

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, $\approx 1.6N$ in Hexan) in 15 ml wasserfreiem THF unter Argon hergestellte (-45 bis $-10^\circ C$, 2 h), $-50^\circ C$ kalte Li-Acetylid-Lösung wird zu 1.32 g (4.2 mmol) 1,1,1-Triphenyl-3-penten-2-on ($-50^\circ C$ 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, CH_2Cl_2 /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 $-45^\circ C$ mit 1.4 ml einer 1 N Lösung von $LiBHET_3$ in THF umgesetzt. Nach Aufwärmen und Rühren (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%); $K_p = 60^\circ C/10^{-2}$ 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. Köhl, 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. Wartski, 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 Synthesewissenprodukte) 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^[*]

Ermutigt 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 Retrodienspal- tung und seinen IR- und UV-spektroskopischen Nach- weis.

1,1-Dichlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (1c)^[1a] gibt mit Ace- tylendicarbon säuredimethylester das Addukt (2c) (Tabelle 1), dessen Kurzzeitpyrolyse im Stickstoffstrom bei $400^\circ C$ 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 ($650^\circ C$, 10^{-4} Torr)^[6] ent- stehenden Bruchstücke in Argon bei 10 K zu fassen, so las- sen sich außer den Banden für die schon erwähnten Arene IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1008$, 732 und 593 cm^{-1} registrie- ren. Dieselben Banden sind auch zu erkennen, wenn der aus (1c) und Perfluor-2-butan leicht zugängliche Bicyclus (3c)^[7] (Tabelle 1) auf gleiche Weise gespalten wird. Diese Beobachtung und der Befund, daß die Normal-Kurzzeit- pyrolyse ($650^\circ C$, 0.2 Torr, Auffangen der Produkte bei 77 K) von (3c) nur *o*-Bis(trifluormethyl)benzol (4) und Tetra- chlordisilacyclobutan (6c)^[8] ergibt, legen es nahe, die in der Matrix gemessenen Absorptionen dem 1,1-Dichlor-1-sila- ethen (5c) zuzuordnen.

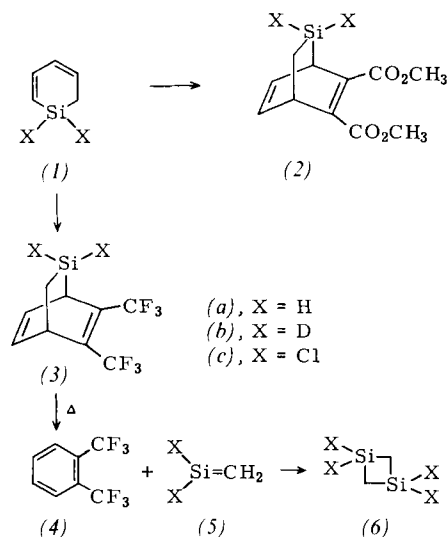


Tabelle 1. Synthesbedingungen sowie physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen (2c), (3a), (3b) und (3c). IR (Film) [cm^{-1}]; NMR: δ -Werte rel. TMS (in $CDCl_3$, wenn nichts anderes vermerkt).

(2c): 6 h Rückfluß in Toluol; 57%; $K_p = 130^\circ C/10^{-2}$ Torr. – IR: 1740, 1730, 1718 (CO), 1635, 1600 (CC), 562 (SiCl). – 1H -NMR (CCl_4): 1.00 (2H, d), 3.40–4.30 (2H, m, +2 CH_3), 6.13–6.54 (2H, m). – ^{13}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, $90^\circ C$; 52%; $K_p = 90^\circ C/100$ Torr. – IR: 2160 (SiH), 1655, 1605 (CC). – 1H -NMR: 0.82 (2H, q), 3.53 (2H, d), 3.94 (1H, d), 4.20 (1H, m), 5.90–6.33 (2H, m). – ^{13}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%; $K_p = 90^\circ C/100$ Torr. – IR: 1655, 1605 (CC), 1585, 1565 (SiD). – 1H -NMR: 0.82 (2H, d), 3.92 (1H, d), 4.20 (1H, m), 5.88–6.28 (2H, m). – ^{13}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%; $K_p = 75^\circ C/5$ Torr. – IR: 1660, 1610 (CC), 570 (SiCl). – 1H -NMR: 1.01 (2H, q), 3.94 (1H, d), 4.14 (1H, d), 6.01–6.56 (2H, m). – ^{13}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-Disilacyclobutan (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 Auftauen 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 (5)		1,3-Disilacyclobutane (6)
	IR [cm ⁻¹]	UV [nm]	IR [cm ⁻¹]
(5a)	2239 (m), 2219 (m), 985 (w), 927 (w), 817 (s), 741 (s)	258 [a]	(6a) 2160–2140 (m), 961 (s), 899 (s)
(5b)	1635 (m), 1600 (m), 952 (w), 759 (s), 719 (s), 396 (w)	259 [a]	(6b) 1677 (m), 1654 (m), 786 (s), 689 (s)
(5c)	1008 (m), 732 (s), 593 (m)	246 [a]	(6c) [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^[3f]. 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 Auftauen 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. Nametkin, V. M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.* 8, 18 (1975); c) L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *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. Khabashesku, V. A. Korolev, *J. Organomet. Chem.* 201, 123 (1980); b) L. E. Gusel'nikov, V. V. Volkova, V. G. Avakyan, N. S. Nametkin, *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. Tumey, *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 Hinderung kinetisch 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, Y. 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 Silandiolen (Silylenen) oder Silylradikalen herrühren könnten: D. E. Milligan, M. E. Jacox, *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. Khabashesku, O. M. Nefedov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 247, 383 (1979).

Silaethen: Hochkorrelierte Wellenfunktion und photoelektronen-spektroskopischer 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.