $3.7 \cdot 10^{-2}$  M) in Hexan/Cyclohexan (1:1) bei  $-30^{\circ}\text{C}$  die äquivalente Menge Butyllithium (1.6 M in Hexan) gab und mehrere Tage bei  $-20^{\circ}\text{C}$  stehen ließ. Ein Einkristall wurde mit Tetradecan als Kleber in einem Kapillarröhrchen mit 0.3 mm Durchmesser fixiert und bei  $-150^{\circ}\text{C}$  vermessen. Alle Operationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Auswertung von 3406 Reflexen ergab die in Abbildung 1 gezeigte Struktur ( $R = 0.028$ , H-Atome isotrop, übrige Atome anisotrop verfeinert); in Tabelle 1 sind die Bindungslängen und -winkel angegeben.

Das zentrosymmetrische Dimer besteht aus drei linear *trans*-verknüpften Sechsringssesseln, vergleichbar einem Perhydroanthracen, mit zwei spiranartig gebundenen TMEDA-Li-Fünfringen. Die Anordnung der Dithian- und der Chelat-

Tabelle 1. Strukturdaten des Komplexes (2). Bindungslängen [pm,  $\sigma \leq 0.5$  pm], Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ,  $\sigma \leq 0.1^{\circ}$ ]. Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $Z = 2$ ,  $a = 976.0$ ,  $b = 1379.6$ ,  $c = 1109.7$  pm;  $\beta = 88.64^{\circ}$ . Die Messungen wurden mit einem automatischen Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator (Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung) und Kühlvorrichtung durchgeführt.

#### Bindungslängen:

$\text{C}1-\text{C}2$  153.0,  $\text{C}1-\text{S}2$  178.2,  $\text{C}1-\text{S}1$  180.3,  $\text{C}1-\text{Li}1$  218.6,  $\text{C}3-\text{C}4$  152.6,  $\text{C}3-\text{S}2$  183.0,  $\text{C}4-\text{C}5$  152.6,  $\text{C}5-\text{S}1$  182.5,  $\text{C}6-\text{N}1$  146.9,  $\text{C}7-\text{N}1$  146.8,  $\text{C}8-\text{C}9$  151.4,  $\text{C}8-\text{N}1$  147.8,  $\text{C}9-\text{N}2$  147.7,  $\text{C}10-\text{N}2$  146.8,  $\text{C}11-\text{N}2$  147.1,  $\text{N}1-\text{Li}1$  213.8,  $\text{N}2-\text{Li}1$  217.0,  $\text{S}1-\text{Li}1$  251.6

#### Bindungswinkel:

$\text{C}2-\text{C}1-\text{S}2$  111.9,  $\text{C}2-\text{C}1-\text{S}1$  112.1,  $\text{C}2-\text{C}1-\text{Li}1$  108.9,  $\text{S}2-\text{C}1-\text{S}1$  109.4,  $\text{S}2-\text{C}1-\text{Li}1$  111.4,  $\text{S}1-\text{C}1-\text{Li}1$  102.9,  $\text{C}4-\text{C}3-\text{S}2$  113.0,  $\text{C}3-\text{C}4-\text{C}5$  112.7,  $\text{C}4-\text{C}5-\text{S}1$  112.7,  $\text{C}9-\text{C}8-\text{N}1$  111.9,  $\text{C}8-\text{C}9-\text{N}2$  110.8,  $\text{C}6-\text{N}1-\text{C}7$  109.1,  $\text{C}6-\text{N}1-\text{C}8$  109.6,  $\text{C}6-\text{N}1-\text{Li}1$  111.1,  $\text{C}7-\text{N}1-\text{C}8$  110.4,  $\text{C}7-\text{N}1-\text{Li}1$  117.1,  $\text{C}8-\text{N}1-\text{Li}1$  99.1,  $\text{C}9-\text{N}2-\text{C}10$  110.7,  $\text{C}9-\text{N}2-\text{C}11$  110.3,  $\text{C}9-\text{N}2-\text{Li}1$  103.7,  $\text{C}10-\text{N}2-\text{C}11$  108.4,  $\text{C}10-\text{N}2-\text{Li}1$  118.1,  $\text{C}11-\text{N}2-\text{Li}1$  105.4,  $\text{C}1-\text{S}2-\text{C}3$  105.4,  $\text{C}1-\text{S}1-\text{C}5$  104.8,  $\text{C}1-\text{S}1-\text{Li}1$  110.3,  $\text{C}5-\text{S}1-\text{Li}1$  107.3,  $\text{C}1-\text{Li}1-\text{N}1$  120.1,  $\text{C}1-\text{Li}1-\text{N}2$  116.2,  $\text{C}1-\text{Li}1-\text{S}1$  103.0,  $\text{N}1-\text{Li}1-\text{N}2$  86.4,  $\text{N}1-\text{Li}1-\text{S}1$  120.5,  $\text{N}2-\text{Li}1-\text{S}1$  110.7

ringe weicht nur wenig von der in nicht metallierten Dithianen<sup>[4]</sup> bzw. in anderen TMEDA-Li-Derivaten<sup>[5b]</sup> ab. Neuartig ist der zentrale Sechsring des Dimers. Der Unterschied der Abstände  $\text{Li}-\text{C}$  und  $\text{Li}-\text{S}$  ist mit 33 pm praktisch gleich groß wie die Differenz der Kovalenzradien von Kohlenstoff und Schwefel (27 pm); zudem befindet sich Lithium an diesen beiden Atomen in Tetraederposition<sup>[6]</sup>. Die Wechselwirkung des Lithiums mit dem carbanionoiden Kohlenstoff des einen und mit dem Schwefel des anderen Dithianringes ist also vergleichbar, so daß man nicht festlegen kann, ob es sich um ein Dimer des  $\text{C}-\text{Li}-$  (1) oder eines  $\text{S}-\text{Li}-$  Monomers (3) handelt. Die Struktur des Komplexes zeigt, daß vielleicht sterische Faktoren die äquatoriale Position des Lithiums bewirken und nicht, wie früher angenommen<sup>[3]</sup>, elektronische: Die Methylgruppe ist der kleinste der drei Substituenten am Dithianring und sollte daher axial stehen<sup>[7]</sup>. Man darf wohl annehmen, daß die gefundene Kristallstruktur auch für Lithiodithiane im üblichen Solvens Tetrahydrofuran relevant ist: Die Sauerstoffatome dürfen dort die Rolle der Stickstoffatome übernehmen.

Eingegangen am 21. September 1979 [Z 366]

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. R. Amstutz, P. Seiler, Dr. B. Schweizer, Prof. Dr. J. D. Dunitz  
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[1] Vgl. D. Seebach, K.-H. Geiss, J. Organomet. Chem. Library 1, 1 (1976).  
[2] D. Seebach, Synthesis 1969, 17; D. Seebach, E. J. Corey, J. Org. Chem. 40, 231 (1975); B.-Th. Gröbel, D. Seebach, Synthesis 1977, 357.  
[3] a) A. G. Abatjoglou, E. L. Eliel, L. F. Kuyper, J. Am. Chem. Soc. 99, 8262 (1977), zit. Lit.; b) J.-M. Lehn, G. Wipff, ibid. 98, 7498 (1976); J.-M. Lehn, G.