

(C<sub>2</sub>)p-Orbitale mit dem (β)C-C-σ-Orbital (Abb. 4). Er nahm weiter an, daß die Hyperkonjugation des (C<sub>2</sub>)p-Orbitals mit dem (β)C-H-σ-Orbital weniger wichtig ist. Die Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBO)<sup>[12]</sup> von Cyclohexanon zeigt jedoch, daß das π\*<sub>C=O</sub>-Orbital stärker mit dem (β)C-H-σ-Orbital in Wechselwirkung tritt als mit dem (β)C-C-σ-Orbital. Da die Wechselwirkungen von π<sub>C=O</sub>- und π\*<sub>C=O</sub>-Orbitalen mit bindenden und antibindenden (β)C-H- und (β)C-C-Orbitalen alle symmetriee erlaubt sind, ist es a priori schwierig vorauszusagen, welche Wechselwirkungen dominieren, ohne quantenmechanische Rechnungen durchzuführen.

Welchen Einfluß hat das Fluoratom in der 3(e)-Position von Cyclohexanon auf die relative Größe der π-Orbitale auf der axialen und äquatorialen Seite der C-O-Bindung? Tabelle 1 zeigt die AO-Koeffizienten am Carbonyl-C-Atom der relevanten Orbitale. Der Beitrag des 2s(C)-AOs im π-Orbital ist größer beim 3(e)-Fluorcyclohexanon als in Cyclohexanon. Demnach sagt die FMO-Theorie richtig voraus, daß ein elektronegativer Substituent in der 3(e)-Position von Cyclohexanon die Bevorzugung des axialen Angriffs noch verstärkt. Tabelle 1 zeigt weiter, daß der Beitrag des 2s(C)-AOs zu den π-Orbitalen im 3(a)-Fluorcyclohexanon kleiner ist als im Cyclohexanon. In der Tat sagen unsere Berechnungen der Übergangszustände 3\*(a) und 3\*(e) (Abb. 2) eine Bevorzugung des äquatorialen Angriffs bei der LiH-Addition an 3(a)-Fluorcyclohexanon voraus. Der äquatoriale Angriff wird um 2.3 kcal mol<sup>-1</sup> günstiger als der axiale berechnet. Der Grund dafür ist die bessere Wechselwirkung zwischen dem Hydrid-Ion und 3(a)-Fluorcyclohexanon (5.6 kcal mol<sup>-1</sup>, Abb. 2). Dies ist ein weiteres Argument gegen das Cieplak-Modell<sup>[2]</sup>, das einen axialen Angriff unabhängig davon vorhersagt, ob der elektronegative Substituent in axialer oder äquatorialer Position steht. Der Übergangszustand für den axialen Angriff ist zusätzlich aufgrund der sterischen Wechselwirkung zwischen dem Fluorsubstituenten und dem Hydrid-Ion benachteiligt. Unsere Voraussage, daß ein elektronegativer Substituent in 3(a)-Stellung in Cyclohexanon bevorzugt äquatorial von einem Nucleophil angegriffen wird, muß noch experimentell nachgewiesen werden.

Die durch elektronische Wechselwirkungen verursachte Bevorzugung des axialen Angriffs an Cyclohexanon kann allerdings durch andere Faktoren zugunsten des äquatorialen Angriffs übertroffen werden, zum Beispiel durch sterische Wechselwirkungen im Falle von räumlich anspruchsvollen Nucleophilen<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 19. April 1991 [Z 4514]

CAS-Registry-Nummern:

LiH, 7580-67-8; Cyclohexanon, 108-94-1; 3-Fluorcyclohexanon, 167409-00-7; Methylencyclohexan, 1192-37-6; 3-Fluormethylencyclohexan, 135256-49-4.

- [1] a) M. Chérest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2201, 2205; b) N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 62.
- [2] a) A. S. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4540; b) A. S. Cieplak, B. D. Tait, C. R. Johnson, *ibid.* 111 (1989) 8447.
- [3] a) M.-H. Lin, J. E. Silver, W. J. Noble, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5155; b) G. Metha, F. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6140; c) Y. Nagao, M. Goto, M. Ochiai, *Chem. Lett.* 1990, 1507.
- [4] a) Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 908; b) S. S. Wong, M. N. Paddon-Row, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 456; c) G. Frenking, K. F. Köhler, M. T. Reetz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 57; b) I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York 1976.
- [6] Die Geometrien und Schwingungsfrequenzen wurden auf HF/3-21G-Niveau, Gesamtenergien auf MP2/6-31G(d)-Niveau berechnet. Dazu wurde die Convex-Version des GAUSSIAN 90 Programmpakets benutzt: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foreman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzales, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA 1990.

- [7] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5560.
- [8] a) E. Eliel, R. S. Ro, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5992; b) E. Eliel, S. R. Schroeter, *ibid.* 87 (1965) 5031.
- [9] Es sind die 2p(o)-Koeffizienten des 6-31G(d) Basissatzes dargestellt, die 2p(i)-Koeffizienten sind viel kleiner, zeigen aber den gleichen Trend.
- [10] Das Vorzeichen des 2p-AOs auf der axialen Seite ist das gleiche wie das des 2s-Anteils im HOMO und im LUMO. Daher sind die Grenzorbitale auf der axialen Seite des Cyclohexanonrings größer und auf der äquatorialen Seite kleiner.
- [11] a) J. Klein, *Tetrahedron Lett.* 1983, 4307; b) J. Klein, *Tetrahedron* 30 (1974) 3349.
- [12] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 889.
- [13] E. C. Ashby, J. T. Laemmle, *Chem. Rev.* 75 (1975) 521.

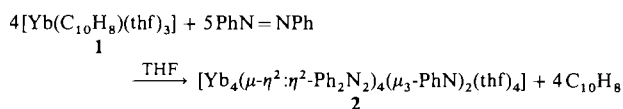
## Reduktion von Azobenzol durch Naphthalin-ytterbium: Ein vierkerniger Ytterbium(III)-Komplex mit 1,2-Diphenylhydrazido(2-) und Phenylimido-Liganden\*\*

Von Alexander A. Trifonov, Mikhail N. Bochkarev\*, Herbert Schumann\* und Jörg Loebel

Ytterbiumhalogenide sind in der Lage, N<sub>2</sub> bei Anwesenheit von Naphthalinalkalimetall-Verbindungen unter milden Bedingungen bis zu N<sup>3-</sup> zu reduzieren<sup>[1-3]</sup>, wobei es bisher jedoch nicht gelang, stickstoffhaltige Zwischenprodukte zu isolieren. [ $\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{N}_2$ ], der erste N<sub>2</sub>-Komplex eines Lanthanoids, wurde beim Umkristallisieren von [ $\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ ] in N<sub>2</sub>-Atmosphäre erhalten<sup>[4]</sup>. Decamethylsamarocen reagiert auch mit Azobenzol unter Bildung von drei unterschiedlichen Samarium(III)-Komplexen mit reduzierten Azobenzoleinheiten als Brückenliganden<sup>[5,6]</sup>. Azobenzol wird ebenfalls von Dicyclopentadienylytterbium(II) unter Bildung von [ $\text{Yb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{thf})_2(\text{N}_2\text{Ph}_2)_2$ ] reduziert<sup>[6]</sup>.

Wir untersuchten die Reaktion von Azobenzol mit einem aus Ytterbium(II)-iodid und Naphthalinlithium erhaltenen Reagens als Modell für eine möglicherweise über eine N<sub>2</sub>-Fixierung am Ytterbium ablaufende N<sub>2</sub>-Reduktion und berichten hier über die Isolierung eines stabilen Zwischenproduktes, das laut Röntgenstrukturanalyse als vierkerniger Ytterbium(III)-Komplex vorliegt.

Ytterbium(II)-iodid reagiert mit Naphthalinlithium in THF unter Bildung eines schwarzen, pyrophoren Pulvers, das zum großen Teil aus [ $\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{thf})_3$ ] **1** besteht<sup>[7]</sup>. Gibt man **1** in dieser Form zu einer Lösung von Azobenzol in THF bei 20 °C, so färbt sich diese rotbraun. Nach ca. einer Woche scheiden sich tiefrote Kristalle von **2** ab, die sich anschließend nicht mehr in organischen Lösungsmitteln lösen.



**2** weist bei Raumtemperatur das für Yb<sup>III</sup>-Verbindungen zu erwartende magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 4.3$  BM auf.

[\*] Prof. Dr. M. N. Bochkarev, Dr. A. A. Trifonov  
Institut für Organometallchemie  
Akademie der Wissenschaften  
Nizhny Novgorod (UdSSR)  
Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. J. Loebel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[\*\*] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 65. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 64. Mitteilung: H. Schumann, L. Esser, J. Loebel, A. Dietrich, D. van der Helm, Xinhua Ji, *Organometallics*, im Druck.

Die Verbindung ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Hydrolyse ergibt unter Entwicklung von nur wenig  $H_2$  neben  $Yb(OH)_3$  und THF auch  $PhNH_2$ ,  $PhN=NPh$  und  $PhNNHPh$  im Molverhältnis 1:2:2. Beim Erhitzen von **2** über  $76^\circ C$  wird THF abgespalten; oberhalb  $154^\circ C$  zersetzt sich **2** unter Dunkelfärbung.

Die aus THF erhaltenen Einkristalle von **2** enthalten zwei Moleküle THF pro Formeleinheit. Ihre Röntgenstrukturanalyse<sup>[8, 9]</sup> zeigt, daß vier Yb-Atome einen planaren Rhombus mit Inversionszentrum bilden. Sie sind über vier  $\eta^2:\eta^2$ -koordinierte Azobenzoleinheiten sowie über zwei  $\mu_3$ -NPh-Liganden verbrückt, die durch Reduktion eines fünften Azobenzolmoleküls (Aufnahme von vier Elektronen) entstanden sind (Abb. 1, 2). Je ein Stickstoffatom der vier verbrücken-

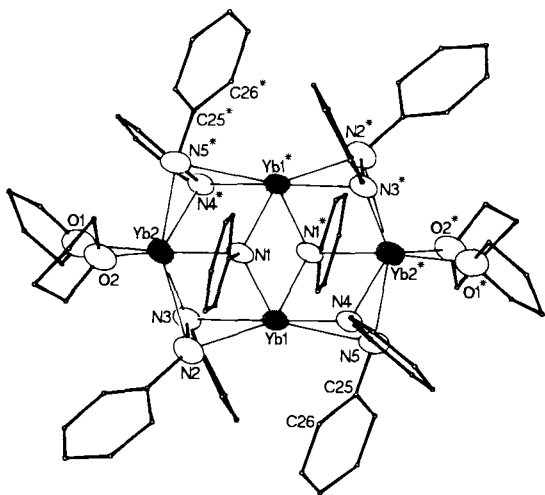


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Die Yb-, N- und O-Atome sowie die wichtigen C-Atome sind nummeriert (H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Yb1...Yb2 336.5(2), Yb1...Yb2\* 336.9(2), Yb1-N1\* 223(1), Yb1-N3 254(1), Yb1-N5 259(1), Yb1...C26 286(2), Yb2-N2 257(1), Yb2-N4\* 235(1), Yb2-O1 236(1), N2-N3 147(2), N2-C7 143(2), N3-C13 143(2), N1-C1 144(2), Yb...Yb1\* 344.1(2), Yb1-N1 221(2), Yb1-N2 227(1), Yb1-N4 229(1), Yb1...C25 280(2), Yb2-N1 229(1), Yb2-N3 220(2), Yb2-N5\* 229(1), Yb2-O2 235(1), N4-N5 147(2), N4-C19 146(2), N5-C25 141(2), N1...N1\* 280(2), Yb1-Yb2-Yb1\* 61.46(3), Yb2-Yb1-Yb2\* 118.54(3), Yb1-N1-Yb1\* 101.7(6), N1-Yb1-N1\* 86.8(4), N2-Yb1-N3 34.9(5), O1-Yb2-O2 78.3(5), C1-N1-Yb2 107(1), C7-N2-N3 118(1), C13-N3-N2 115(1).

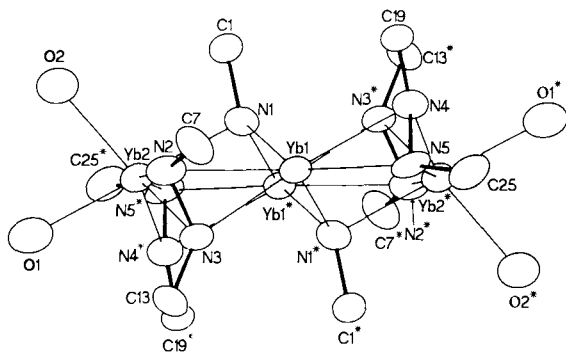


Abb. 2. Ansicht des  $Yb_4N_{10}O_4$ -Skeletts und der tertiären C-Atome von **2**.

den  $PhNNPh$ -Liganden liegt in der  $Yb_4$ -Ebene (maximale Abweichung: 3 pm), wobei der Abstand zu dem jeweils „über“ oder „unter“ dieser Ebene angeordneten zweiten Stickstoffatom (147 pm) der N-N-Bindungslänge in Hydrazin<sup>[10]</sup> entspricht und damit beträchtlich länger ist als der N-N-Abstand in Azobenzol (124.7 pm<sup>[10]</sup>). Jedes Stickstoffatom verbindet zwei Ytterbiumatome über eine kurze N-Yb-

Einfachbindung (221–229 pm) und eine längere, koordinative Bindung (254–259 pm)<sup>[11, 12]</sup>. Diese Bindungsverhältnisse entsprechen denen im zweikernigen Komplex  $[Yb(\eta^5-C_5H_5)(thf)_2(N_2Ph_2)_2]$ <sup>[6]</sup>. Die Phenylringe der  $PhNNPh$ -Liganden sind *cis*-orientiert mit Diederwinkeln von  $72(2)$  und  $81(2)^\circ$ . Der durchschnittliche N- $C_{Ph}$ -Abstand liegt in der Größenordnung der N-C-Abstände in Azobenzol<sup>[13]</sup>.

Jedes der beiden Stickstoffatome N1 und N1\* der durch reduktive Spaltung eines fünften Azobenzolmoleküls entstandenen  $NPh$ -Liganden ( $N1 \cdots N1^* = 280$  pm) besetzt die Spitze einer trigonalen Pyramide, deren Grundfläche durch Yb1, Yb1\* und Yb2 bzw. durch Yb1, Yb1\* und Yb2\* gebildet wird. In Bezug auf die  $Yb_4$ -Ebene liegt N1 über und N1\* unter dieser Ebene. Die Bindungen zu den zentralen Atomen Yb1 und Yb1\* sind kürzer (221 pm) als die zu den zusätzlich von jeweils zwei THF-Liganden koordinierten, peripheren Atomen Yb2 und Yb2\* (229 pm). Die Atome Yb2, N3, Yb1, N1\*, Yb1\* und N4\*, sowie Yb2\*, N3\*, Yb1\*, N1, Yb1 und N4 bilden jeweils einen  $Yb_3N_3$ -Sechsering in Sesselkonformation. Die beiden Ringe sind über Yb1 und Yb1\* miteinander verbunden.

Die Koordinationszahl 7 von Yb2 und Yb2\* kann von Yb1 und Yb1\* nicht erreicht werden, da sie durch den abschirmenden Effekt der Phenylgruppen an einer weiteren Koordination durch THF gehindert werden. Daß daraus aber keine Koordinationslücke resultiert, zeigen die überraschend engen Yb-C-Kontakte zwischen Yb1 und C25 (280 pm) sowie Yb1 und C26 (286 pm). Diese liegen in der Größenordnung von Yb-C-Abständen bei der  $\eta^2$ -artigen Koordination von Yb an die Phenylgruppen in  $[Yb_2(\eta^2-C_6H_5)_5(thf)_4]$ <sup>[14]</sup> sowie den Abständen zwischen Samarium und den Benzol-Liganden in  $[Sm(\eta^6-C_6H_6)](AlCl_4)_3$  (290 pm)<sup>[15]</sup>,  $[Sm(\eta^6-C_6H_4Me_2)](AlCl_4)_3$  (279 pm)<sup>[16]</sup> oder  $[Sm(\eta^6-C_6Me_6)](AlCl_4)_3$  (283 pm)<sup>[17]</sup>. Diese Wechselwirkungen erklären auch die unerwartet kurze Bindungslänge Yb2\*-N4 (235 pm) sowie die Tatsache, daß der Diederwinkel C19-N4-N5-C25 mit  $81^\circ$  größer ist als der Diederwinkel C7-N2-N3-C13 von  $72^\circ$ , da keine ähnlich kurzen Abstände zwischen Yb1 und den Kohlenstoffatomen der an N2 und N3 gebundenen Phenylringe vorliegen.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig entgastem Lösungsmitteln und in Argonatmosphäre durchgeführt. 1.23 g (2.4 mmol) **1** werden zu einer Lösung von 0.43 g (2.4 mmol) Azobenzol in 60 mL THF bei Raumtemperatur gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 45 min gerührt, von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat eine Woche bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dabei fällt **2** in Form tieferer Kristalle aus. Nach Dekantieren und Trocknen im Vakuum beträgt die Ausbeute 0.54 g (45%). Zersetzungsbereich: 76 bis  $154^\circ C$ . Korrekte C,H,N-Analyse. IR (CsI):  $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 3060$  (m), 1580 (s), 1460 (s), 1250 (s), 1040 (s), 930 (m), 870 (m), 780 (s), 750 (s), 690 (s).

Eingegangen am 12. März 1991 [Z 4492]

CAS-Registry-Nummern:

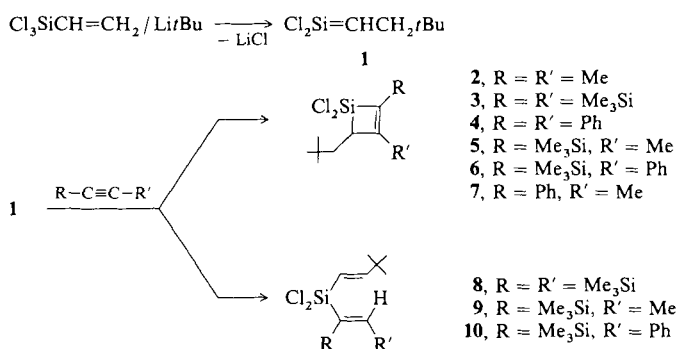
**1**, 123923-16-0; **2**, 135258-02-5; **2** · 2 THF, 135283-79-3;  $PhN=NPh$ , 103-33-3.

- [1] M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, G. A. Razuvaev, M. A. Ilatovskaya, V. B. Shur, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 1898; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* 1986, 1726.
- [2] M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, G. A. Razuvaev, M. A. Ilatovskaya, V. B. Shur, M. E. Volpin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 295 (1987) 1381; *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* 295 (1987) 378.
- [3] M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, G. A. Razuvaev, M. A. Ilatovskaya, V. B. Shur, M. E. Volpin, *Proc. 2nd Int. Conf. on f-Elements., Lisboa 1987, Abstracts of papers vol. 2* (1987) 13.
- [4] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6877.
- [5] W. J. Evans, D. K. Drummond, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Organometallics* 5 (1986) 2389.
- [6] W. J. Evans, D. K. Drummond, L. R. Chamberlain, R. J. Doedens, S. G. Bott, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4983.
- [7] M. N. Bochkarev, A. A. Trifonov, E. A. Fedorova, N. S. Emelyanova,

T. A. Basalgina, G. S. Kalinina, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 217.

- [8] 2: luftempfindliche, rote Kristalle,  $C_{76}H_{82}N_{10}O_4Yb_4 \cdot (C_8H_{16}O_2)$ ,  $M = 2035.94$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1328.2(5)$ ,  $b = 1362.1(4)$ ,  $c = 1364.9(3)$  pm,  $\alpha = 61.08(2)$ ,  $\beta = 86.45(2)$ ,  $\gamma = 64.28(2)^\circ$ ,  $V = 1912.6(9) \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.768$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1000$ , Syntex P2<sub>1</sub>,  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung,  $71.069$  cm<sup>-1</sup>, Graphit-Monochromator,  $\theta$ - $2\theta$ -Scans im Bereich von  $0 \leq 2\theta \leq 48^\circ$  bei  $138(5)$  K, 5256 unabhängige Reflexe, 3540 davon beobachtet ( $F_o > 5\sigma(F_o)$ ),  $R = 0.0461$ ,  $R_w = 0.0403$ ,  $w = 1.8516/[\sigma^2(F) + 0.000095 \times F^2]$ , Elektronendichte in der letzten F-map: max. 0.97, min.  $1.41 \times 10^{-6}$  pm<sup>-2</sup>, Lorentz- und Polarisations-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur (min./max. Korrekturfaktor 0.9882/1.0313). Lösung mit Patterson- und Fouriertechniken, Verfeinerung: Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate. Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome mit konstantem isotropen Temperaturfaktor auf berechneten Positionen ( $d(C-H) = 95$  pm) dem Strukturmodell zugefügt. Berechnungen mit SHELX-76 unter Verwendung anomaler Dispersionsterme [9]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55365, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick: *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge (England).
- [10] R. Allman: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy groups*, Wiley, New York 1975, S. 36.
- [11] M. N. Bochkarev, G. S. Kalinina, L. N. Zakharov, S. Ya. Khorshev: *Organicheskie proizvodnye redkozemel'nykh elementov*, Nauka, Moskau 1989, Kap. 5.1, zit. Lit.
- [12] W. J. Evans, T. P. Hanusa, J. H. Meadow, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 6 (1987) 295.
- [13] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* 21 (1966) 146.
- [14] M. N. Bochkarev, V. V. Khramenkov, Yu. F. Radkov, L. N. Zakharov, Yu. T. Struchkov, *Metalloorg. Khim.* 3 (1990) 1438.
- [15] B. Fan, Q. Shen, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 51.
- [16] B. Fan, Q. Shen, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* 376 (1989) 61.
- [17] F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Organometallics* 6 (1987) 1275.

Durch Umsetzung äquimolarer Mengen von  $Li^+Bu^-$  und  $Cl_3SiCH=CH_2$  lassen sich in Gegenwart von Acetylderivaten  $R-C\equiv C-R'$  die Silacyclobutene 2–7 50–80 % herstellen (Schema 1). Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen literaturbekannter Derivate überein<sup>[10]</sup>.



Schema 1.

Die Silacyclobutene sind thermisch überraschend stabil, selbst beim Erhitzen auf 200 °C über mehrere Tage bleiben sie unersetzt. Während die Derivate 2–5 und 7 bei der Synthese als viskose, farblose Flüssigkeiten anfallen, wird 6 als sublimierbare, kristalline Verbindung isoliert. Die farblosen, wenig luftempfindlichen Kristalle sind in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und ein geeigneter Einkristall konnte röntgenographisch untersucht werden (Abb. 1)<sup>[11]</sup>.

## Einfache Synthese von Si-funktionellen Silacyclobutenen\*\*

Von Norbert Auner\*, Claudia Seidenschwarz und Eberhardt Herdtweck

Während Silacyclobutane ausführlich beschrieben wurden<sup>[1, 2]</sup>, liegen über Silacyclobutene bis heute nur wenig Informationen vor<sup>[3]</sup>. Dies ist offensichtlich in deren schwerer Zugänglichkeit begründet, denn durch mehrstufige Si-organische Synthesen<sup>[4]</sup> oder durch Gasphasenpyrolyse geeigneter Si-Vorstufen<sup>[5]</sup> können diese Verbindungen präparativ nur sehr aufwendig und in geringen Ausbeuten hergestellt werden; dies trifft auch für Cycloadditionsreaktionen von Silenen mit Acetylderivaten zu<sup>[6]</sup>. Darüber hinaus sind am Si halogenierte Silacyclobutene unbekannt, aus denen durch einfache Reaktionsfolgen substituierte Derivate zugänglich werden.

Jones et al.<sup>[7]</sup> berichteten über Cycloadditionsreaktionen von Dimethylnepentylsilan. Wir verwendeten dagegen die Kombination Vinyltrichlorsilan/ $Li^+Bu^-$  zum regioselektiven Aufbau von [2 + 2]-Cycloaddukten von Dichlorneopentylsilan 1 sowie zur Herstellung von Diels-Alder-Addukten mit Dienen geringer Aktivität<sup>[8, 9]</sup>. Das ungewöhnlich hohe Synthesepotential dieses Silens zeigte sich nun auch in seiner Reaktivität gegenüber 1,2-disubstituierten Acetylderivaten.

[\*] Prof. Dr. N. Auner, Dipl.-Chem. C. Seidenschwarz, Dr. E. Herdtweck Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[\*\*] Silaheterocyclen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 11. Mitteilung: [15].

