

bindung stört. Das Alkinon (2), $R=C_5H_{11}$, reagiert so in 77% Ausbeute zum Alkinol (6).

Die IR- und Massenspektren sowie die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und die Elementaranalysen der neuen Verbindungen stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Anwendungen^[9] der beschriebenen Michael-Additionen sind in Arbeit.

Arbeitsvorschrift

Eine aus Heptin (0.61 ml, 4.6 mmol) und Butyllithium (4.7 mmol, $\approx 1.6\text{ N}$ in Hexan) in 15 ml wasserfreiem THF unter Argon hergestellte (-45 bis -10°C , 2 h), -50°C kalte Li-Acetylid-Lösung wird zu 1.32 g (4.2 mmol) 1,1,1-Triphenyl-3-penten-2-on (-50°C kalte Lösung in 50 ml wasserfreiem THF) gegeben. Nach Aufwärmen über Nacht auf Raumtemperatur gießt man in Wasser und arbeitet mit Ether auf. „Flash“-Chromatographie^[10] des Rohproduktes über SiO_2 (5 cm Säulendurchmesser, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan } 3:1$) ergab 1.46 g (86%) (2), $R=C_5H_{11}$ (4-Methyl-1,1,1-triphenyl-5-undecin-2-on). – Eine Lösung von 190 mg (0.46 mmol) dieses Ketons in 8 ml THF wird bei -45°C mit 1.4 ml einer 1 N Lösung von LiBHET_3 in THF umgesetzt. Nach Aufwärmen und Röhren (40 h) wird mit 3 ml 1 N Salzsäure versetzt und mit Ether aufgearbeitet. Über eine kurze SiO_2 -Säule wird Triphenylmethan abgetrennt, und das erhaltene 3-Methyl-4-decin-1-ol wird destilliert (Kugelrohr) [60 mg (77%); $K_p=60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr; ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta=84.14$ (s), 81.53 (s), 61.58 (t), 39.93 (t), 31.12 (t), 28.87 (t), 23.18 (d), 22.22 (t), 21.74 (q), 18.72 (t), 13.96 (q)].

Eingegangen am 31. Oktober 1980 [Z 787]

- [1] G. Stork, R. Borch, J. Am. Chem. Soc. 86, 935 (1964); R. T. Hansen, D. B. Carr, J. Schwartz, ibid. 100, 2244 (1978), zit. Lit.
- [2] Cu-Acetylide addieren nicht an Enone: G. H. Posner, Org. React. 19, 1 (1972); E. J. Corey, D. J. Beames, J. Am. Chem. Soc. 94, 7210 (1972).
- [3] a) D. Seebach, R. Locher, Angew. Chem. 91, 1024 (1979), zit. Lit. b) Über sterische Effekte bei Michael-Additionen siehe auch: J. Mulzer, G. Hartz, U. Kuhl, G. Brüntrup, Tetrahedron Lett. 1978, 2949; C. H. Heathcock, J. E. Ellis, J. S. Dutcher, J. Org. Chem. 41, 2670 (1976); R. H. Schlessinger, J. L. Herrmann, J. E. Richman, Tetrahedron Lett. 1973, 3271.
- [4] a) H. O. House, Acc. Chem. Res. 9, 59 (1976); b) I. Fleming: Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979; siehe auch die Diskussion in: S. Hünig, G. Wehner, Chem. Ber. 113, 302, 324 (1980).
- [5] a) A. Loupy, J.-M. Lefour, B. Deschamps, J. Seyden-Penne, Nouv. J. Chim. 4, 121 (1980); b) J.-M. Lefour, A. Loupy, Tetrahedron 34, 2597 (1978); C. A. Brown, A. Yamaichi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 100; c) M. El-Bouz, L. Warzski, Tetrahedron Lett. 1980, 2897, zit. Lit.
- [6] P. G. Gassman, P. K. G. Hodgson, R. J. Balchunis, J. Am. Chem. Soc. 98, 1275 (1976).
- [7] Vgl. K. E. Schulte, J. Reisch, A. Mock, Arch. Pharm. (Weinheim) 295, 627 (1962).
- [8] H. C. Brown, S. C. Kim, Synthesis 1977, 635.
- [9] Siehe z. B. die Übersichtsartikel (Acetylene als Synthesezwischenprodukte) K. Sonogashira, S. Takahashi, J. Synth. Org. Chem. Jpn. 38, 648 (1980); C. A. Henrick, Tetrahedron 33, 1845 (1977); R. Rossi, Synthesis 1977, 817.
- [10] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).

Silaethen^[**]

Von Günther Maier, Gerhard Mihm und Hans Peter Reisenauer^[*]

Ermittigt durch die erfolgreiche Matrixisolierung von Silabenzol^[1] haben wir uns an das unsubstituierte Sila-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-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 dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

ethen^[2] herangewagt. Während Derivate^[3] bekannt sind, stand der einwandfreie Nachweis^[4] des für die experimentelle Überprüfung der theoretischen Voraussagen^[5] besonders wichtigen Grundkörpers noch aus. Wir berichten über die Erzeugung von Silaethen (5a) durch Retrodienspaltung und seinen IR- und UV-spektroskopischen Nachweis.

1,1-Dichlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (1c)^[1a] gibt mit Acetylendicarbonsäuredimethylester das Addukt (2c) (Tabelle 1), dessen Kurzzeitpyrolyse im Stickstoffstrom bei 400°C mit Benzol als Treibmittel zu Phthalsäuredimethylester und Phthalsäureanhydrid führt.

Versucht man, das als Zwischenprodukt zu vermutende 1,1-Dichlor-1-silaethen (5c) durch sofortiges Einfrieren der bei der Vakuumblitzpyrolyse (650°C , 10^{-4} Torr)^[6] entstehenden Bruchstücke in Argon bei 10 K zu fassen, so lassen sich außer den Banden für die schon erwähnten Arene IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu}=1008$, 732 und 593 cm^{-1} registrieren. Dieselben Banden sind auch zu erkennen, wenn der aus (1c) und Perfluor-2-buten leicht zugängliche Bicyclus (3c)^[7] (Tabelle 1) auf gleiche Weise gespalten wird. Diese Beobachtung und der Befund, daß die Normal-Kurzzeitpyrolyse (650°C , 0.2 Torr, Auffangen der Produkte bei 77 K) von (3c) nur α -Bis(trifluormethyl)benzol (4) und Tetrachlorsilacyclobutan (6c)^[8] ergibt, legen es nahe, die in der Matrix gemessenen Absorptionen dem 1,1-Dichlor-1-silaethen (5c) zuzuordnen.

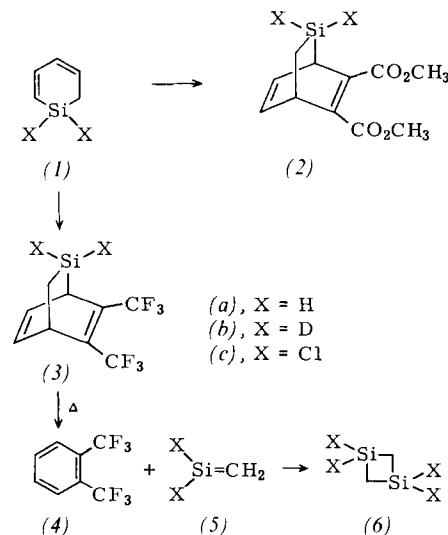


Tabelle 1. Syntheseverbedingungen sowie physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen (2c), (3a), (3b) und (3c). IR (Film) [cm^{-1}]; NMR: δ -Werte rel. TMS (in CDCl_3 , wenn nichts anderes vermerkt).

(2c): 6 h Rückfluß in Toluol; 57%; $K_p=130^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. – IR: 1740, 1730, 1718 (CO), 1635, 1600 (CC), 562 (SiCl). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 1.00 (2 H, d), 3.40–4.30 (2 H, m, + 2 CH_3), 6.13–6.54 (2 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$: 15.00, 37.12, 38.31, 51.81, 51.93, 128.72, 131.78, 136.46, 139.32, 164.31, 165.26. – Korrekte Elementaranalyse

(3a): Autoklav, 5 h, 90°C ; 52%; $K_p=90^\circ\text{C}/100$ Torr. – IR: 2160 (SiH), 1655, 1605 (CC). – $^1\text{H-NMR}$: 0.82 (2 H, q), 3.53 (2 H, d), 3.94 (1 H, d), 4.20 (1 H, m), 5.90–6.33 (2 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ [a]: 6.94, 29.23, 35.19, 116.37, 127.28, 129.85, 130.38. – MS: $m/e=258.0299$ (ber.), 258.0291 (gef.)

(3b): wie (3a), 50%; $K_p=90^\circ\text{C}/100$ Torr. – IR: 1655, 1605 (CC), 1585, 1565 (SiD). – $^1\text{H-NMR}$: 0.82 (2 H, d), 3.92 (1 H, d), 4.20 (1 H, m), 5.88–6.28 (2 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ [a]: 6.85, 29.26, 35.18, 116.46, 127.33, 129.85, 130.42. – MS: $m/e=260.0425$ (ber.), 260.0425 (gef.)

(3c): wie (3a), 71%; $K_p=75^\circ\text{C}/5$ Torr. – IR: 1660, 1610 (CC), 570 (SiCl). – $^1\text{H-NMR}$: 1.01 (2 H, q), 3.94 (1 H, d), 4.14 (1 H, d), 6.01–6.56 (2 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ [a]: 14.26, 36.03, 37.56, 114.78, 128.98 [b], 132.04. – MS: $m/e=325.9520$ (ber.), 325.9515 (gef.)

[a] Die C-Atome der CF_3 -Gruppen sind unter den Aufnahmebedingungen nicht beobachtbar. [b] Zwei olefinische C-Atome zeigen zufällig die gleiche chemische Verschiebung.

Noch aussagekräftiger ist das thermische Verhalten der unchlorierten Silaethen-Vorstufen (*3a*) und (*3b*), die bequem aus (*1a*)^[1a] bzw. dem aus (*1c*) mit LiAlD₄ hergestellten Silacyclohexadien (*1b*) erhalten werden können.

Erhitzen von (*3a*) bzw. (*3b*) auf 420 °C im N₂-Strom unter Zusatz von Cyclohexan^[7] bewirkt glatte Bildung von (*4*) und dem hydrierten bzw. deuterierten 1,3-Disilacyclobutanen (*6a*) bzw. (*6b*)^[8].

Bei Anwendung der Kombination von Vakuumblitzpyrolyse (650 °C, 10⁻⁴ Torr) und Matrixisolation mißt man außer den Banden für (*4*) die in Tabelle 2 aufgeführten IR-Absorptionen. Letztere verschwinden beim Belichten ($\lambda = 254$ nm) des Kondensats^[9]. Dasselbe geschieht beim Aufstauen der Argonmatrix auf 35 K. Hier entstehen die entsprechenden 1,3-Disilacyclobutane (*6a*) und (*6b*).

Tabelle 2. In der Argonmatrix gemessene IR- und UV-Absorptionen der Silaethene (*5a*), (*5b*) und (*5c*) sowie der Dimerisierungsprodukte (*6a*), (*6b*) und (*6c*).

Silaethene (<i>5</i>)		1,3-Disilacyclobutane (<i>6</i>)
IR [cm ⁻¹]	UV [nm]	IR [cm ⁻¹]
(<i>5a</i>) 2239 (m), 2219 (m), 985 (w), 927 (w), 817 (s), 741 (s)	258 [a]	(<i>6a</i>) 2160–2140 (m), 961 (s), 899 (s)
(<i>5b</i>) 1635 (m), 1600 (m), 952 (w), 759 (s), 719 (s), 396 (w)	259 [a]	(<i>6b</i>) 1677 (m), 1654 (m), 786 (s), 689 (s)
(<i>5c</i>) 1008 (m), 732 (s), 593 (m)	246 [a]	(<i>6c</i>) [b]

[a] Die Extinktion ist wesentlich höher als die der α -Bande von (*4*). [b] Die geringe Intensität der Banden von (*6c*) ermöglicht keine eindeutige Identifizierung.

Die den antisymmetrischen und symmetrischen SiH- und SiD-Valenzschwingungen zukommenden Banden sind von hohem diagnostischem Nutzen. Eine Lage oberhalb 2200 cm⁻¹ ist beim Silabenzol (2217 cm⁻¹)^[1a] gefunden worden. Die noch höheren Wellenzahlen (2239 und 2219 cm⁻¹) sprechen dafür, daß es sich beim Produkt aus (*3a*) um eine Verbindung mit Wasserstoffatomen an einem sp²-hybridisierten Siliciumatom handelt^[3a]. Diese experimentell bestimmten Lagen befinden sich zwischen den rechnerisch ermittelten Werten (2480^[5c] und 2160^[4] cm⁻¹). Die Richtigkeit der Zuordnung folgt aus der Verschiebung der genannten Banden zu sehr viel niedrigeren Wellenzahlen (1635 und 1600 cm⁻¹) in dem aus der deuterierten Vorstufe (*3b*) gebildeten Produkt.

Vergleiche des Matrix-UV-Spektrums von getrennt aufgedampftem Aren (*4*) mit den bei der Pyrolyse von (*3a*), (*3b*) und (*3c*) erhaltenen Matrixspektren machen deutlich, daß sich die Silaethene (*5a*), (*5b*) und (*5c*) durch ausgeprägte UV-Maxima (Tabelle 2)^[10] auszeichnen. Sie verschwinden parallel zu den zugehörigen IR-Banden beim Belichten oder Aufstauen der Matrices.

Angemerkt sei: der gebräuchlichste Zugang zu Silaethenen, nämlich die Pyrolyse der entsprechenden Silacyclobutane^[2,4], ist auf den Grundkörper nicht übertragbar. Anstatt (*5a*) kann man^[11] nach der Vakuumblitzpyrolyse nur Propen, Ethen und Acetylen als Spaltprodukte in der Argonmatrix nachweisen.

Folgende Schlüsse lassen sich ziehen: 1. Das unsubstituierte Silaethen (*5a*) und seine Derivate (*5b*) und (*5c*) sind existenzfähige, durch IR- und UV-Spektren identifizierbare Spezies. 2. Sie sind nur matrixisoliert bei 10 K stabil. 3. Beim Aufwärmen der Matrix dimerisieren sie zu 1,3-Disilacyclobutanen.

Eingegangen am 14. Januar,
ergänzt am 27. Mai 1981 [Z 790a]

- [1] a) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, Angew. Chem. 92, 58 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 52 (1980); b) PE-spektroskopische Studie: B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, ibid. 92, 56 (1980) bzw. 19, 51 (1980).
- [2] Zusammenfassungen über das Silaethen-Problem: a) P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 232 (1975); b) L. E. Gusel'nikov, N. S. Namekin, V. M. Vdovin, Acc. Chem. Res. 8, 18 (1975); c) L. E. Gusel'nikov, N. S. Namekin, Chem. Rev. 79, 529 (1979).
- [3] Neueste Arbeiten über die Charakterisierung von 1,1-Dimethyl-1-silaethen: a) O. M. Nefedov, A. K. Mal'tsev, V. N. Khabasheskii, V. A. Korolev, J. Organomet. Chem. 201, 123 (1980); b) L. E. Gusel'nikov, V. V. Volkova, V. G. Avakyan, N. S. Namekin, ibid. 201, 137 (1980); c) P. G. Mahaffy, R. Gutowsky, L. K. Montgomery, J. Am. Chem. Soc. 102, 2854 (1980); d) 1,1,2-Trimethyl-1-silaethen: O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kolc, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton, M. L. Turney, ibid. 98, 7844 (1976); e) M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, H. Shechter, ibid. 98, 7846 (1976); f) 1-Methyl-1-silaethen: T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, ibid. 101, 5427 (1979); 103, 1845 (1981); g) durch sterische Hindernis stabilisierte Silaethene: A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, ibid. 101, 83 (1979); A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 191.
- [4] Unsere Ergebnisse widersprechen einer Veröffentlichung, nach der Silaethen in kondensierter Phase bei 77 K stabil sein soll: N. Auner, J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. 459, 15 (1979).
- [5] Theorie: a) Vollständige Literaturübersicht in [2c]; b) neueste theoretische Arbeit: J. D. Goddard, T. Yoshioka, H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. 102, 7644 (1980); siehe auch M. Hanamura, S. Nagase, K. Morokuma, Tetrahedron Lett. 1981, 1813; c) berechnetes IR-Spektrum von Silaethen: H. B. Schlegel, S. Wolfe, K. Mislow, Chem. Commun. 1975, 246; eine neue Rechnung gibt für die asymm. und symm. SiH-Valenzschwingung 2346 bzw. 2338 cm⁻¹ (H. B. Schlegel, persönliche Mitteilung).
- [6] Pyrolyseofen direkt mit Tieftemperaturzelle (Displex Closed Refrigeration System CSA 202 der Firma Air Products) gekoppelt, Pyrolyserohr aus Quarz (8 × 50 mm). Distanz Ofenausgang – Fenster 50 mm.
- [7] Diels-Alder-Addukte dieser Art sind schon früher als potentielle Silaethen-Quellen vorgeschlagen worden: T. J. Barton, E. Kline, J. Organomet. Chem. 42, C21 (1972); siehe auch T. J. Barton, Pure Appl. Chem. 52, 615 (1980).
- [8] Identifiziert durch Vergleich mit den publizierten spektralen Daten der Verbindungen (6): a) G. Fritz, E. Matern, Z. Anorg. Allg. Chem. 426, 28 (1976); b) R. M. Irwin, J. M. Cooke, J. Laane, J. Am. Chem. Soc. 99, 3273 (1977); c) N. Auner, J. Grobe, J. Organomet. Chem. 188, 151 (1980).
- [9] Dabei beobachtet man neue IR-Absorptionen [ausgehend von (*5a*) bei 2004 und 1935 cm⁻¹, ausgehend von (*5b*) bei 1454 und 1405 cm⁻¹], die von Silaniden (Silylenen) oder Silylradikalen herrühren könnten: D. E. Milligan, M. E. Jcox, J. Chem. Phys. 52, 2594 (1970).
- [10] 1,1-Dimethyl-1-silaethen, hergestellt durch Pyrolyse von 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan, zeigt in Argon bei 10 K ein Absorptionsmaximum bei 244 nm.
- [11] a) Eigene Versuche; b) A. K. Mal'tsev, V. N. Khabasheskii, O. M. Nefedov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 247, 383 (1979).

Silaethen: Hochkorrelierte Wellenfunktion und photoelektronenspektroskopischer Nachweis^[**]

Von Pavel Rosmus, Hans Bock, Bahman Solouki, Günther Maier und Gerhard Mihm^[*]

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Quantenchemische ab-initio-Verfahren, welche die Elektronenkorrelation weitgehend einbeziehen^[1,2], ermöglichen zuverlässige theoretische Vorhersagen experimentell nicht bekannter Moleküleigenschaften^[3]. So lassen sich Ionisie-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. P. Rosmus, Dr. B. Solouki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. G. Mihm
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[**] Vorausgehende Arbeit über hochkorrelierte Wellenfunktionen: H. J. Werner, P. Rosmus, J. Chem. Phys. 73, 2319 (1980). Zugleich 25. Mitteilung über Analyse und Optimierung von Gasphasenreaktionen. – 24. Mitteilung: H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, Chem. Ber., im Druck.