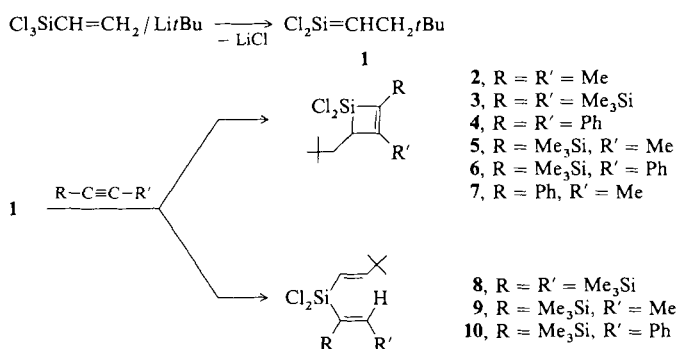


T. A. Basalgina, G. S. Kalinina, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 217.

- [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, $\alpha = 61.08(2)$, $\beta = 86.45(2)$, $\gamma = 64.28(2)^\circ$, $V = 1912.6(9) \cdot 10^{-30}$ m³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.768$ g cm⁻³, $F(000) = 1000$, Syntex P2₁, MoK_α -Strahlung, 71.069 cm⁻¹, Graphit-Monochromator, θ - 2θ -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. 1.41×10^{-6} pm⁻², 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 Zeitschriftentzitats 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^[10].



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)^[11].

Einfache Synthese von Si-funktionellen Silacyclobutenen**

Von Norbert Auner*, Claudia Seidenschwarz und Eberhardt Herdtweck

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

Jones et al.^[7] 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^[8, 9]. 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].

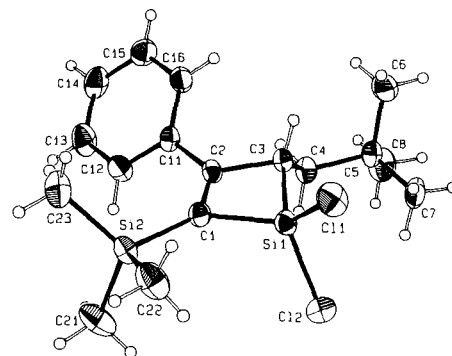


Abb. 1. Struktur (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) von 6 im Kristall. Die Wasserstoffatome sind mit willkürlichen Radien gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1-C11 204.6(1), Si1-C12 205.0(1), Si1-C1 182.8(1), Si1-C3 186.4(1), C1-Si2 187.2(1), C1-C2 135.4(1), C2-C3 155.4(1), C2-C11 148.1(2), C3-C4 152.4(1), C1-Si1-C3 80.7(1), C1-Si1-C12 105.1(1), Si1-C1-Si2 134.7(1), Si1-C1-C2 87.8(1), Si2-C1-C2 137.5(1), C1-C2-C3 110.4(1), C1-C2-C11 129.8(1), C3-C2-C11 119.8(1), Si1-C3-C4 124.2(1), C2-C3-C4 115.0(1), transannuläre Abstände: Si1...C2 239.0(1), C1...C3 239.0(1).

Der zentrale, deutlich verzerrte Si-C-Vierling ist nahezu planar, die Bindungslängen und -winkel werden im wesentlichen durch den Einfluß der beiden Chlorsubstituenten am Si-Atom und die Kürze der endocyclischen C-C-Doppelbindung bestimmt. Durch die Chlorsubstituenten sind – im Vergleich zu den Strukturparametern anderer Silacyclobutene^[10] – die Si1-C1- und Si1-C3-Bindungen auf 182.8(1) bzw. 186.4(1) pm deutlich verkürzt und damit der endocyclische Winkel am Si1 auf 80.7(1)° aufgeweitet, während die C=C-Bindung zu einer Si1-C1-C2-Winkelverzerrung auf 87.8(1)° führt. Als Folge resultieren zwei Außenwinkel an C1 von

134.7(1)° und 137.5(1)°. Die C1=C2-Doppelbindung ist mit 135.4(1) pm leicht gedehnt.

Die [2 + 2]-Cycloaddition verläuft sehr wahrscheinlich zweistufig über 1,4-Dipole $[\text{Cl}_2\text{Si}(\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{tBu})\text{C}(\text{R})=\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{R}')]$ und besticht durch ihre Regioselektivität; (Schema 1) in keinem Fall lassen sich isomere Produkte $\text{Cl}_2\text{SiC}(\text{R}')=\text{C}(\text{R})\text{CHCH}_2\text{tBu}$ nachweisen. Dieser Befund spricht für eine Polarisierung im Silen **1**, wobei die positive Partialladung am Si-Atom, die negative am C-Atom lokalisiert ist. Der stark elektrophile Charakter von **1** ist auf den Einfluß der beiden Chlorsubstituenten am Si-Atom zurückzuführen^[8, 12]. In drei Umsetzungen lassen sich neben den Silacyclobutenen **3**, **5** und **6** die *trans*-Ethenverbindungen **8–10** (*cis*-Orientierung von R, R') in Anteilen zwischen 10 und 30% nachweisen (Schema 1)^[13]. Ihre Entstehung wird durch eine En-Reaktion verständlich, in der **1** als En mit den Acetylenen als Enophil reagiert^[14].

Wird die Elektrophilie von Neopentylsilenen vom Typ **1** durch Substituenteneinflüsse am Si- oder α -C-Atom reduziert, bleibt die [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion aus: die Verbindungen $\text{R}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{tBu}$ (R = Me oder Ph)^[15] und $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{tBu}$ ^[16] reagieren mit den hier genannten Acetylenen nicht.

Der einfache Zugang zu Si-dichlorierten Silacyclobutenen ermöglicht deren Derivatisierung; dies zeigt exemplarisch die in guten Ausbeuten verlaufende Herstellung der beiden H- und F-substituierten Derivate **11** und **12** aus **6** mit LiAlH_4 bzw. **3** mit SbF_3 .



Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift für **2–7**: Eine Mischung aus 15 mmol $\text{Cl}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2$ und 45 mmol Acetylderivat wird in *n*-Pentan bei -78°C (zur Synthese von **5**: 0°C) mit 15 mmol Li^+tBu^- in *n*-Pentan (1.4 mmol mL^{-1}) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei LiCl ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man weitere 12 h bei 20°C , danach wird filtriert. Nach Abdestillieren von Pentan wird der Reaktionsrückstand einer Kurzwegdestillation bei 10^{-2} mbar unterzogen (Kp [$^\circ\text{C}$]/Ausbeute [%]): **2**: 52/46; **3**: 87/55; **4**: 200/85; **5**: 70/60; **7**: 116/65; **6**: 56 (Fp)/78 bzw. zur Reinisolierung von **6** aus Pentan oder Ether umkristallisiert.

Zur Herstellung von **11** werden 3 mmol **6** mit 30 mmol LiAlH_4 in Ether bei 0°C nach [17] zur Reaktion gebracht; zur Synthese von **12** setzt man 5 mmol **3** in Toluol bei 0°C mit 50 mmol SbF_3 um, anschließend erwärmt man für 6 h auf 60°C [18]. Kp/*p*/Ausbeuten: **11**: $100^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar/60%; **12**: $40^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar/80%.

Die Reinheit der Vierringverbindungen **2–7** und **11**, **12** wurde elementaranalytisch überprüft; ihre massenspektroskopische Fragmentierung (70 eV) entspricht den Erwartungen. NMR-Daten der Silacyclobutene: ^1H -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS) von **6**: $\delta = 7.25$ (m, 5H; Ph), 3.20 (m, 1H; CH), 1.40 (m, 2H; CH_2), 0.84 (s, 9H; tBu), 0.02 (s, 9H; SiMe_3); δ (tBu und CH_2) von **2–5**, **7**, **11** und **12** sind den Parametern von **6** sehr ähnlich, die δ -Werte von R und R' liegen in den erwarteten Bereichen. Lediglich δ (CH) variiert zwischen 2.30 (in **2**) und 3.20 (in **6** und **7**); ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (^{13}C -NMR: 90.6 MHz, CDCl_3 , DEPT, TMS; ^{29}Si -NMR: 79.4 MHz, CDCl_3 , TMS); Zuordnung: $>\text{SiC}^*(\text{R})=\text{C}^*(\text{R}')\text{CH}_2\text{tBu}$; **6**: $\delta = 173.0$ (C^2), 149.5 (C^3), 46.3 (C^4), 40.8 (CH_2), 30.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -0.2 (SiMe_3), 137.2 (=C(Ph)), 129.2 (CH(Ph)), 127.6, 128.3 (je 2 CH(Ph)); ^{29}Si -NMR: $\delta = -1.4$ (Cl_2Si), -12.4 (Me_3Si). Reihenfolge: Verbindung/ δ (C^2)/ δ (C^3)/ δ (C^4)/ δ (Cl_2Si): **2**/158.8/141.0/43.2/18.9; **3**/186.3/169.4/51.3/ -1.3 ; **4**/157.1/143.6/42.1/ -7.0 ; **5**/174.1/148.4/48.6/ -6.8 ; **7**/157.9/141.6/42.1/ -2.3 ; **11**/175.5/143.0/28.1/ H_2Si : -33.9 (t, $J(\text{Si},\text{H}) = 200 \text{ Hz}$); **12**/189.5 (t, $^2J(\text{C},\text{F}) = 3 \text{ Hz}$)/173.6/51.4 (t, $^2J(\text{C},\text{F}) = 10 \text{ Hz}$); F_2Si : -45.5 (t, $^1J(\text{Si},\text{F}) = 417 \text{ Hz}$).

NMR-Daten von $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{R})\text{C}=\text{CHR}$ **8–10**: ^1H -NMR; Reihenfolge: Verbindung/ δ (H_A)/ δ (H_B)/ $J(\text{A},\text{B})$ in Hz: **8**/5.41/6.25/19.44; **9**/5.71/6.65/18.66; **10**/5.65/6.19/18.5; ^{13}C -/ ^{29}Si -NMR: Verbindung/ δ (C_A)/ δ

(C_B)/ δ (=C(R))/ δ (=CHR)/ δ (Cl_2Si): **8**/117.8/164.4/159.9/171.8/5.2; **10**/117.7/166.0/164.67/141.0/ -1.37 .

Eingegangen am 27. Dezember 1990,
veränderte Fassung am 27. Mai 1991 [Z 4357]

- [1] Übersichten: R. Damrauer, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A* 8 (1972) 67; L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 18.
- [2] Silacyclobutane als Silenvorstufen: G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419; zur Reaktivität der Si-C-Bindung in Silacyclobutanen: N. Auner, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 500 (1983) 132. Gasphasenstruktur von $\text{F}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$: B. Rempfer, G. Pfafferoth, H. Oberhammer, N. Auner, J. E. Boggs, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 42 (1988) 352.
- [3] Erste Arbeiten wurden 1964/1965 publiziert: H. Gilman, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5589; *ibid.* 87 (1965) 2678. Bis heute wurden unseres Wissens nach 23 Originalarbeiten veröffentlicht, in denen 14 verschiedene Silacyclobutene vorgestellt werden.
- [4] Siehe [3]; C. Eaborn, D. R. M. Dalton, M. Chan, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) 25; P. B. Valkovich, W. P. Weber, *Tetrahedron Lett.* 26 (1975) 2153.
- [5] T. J. Barton, B. L. Groh, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8297; G. T. Burns, T. J. Barton, *ibid.* 105 (1983) 2006; S. A. Burns, G. T. Burns, T. J. Barton, *ibid.* 104 (1982) 6140; G. T. Burns, T. J. Barton, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) C5; E. Block, L. K. Revelle, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1630.
- [6] R. T. Conlin, Y.-W. Kwak, H. B. Huffaker, *Organometallics* 2 (1983) 343; A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. E. Sheitch, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 83.
- [7] P. R. Jones, T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8447; P. R. Jones, T. F. O. Lim, R. A. Pierce, *ibid.* 102 (1980) 4970.
- [8] N. Auner, *Habilitationsschrift*, Münster 1987.
- [9] N. Auner, C. Seidenschwarz, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 103 (1991) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 444.
- [10] M. Ishikawa, S. Matruzawa, K. Hirotsu, S. Kamitori, T. Higuchi, *Organometallics* 3 (1984) 1930; M. Ishikawa, H. Sugisawa, H. Akimoto, K. Matsusaki, *ibid.* 5 (1986) 2447; M. Weidenbruch, B. Brand-Roth, S. Pohl, W. Saak, *J. Organomet. Chem.* 379 (1989) 271; D. B. Puranik, M. P. Johnson, M. J. Fink, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 706; M. J. Fink, D. B. Puranik, M. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1315.
- [11] P. Kiprof, E. Herdtweck, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa: STRUX-III, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Technische Universität München/Universität Marburg, 1989/1985. **6** kristallisiert aus *n*-Pentan in farblosen Tafeln. Die Auslösungen ($h0l:1 = 2n + 1$; $OkO:k = 2n + 1$) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten sind auf der Basis von 25 Reflexlagen ($\theta > 39.8^\circ; \pm h, \pm k, \pm l$) verfeinert zu $a = 963.2(4)$, $b = 1178.9(2)$, $c = 1777.9(6)$ pm, $\beta = 78.04(2)^\circ$; $V = 1975 \times 10^6 \text{ pm}^3$; $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Si}_2$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ver.}} = 1.202 \text{ g cm}^{-3}$. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte bei 193 K auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4-Enraf-Nonius; $\lambda = 71.073 \text{ pm}$; Graphitmonochromator) im Meßbereich $1.0^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$ im ω -Scan bei variabler Scan-Breite und maximaler Meßzeit $t_{\text{max}} = 60 \text{ s}$. Von 3856 gemessenen Intensitäten (477 mit $I < 0$ wurden als unbeobachtet ausgesondert) sind nach Mittelung 3178 (NO) unabhängige Reflexe mit $I > 0$ und 291 (NV) Parameter „full matrix least squares“ verfeinert worden. $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.037$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w F_o^2]^{1/2} = 0.032$; $\text{GOF} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 3.423$. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik. Die Lagen der Wasserstoffatome sind frei verfeinert (nur die Wasserstoffatome an C3 und C4 erhielten einen fixierten, kollektiven Auslenkungsparameter). Die anomale Dispersion ist berücksichtigt. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus (shift/err < 0.001) betrug die maximale/minimale Restelektronendichte $+0.31/-0.27 \text{ e}_0 \text{ \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55625, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Ein alternativer Reaktionsweg zur Bildung der Silacyclobutene ergibt sich aus einem carbanionischen Angriff des α -Lithioadduktes $\text{Cl}_2\text{Si}^-\text{CHCH}_2\text{tBuLi}^+$ an die Acetylene mit anschließender Cyclisierung unter LiCl -Eliminierung. Jedoch führt ein Zusatz von Me_3SiOMe zur Reaktionsmischung zur bevorzugten Bildung des Si=C-Abgangsproduktes $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{tBu}$ (eine Reaktion, die in Abwesenheit von Acetylenen quantitativ abläuft); darüber hinaus reagiert das im Vergleich zum Chloranalogen deutlich stabilere $\text{F}_2\text{Si}^-\text{CHCH}_2\text{tBuLi}^+$ mit Dienen und Acetylenen nicht: N. Auner, C. Seidenschwarz, A. Wolff, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] N. Auner, *J. Organomet. Chem.* 336 (1987) 59.
- [14] M. Ishikawa, M. Kumada, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 51; N. W. Berg, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 141.
- [15] N. Auner, W. Ziche, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [16] N. Auner, W. Ziche, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] N. Auner, J. Grobe, *J. Organomet. Chem.* 188 (1980) 25.
- [18] N. Auner, J. Grobe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 485 (1982) 53.