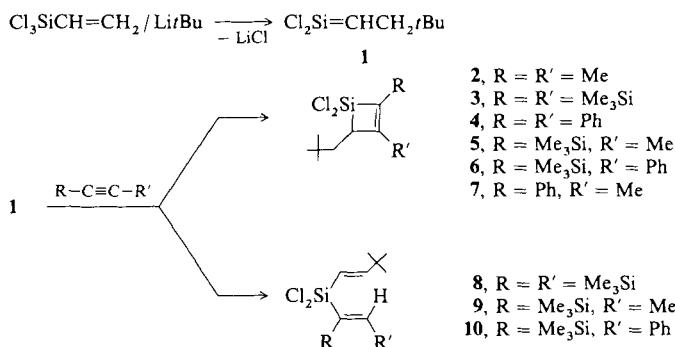


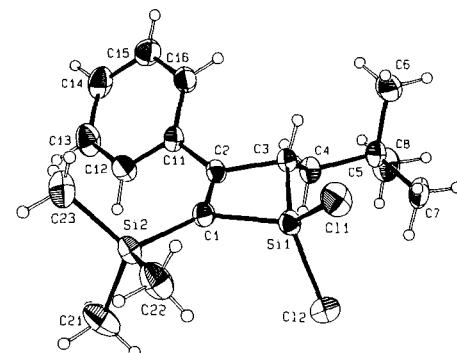
- T. A. Basalgin, G. S. Kalinina, G. A. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 217.
- [8] 2: luftempfindliche, rote Kristalle, $C_{76}H_{62}N_{10}O_4Yb_4 \cdot (C_8H_{16}O_2)$, $M = 2035.94$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a = 1328.2(5)$, $b = 1362.1(4)$, $c = 1364.9(3)$ pm, $\alpha = 61.08(2)$, $\beta = 86.45(2)$, $\gamma = 64.28(2)$, $V = 1912.6(9) \cdot 10^{-30}$ m 3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.768$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 1000$, Syntex P2₁, Mo $K\alpha$ -Strahlung, 71.069 cm $^{-1}$, Graphit-Monochromator, θ -2 θ -Scans im Bereich von $0 \leq 2\theta \leq 48^\circ$ bei $138(5)$ K, 5236 unabhängige Reflexe, 3540 davon beobachtet ($F_c > 5\sigma(F_o)$), $R = 0.0461$, $R_w = 0.0403$, $w = 1.8516/(\sigma^2(F) + 0.000095 \cdot F^2)$, Elektronendichte in der letzten F-map: max. 0.97, min. $1.41 \cdot 10^{-6}$ 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 Zeitschriftentitats 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 Li₂Bu und Cl₃SiCH=CH₂ lassen sich in Gegenwart von Acetylenderivaten R-C≡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 unzersetzt. 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].

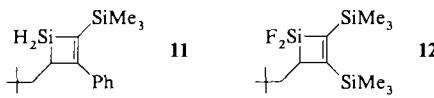


134.7(1) $^{\circ}$ und 137.5(1) $^{\circ}$. Die C1=C2-Doppelbindung ist mit 135.4(1) pm leicht gebeint.

Die [2 + 2]-Cycloaddition verläuft sehr wahrscheinlich zweistufig über 1,4-Dipole $[\text{Cl}_2\text{Si}(\overset{\oplus}{\text{CHCH}_2}\text{tBu})\text{C}(\text{R})=\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{R}')]^{\oplus}$ und besticht durch ihre Regioselektivität; (Schema 1) in keinem Fall lassen sich isomere Produkte $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{R}')=\text{C}(\text{R})\text{CHCH}_2\text{tBu}$ 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^[18, 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 Acetylenderivat wird in *n*-Pentan bei -78°C (zur Synthese von 5: 0°C) mit 15 mmol Li^+Bu in *n*-Pentan (1.4 mmol mL^{-1}) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei LiCl ausfällt. Zur Vervollständigung der Reaktion führt 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 [°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: $^1\text{H-NMR}$ (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 $\delta(\text{CH})$ variiert zwischen 2.30 (in 2) und 3.20 (in 6 und 7); ^{13}C - und $^{29}\text{Si-NMR}$ -Daten ($^{13}\text{C-NMR}$: 90.6 MHz, CDCl_3 , DEPT, TMS; $^{29}\text{Si-NMR}$: 79.4 MHz, CDCl_3 , TMS); Zuordnung: $\text{Si}^{\oplus}\text{C}^2(\text{R})=\text{C}^3(\text{R}')\text{C}^4\text{H}_2\text{tBu}$; 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 ($=\text{C}(\text{Ph})$), 129.2 ($\text{CH}(\text{Ph})$), 127.6, 128.3 (je 2 $\text{CH}(\text{Ph})$); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -1.4$ (Cl_2Si), -12.4 (Me_3Si). Reihenfolge: Verbindung/ $\delta(\text{C}^2)/\delta(\text{C}^3)/\delta(\text{C}^4)/\delta(\text{Cl}_2\text{Si})$; 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/ $\text{H}_2\text{Si}^{\oplus}$: -33.9 (t, $J(\text{Si},\text{H}) = 200$ Hz); 12: 189.5 (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 3$ Hz)/ 173.6/ 51.4 (t, $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 10$ Hz)/ $\text{F}_2\text{Si}^{\oplus}$: -45.5 (t, $^1\text{J}(\text{Si},\text{F}) = 417$ Hz).

NMR-Daten von $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_n=\text{C}_n\text{H}_n\text{tBu})(\text{R})=\text{CHR}'$ 8–10: $^1\text{H-NMR}$; Reihenfolge: Verbindung/ $\delta(\text{H}_a)/\delta(\text{H}_b)/J(\text{A},\text{B})$ in Hz: 8: 5.41/ 6.25/ 19.44; 9: 5.71/ 6.65/ 18.66; 10: 5.65/ 6.19/ 18.5; $^{13}\text{C}/^{29}\text{Si-NMR}$: Verbindung/ $\delta(\text{C}_a)$ in

(C_b)/ $\delta(=\text{C}(\text{R}))$ / $\delta(=\text{CHR}')$ / $\delta(\text{Cl}_2\text{Si})$: 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. Guseinikov, 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 $\text{F}_2\text{Si}^{\oplus}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{\oplus}$: B. Rempfer, G. Pfafferott, 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] S. 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. Matsumasaki, *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 Röntgendiffraktometrischen Daten, Technische Universität München/Universität Marburg 1989/1985. 6 kristallisiert aus *n*-Pentan in farblosen Tafeln. Die Auslösungen ($\text{h}01: 1 = 2n + 1$; $0k0: k = 2n + 1$) 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, $\beta = 78.04(2)^{\circ}$; $V = 1975 \times 10^6$ pm 3 ; $\text{C}_1\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Si}_2$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.202$ g cm $^{-3}$. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte bei 193 K auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4-Enraf-Nonius; $\lambda = 71.073$ pm; Graphitmonochromator) im Meßbereich $1.0^{\circ} \leq \theta \leq 25.0^{\circ}$ im ω -Scan bei variabler Scan-Breite und maximaler Meßzeit $t_{\text{max}} = 60$ 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. $R = \sum(|F_0| - |F_1|)/\sum|F_0| = 0.037$; $R\omega = [\sum\omega(|F_0| - |F_1|)^2/\sum\omega F_0^2]^{1/2} = 0.032$; $\text{GOF} = [\sum\omega(|F_0| - |F_1|)^2]/(\text{NO}-\text{NV})^{1/2} = 3.423$. 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 ($\text{shift/err} < 0.001$) betrug die maximale/minimale Restelektronendichte $+0.31/-0.27$ e $_{\text{Å}}^{-3}$. 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 $\text{Cl}_2\text{Si}^{\oplus}\text{CHCH}_2\text{tBuLi}^{\oplus}$ an die Acetylene mit anschließender Cyclisierung unter LiCl -Eliminierung. Jedoch führt ein Zusatz von Me_3SiOMe zur Reaktionsmischung zur bevorzugten Bildung des Si=C-Abfangproduktes $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{tBu}$ (eine Reaktion, die in Abwesenheit von Acetylenen quantitativ abläuft); darüber hinaus reagiert das im Vergleich zum Chloranalogon deutlich stabile $\text{F}_2\text{Si}^{\oplus}\text{CHCH}_2\text{tBuLi}^{\oplus}$ 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. Wißberg, *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.