

**Silylen- und Disilenreaktionen mit
konjugierten Di- und Oligoinen:
Cycloadditionen und Umlagerungen**

Vom

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

Von

Detlev Ostendorf

geb. am 06.07.1972 in Oldenburg

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1999 bis Juli 2001
im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch.

Referent: Prof. Dr. M. Weidenbruch

Korreferent: Prof. Dr. R. Beckhaus

Tag der Disputation: 20. Dezember 2001

**Silylen- und Disilenreaktionen mit
konjugierten Di- und Oligoinen:
Cycloadditionen und Umlagerungen**

Vom

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

Von

Detlev Ostendorf

geb. am 06.07.1972 in Oldenburg

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1999 bis Juli 2001
im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch.

Referent: Prof. Dr. M. Weidenbruch

Korreferent: Prof. Dr. R. Beckhaus

Tag der Disputation: 20. Dezember 2001

1	Einleitung	1
1.1	Bildung, Elektronenstruktur und Reaktivität von Silylenen und Disilylenen	1
1.2	Allgemeines über Acetylene	10
1.3	Silylen- und Disilylenreaktionen mit Monoacetylenen	12
2	Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse	16
2.1	Silylen- und Disilylenreaktionen mit verschiedenen Buta-1,3-dienen	16
2.1.1	Acetylenkupplungen zum Aufbau konjugierter Di- und Oligoacetylene	16
2.1.2	Silylen- und Disilylenreaktionen mit Hexa-2,4-dien	19
2.1.3	Silylenreaktionen mit 1,4-Di- <i>tert</i> -butylbuta-1,3-dien	21
2.1.4	Silylenreaktionen mit Octa-1,7-dien-3,5-dien	22
2.1.5	Umsetzungen von Buta-1,3-dienen mit Titanocen- und Zirkonocenkomplexen	27
2.2	Silylen- und Disilylenreaktionen mit Octa-1,3,5,7-tetraenen	30
2.2.1	Versuchte Cophotolyse von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan mit 1,8-Bis(trimethylsilyl)octa-1,3,5,7-tetraen	31
2.2.2	Silylen- und Disilylenreaktionen mit 2,2,11,11-Tetramethyldodeca-3,5,7,9-tetraen	31
2.2.3	Silylenreaktionen mit Deca-2,4,6,8-tetraen und 1-[8-(1-Cyclohexen-1-yl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]cyclohex-1-en	37
2.3	Silylen- und Disilylenreaktionen mit 1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-1,3,5-trien und Octa-2,4,6-trien	40
2.3.1	Synthese linearer Polyine mit einer ungeraden Anzahl von konjugierten C≡C-Dreifachbindungen	40
2.3.2	Versuchte Cophotolyse von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan mit 1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-2,4,6-trien	42
2.3.3	Photolyse von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan mit Octa-2,4,6-trien	45

2.4	Silylen- und Disilenreaktionen mit Tetraethinylsilanen	49
2.4.1	Versuchte Umsetzungen mit Tetrakis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]silan, Tetrakis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)silan und Tetrakis[4-(trimethylsilyl)buta-1,3-diinyl]silan	50
2.5	Versuchte Cophotolyse von Hexa-<i>tert</i>-butylcyclotrisilan mit Nitrilen und N-Heteroaromaten	51
2.6	Silylen- und Disilenreaktionen mit C≡C-Dreifachbindungen, die über eine olefinische Gruppe oder einen Aromaten miteinander konjugiert sind	53
2.6.1	Silylenreaktionen mit Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin	55
2.6.2	Silylenreaktionen mit (Z)-6-Dodecen-2,4,8,10-tetraen	57
2.6.3	Photolyse von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,2-Diethinylbenzol	60
2.6.4	Versuchte Cophotolyse von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,2,4,5-Tetraethinylbenzol	65
2.6.5	Versuchte Cophotolyse von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,3,5-Triethinylbenzol	66
2.6.6	Versuchte Cophotolyse von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,3,5-Tris(5,5-dimethylhexa-1,3-diinyl)benzol, 1,3,5-Tris(1-cyclohexen-1-ylethinyl)benzol und 1,3,5-Tris(3,3-dimethylbut-1-ynyl)benzol	69
2.6.7	Silylenreaktionen mit 1,3,5-Tris(2-trimethylsilylethinyl)benzol	70
2.7	Bildung von 2-Methyl-1-(1,3-pentadiinyl)-4-(1-propinyl)benzol	72
2.8	Silylen- und Disilenreaktionen mit einem Pyridin-2-carbaldimin	75
2.8.1	Photolyse von 2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan mit (all- <i>R</i>)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en	76
2.8.2	Photolyse von 2-Mesityl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan mit (all- <i>R</i>)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en	78
2.8.3	Photolyse von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan mit (all- <i>R</i>)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en	80

3	Experimenteller Teil	82
3.1	Arbeitstechnik	82
3.2	Spektroskopie und Analysenmethoden	83
3.3	Ausgangsverbindungen	85
3.3.1	Synthese von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)trisilan	87
3.3.2	Synthese von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-2-(2,4,6-trimethylphenyl)trisilan	89
3.3.3	Synthese von 1,1-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -2,3-dimethylsiliran	92
3.3.4	Synthese von Hexa- <i>tert</i> -butylcyclotrisilan	94
3.4	Durchführung der Versuche	95
3.4.1	Hay-Katalysator	95
3.4.2	Synthese von 1-[4-(1-Cyclohexen-1-yl)buta-1,3-diinyl]-1-cyclohexen	95
3.4.3	Photolyse von (<i>t</i> Bu ₂ Si) ₃ in Gegenwart von 1-[4-(1-Cyclohexen-1-yl)-1,3-butadiinyl]-1-cyclohexen	96
3.4.4	Synthese von (6-Cyclohexylidenhexa-2,4-diinyliden)cyclohexan	97
3.4.5	Photolyse von (<i>t</i> Bu ₂ Si) ₃ in Gegenwart von (6-Cyclohexyliden-2,4-hexadiinyliden)cyclohexan	99
3.4.6	Synthese von 2,2,11,11-Tetramethyldodeca-3,5,7,9-tetraen	101
3.4.7	Photolyse von (<i>t</i> Bu ₂ Si) ₃ in Gegenwart von 2,2,11,11-Tetramethyldodeca-3,5,7,9-tetraen	104
3.4.8	Synthese von Trimethyl[8-(trimethylsilyl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]silan	107
3.4.9	Versuchte Umsetzung von (<i>t</i> Bu ₂ Si) ₃ mit Trimethyl[8-(trimethylsilyl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]silan	108
3.4.10	Synthese von Deca-2,4,6,8-tetraen	108
3.4.11	Versuchte Umsetzung von (<i>t</i> Bu ₂ Si) ₃ mit Deca-2,4,6,8-tetraen	110
3.4.12	Synthese von 1-[8-(1-Cyclohexen-1-yl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]cyclohex-1-en	111
3.4.13	Photolyse von (<i>t</i> Bu ₂ Si) ₃ in Gegenwart von 1-[8-(1-Cyclohexen-1-yl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]cyclohex-1-en	113
3.4.14	Synthese von 1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-1,3,5-trien und Octa-2,4,6-trien	115
3.4.16	Photolyse von (<i>t</i> Bu ₂ Si) ₃ in Gegenwart von Octa-2,4,6-trien	117

3.4.17	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Tetrakis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]silan, Tetrakis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)silan und Tetrakis[4-(trimethylsilyl)buta-1,3-diinyl]silan	118
3.4.18	Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit Tetrakis[4-(trimethylsilyl)buta-1,3-diinyl]silan	120
3.4.19	Versuchte Umsetzung eines Di- <i>tert</i> -butylsilirans mit Tetrakis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)silan	120
3.4.20	Photolyse von 1,1-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -2,3-dimethylsiliran in Gegenwart von Tetrakis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]silan	121
3.4.21	Synthese von 2-[4-(2-Pyridinyl)buta-1,3-diinyl]pyridin	122
3.4.22	Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 2-[4-(2-Pyridinyl)buta-1,3-diinyl]pyridin	123
3.4.23	Synthese von Dicyanoacetylen	123
3.4.24	Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit Dicyanoacetylen	124
3.4.25	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1,6-Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin und (Z)-6-Dodecen-2,4,8,10-tetraen	124
3.4.26	Photolyse von Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin	125
3.4.27	Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin	126
3.4.28	Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von (Z)-6-Dodecen-2,4,8,10-tetraen	127
3.4.29	Synthese von 1,2-Bis(ethinyl)benzol	128
3.4.30	Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von 1,2-Diethinylbenzol	130
3.4.31	Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(ethinyl)benzol	131
3.4.32	Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 1,2,4,5-Tetrakis(ethinyl)benzol	132
3.4.33	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1,3,5-Tris(2-trimethylsilylethinyl)benzol, 1,3,5-Tris(3,3-dimethylbut-1-ynyl)benzol, 1,3,5-Tris(5,5-dimethylhexa-1,3-diinyl)benzol, 1,3,5-Tris(1-cyclohexen-1-ylethinyl)benzol und 1,3,5-Tris(ethinyl)benzol	133
3.4.34	Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von 1,3,5-Triethinylbenzol	136
3.4.35	Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 1,3,5-Tris(5,5-dimethylhexa-1,3-diinyl)benzol	137
3.4.36	Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 1,3,5-Tris(1-cyclohexen-1-ylethinyl)benzol	138

3.4.37	Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 1,3,5-Tris(3,3-dimethylbut-1-ynyl)benzol	138
3.4.38	Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von 1,3,5- Tris(trimethylsilylethynyl)benzol	139
3.4.39	Bildung von 2-Methyl-1-(1,3-pentadiynyl)-4-(1-propinyl)benzol	140
3.4.40	Photolyse von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl) trisilan in Gegenwart von (all- <i>R</i>)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en	141
3.4.41	Photolyse von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-2- (2,4,6-trimethylphenyl)trisilan in Gegenwart von (all- <i>R</i>)-3-Pyridin-2-yl- azabicyclo[3.3.0]oct-2-en	143
3.4.42	Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von (all- <i>R</i>)-3-Pyridin-2-yl- azabicyclo[3.3.0]oct-2-en	145
3.5	Kristall- und Messdaten sowie Orts- und Auslenkungsparameter zu den Röntgenstrukturanalysen	148
3.5.1	Röntgenstrukturanalyse von 3,6-Bis[1,1,3-tri- <i>tert</i> -butyl-1 <i>H</i> - silacyclopropen]-2,2,5,5-tetra- <i>tert</i> -butyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa- 1(6),3-dien	148
3.5.2	Röntgenstrukturanalyse von 4,4'-Bis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)- 1,1,1',1',2,2',2'-octa- <i>tert</i> -butyl-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2' <i>H</i> -3,3'- bis(disilacyclobuten)	149
3.5.3	Röntgenstrukturanalyse von 1,1,3,1',1',1'',1''',1''',3''''-Deca- <i>tert</i> - butyl-1 <i>H</i> ,1' <i>H</i> ,1'' <i>H</i> ,1''' <i>H</i> -[2,2';3',2'';3'',2''']-quater(silacyclopropen)	150
3.5.4	Röntgenstrukturanalyse von 8-[[7,7-Bis(1,1-dimethylethyl)-7- silabicyclo[4.2.0]oct-8-en-8-yl]ethinyl]-7,7-bis(1,1-dimethylethyl)-7- silabicyclo[4.2.0]oct-8-en	151
3.5.5	Röntgenstrukturanalyse von 3,6-Bis(cyclohexylidenmethyl)-2,2,5,5- tetrakis(1,1-dimethylethyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien	152
3.5.6	Röntgenstrukturanalyse von 1,1,2,2,6,6,7,7-Octakis(1,1-dimethylethyl)- 5,10-dimethylen-1,2,6,7-tetrasilacyclodeca-3,8-diin	153
3.5.7	Röntgenstrukturanalyse von 2-[(<i>E</i>)-2-[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3- (trimethylsilyl)silacycloprop-2-en-2-yl]ethenyl]-1,1-bis(1,1- dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en	154

3.5.8	Röntgenstrukturanalyse von 2,2,5,5-Tetrakis(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-6-[(<i>E</i>)-2-[2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien-3-yl]ethenyl]-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien	155
3.5.9	Röntgenstrukturanalyse von 2-[3,5-bis[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en-2-yl]phenyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en	156
3.5.10	Röntgenstrukturanalyse von 1,1,2,2,3,3,4-Heptakis(1,1-dimethylethyl)-cyclotetrasilan	157
3.5.11	Röntgenstrukturanalyse von 7-[Bis(1,1-dimethylethyl)silyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-1 <i>H</i> -indeno[2,1- <i>b</i>]silet	158
3.5.12	Röntgenstrukturanalyse von (11 <i>cS</i> ,2 <i>aR</i> ,7 <i>aR</i> ,10 <i>aR</i>)-1,1,2,2,6,6-Hexa- <i>tert</i> -butyl-1,2,2 <i>a</i> ,7 <i>a</i> ,8,9,10,10 <i>a</i> ,11,11 <i>c</i> -decahydrocyclopenta[4',5']pyrrolo-[1',2':3,4][1,3,2]diazasilolo[1,5- <i>a</i>][1,2]disileto[3,4- <i>c</i>]pyridin	159
3.5.13	Röntgenstrukturanalyse von (all- <i>R</i>)-1,2,3,3 <i>a</i> ,11,11 <i>a</i> -Hexahydro-5,5-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-cyclopenta[4',5']pyrrolo[1',2':3,4][1,3,2]diazasilolo[1,5- <i>a</i>] pyridin	160
3.5.14	Röntgenstrukturanalyse von (3 <i>aR</i> ,11 <i>aR</i> , <i>RS</i> _{Si})-1,2,3,3 <i>a</i> ,11,11 <i>a</i> -Hexahydro-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-5-(2,4,6-triisopropylphenyl)cyclopenta-[4',5']pyrrolo[1',2':3,4][1,3,2]diazasilolo[1,5- <i>a</i>]pyridin	161
3.5.15	Röntgenstrukturanalyse von 2-Methyl-1-(1,3-pentadiinyl)-4-(1-propinyl)benzol	162
4	Zusammenfassung	163
5	Publikationen	169

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

α	Drehwert
δ	chemische Verschiebung bezogen auf den Standard Tetramethylsilan
Δ	Thermolyse
Ar	Aryl
CI	chemische Ionisation
COSY	Correlated Spectroscopy
EI	Elektronenstoss-Ionisation
Fp.	Schmelzpunkt
h	Stunden
h ν	Bestrahlung
INEPT	Intensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer
IR	Infrarot
Kp.	Siedepunkt
λ	Wellenlänge
M	Molmasse
max.	Maximum
MS	Massenspektrometrie
m/z	Ionenmasse / Ionenladung
Me	Methyl
Mes	Mesityl bzw. 2,4,6-Trimethylphenyl
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	normal bzw. unverzweigt
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
pm	Picometer
ppm	parts per million
R	Rest
THF	Tetrahydrofuran
Tip	2,4,6-Triisopropylphenyl
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
UV / Vis	Ultraviolett / Visible

Anmerkung:

Anstelle der von der IUPAC vorgeschlagenen Bezeichnung „Silandiyl“ wird im folgenden der allgemein gebräuchliche Begriff „Silylen“ verwendet

1 Einleitung

1.1 Bildung, Elektronenstruktur und Reaktivität von Silylenen und Disilenen

In der Chemie des Kohlenstoffs verlaufen zahlreiche Reaktionen über kurzlebige, reaktionsfähige Spezies. Dazu zählen neben den freien Radikalen, Carbonium-, Carbenium- oder Carbanionen auch die neutralen und sehr reaktiven Verbindungen mit divalenten Kohlenstoffatomen und einem Elektronensextett in der Valenzschale, die Carbene $\text{:CRR}'$. Das Spektrum der Substituenten R und R' ist sehr vielfältig und erstreckt sich von kleinen Resten wie $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ über Liganden mit π -Donor- ($-\text{Hal}$, $-\text{PR}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SR}$, $-\text{OR}$) oder π -Akzeptoreigenschaften ($-\text{COR}$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{BR}_2$, $-\text{SiR}_3$, $-\text{PR}_3^+$) bis hin zu sperrigen Gruppen wie $-\text{tBu}$ oder $-\text{Ad}$ (Adamantyl). Zudem ist unlängst auch die Synthese einiger Exemplare inerte Singulett-¹ und nahezu stabiler Triplettcarbene² gelungen.³

Auch bei den höheren Gruppenhomologen gibt es in der elementorganischen Chemie zahlreiche Beispiele, in denen die Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei in der zweiwertigen Oxidationsstufe als koordinativ ungesättigte Teilchen vertreten sind. Obgleich schon vor fast 65 Jahren über die Darstellung von Dihalogensilylenen berichtet wurde,⁴ gelang es erst 1962, Dimethylsilylen zu generieren und an Diphenylacetylen zu addieren.⁵ Weitere 17 Jahre vergingen, bis diese reaktiven Spezies in einer Tieftemperaturmatrix metastabil erhalten und spektroskopisch untersucht werden konnten.⁶ Seither wurde versucht, die Reaktivität der Silylene – ähnlich wie bei den Carbenen – mit stark abschirmenden Substituenten herabzusetzen, um Folgereaktionen zu unterdrücken. Tatsächlich ist beispielsweise Dimesitylsilylen bei tiefen Temperaturen kinetisch inert und geht erst oberhalb von 77 K eine Dimerisierung ein.⁷ Diese aufsehenerregende Entdeckung eröffnete einen bemerkenswert einfachen photochemischen Zugang zur Synthese von Disilenen, also

¹ a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463; b) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; c) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162; d) R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11526; e) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; f) G. Alcaraz, U. Wecker, A. Baceiredo, F. Dahan, G. J. Bertrand, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1358; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1246; g) S. Sole, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. J. Bertrand, *Science* **2001**, *292*, 1901.

² a) H. Tomioka, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 315; b) H. Tomioka, in *Advances in Carbene Chemistry*, Vol. 2, U. H. Brinker (Hrsg.), JAI Press, Greenwich, CT, **1998**, 175; c) K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10213; d) Y. Takahashi, M. Tomura, K.-ichi Yoshida, S. Murata, H. Tomioka, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3620.

³ Übersichtsartikel: D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.

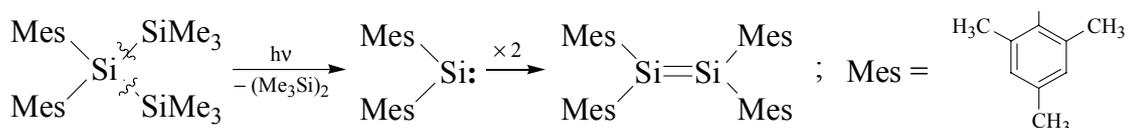
⁴ R. Schwartz, G. Pietsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *232*, 249.

⁵ M. E. Volpin, Y. D. Koreshkov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 107.

⁶ T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5427.

⁷ R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.

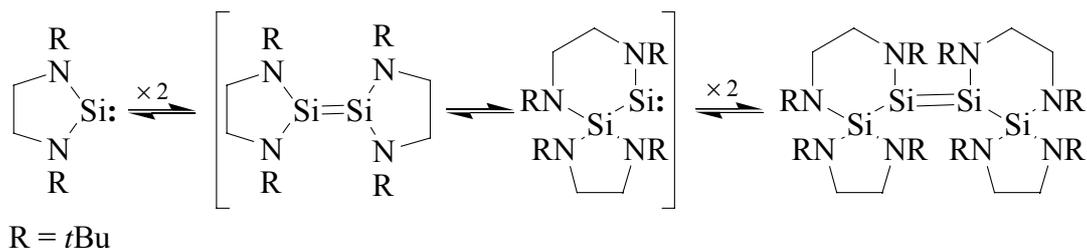
Molekülen, die eine bei Raumtemperatur stabile Doppelbindung zwischen den Siliciumatomen enthalten.^{8,9}



Damit wurde zugleich das seit langer Zeit bestehende Konzept der klassischen Doppelbindungsregel widerlegt, nach der die Existenz solcher Mehrfachbindungen aufgrund des größeren Si–Si-Bindungsabstandes und der schlechteren π -Überlappungsverhältnisse unwahrscheinlich sein sollte.^{10,11,12}

Durch die Einführung von π -Donorsubstituenten konnten vor kurzer Zeit einige bei Raumtemperatur stabile cyclische Diaminosilylene erhalten werden,^{13,14} die analog den Arduengoschen Imidazol-2-ylidenen gebaut sind^{1b} und genau wie diese ihre Stabilität vermutlich dem aromatischen Charakter verdanken.

Weniger stabile, cyclische Diaminosilylene können sich intermediär über ein locker gebundenes Addukt zu Aminosilylsilylenen umlagern und anschließend erneuter Dimerisierung unterliegen.¹⁵ Erstaunlicherweise läuft die Rückreaktion ex aequo ab, das Diaminosilylen und das tetramere Aminosilyldisilen befinden sich miteinander im Gleichgewicht.



Ähnlich verhalten sich sterisch extrem überladene Disilene mit sehr großen Substituenten. So beobachteten Okazaki und Mitarbeiter eine dynamische Gleichgewichtsreaktion zwischen den monomeren Silylenen MesTbtSi: und den dimeren *E*- oder *Z*-konfigurierten Disilenen, die in

⁸ M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, J. Michl, R. West, *Organometallics* **1984**, *3*, 793.

⁹ M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *Organometallics* **1985**, *4*, 826.

¹⁰ K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140.

¹¹ R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 884.

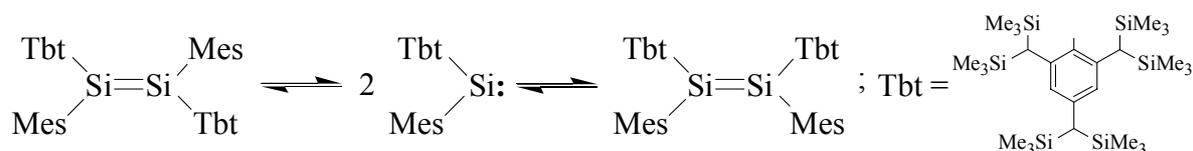
¹² W. E. Dasent, *Nonexistent Compounds*, Marcel Dekker Inc., New York, **1965**, Kapitel 4.

¹³ M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.

¹⁴ a) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931; b) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 209.

¹⁵ T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9479.

Lösung schon bei vergleichsweise milden Temperaturen um 50 °C dissoziieren¹⁶ und sich so als Silylennorstufen eignen.



Man kennt seit kurzem darüber hinaus auch ein erstes isolierbares alkylsubstituiertes Silylacyclopentan-1,1-diyl.¹⁷ Anders als bei den cyclischen Diaminosilylenen erfahren die zuletzt genannten Beispiele jedoch keine elektronische Stabilisierung durch π -Donorsubstituenten; ihre Stabilität ist ausschließlich auf den sterischen Einfluß der Substituenten zurückzuführen. Zu den π -donorsubstituierten Silylenen zählen auch die Halosilylene. Bisher konnten in den meisten Fällen diese kurzlebigen Teilchen nur in der Gasphase erzeugt und unmittelbar durch Abfangreaktionen oder spektroskopische Methoden nachgewiesen werden. Kürzlich gelang es der Arbeitsgruppe um Ando Brom[tris(trimethylsilyl)methyl]silylen ((Me₃Si)₃C–Si:–Br) herzustellen, das in Lösung bei Raumtemperatur stabil erhalten werden kann. In dieser Verbindung wird die reaktive Si–Br-Einheit durch die Gegenwart der voluminösen Tris(trimethylsilyl)methylgruppe kinetisch stabilisiert.¹⁸ Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle auch das Decamethylsilicocen mit zwei pentahapto-gebundenen Pentamethylcyclopentadienylliganden, Si(η^5 -C₅Me₅)₂.¹⁹ Diese mononukleare Verbindung mit Silicium in der zweiwertigen Oxidationsstufe zählt wegen der hohen Koordinationszahl von zehn eher zu den Silylen-verwandten Verbindungen.

Die Freisetzung von Silylenen erfolgt in der Regel durch thermischen oder photochemischen Zerfall von Silanen. Eine seit langem bekannte und erstmals von Kumada et al. angewandte Methode zur Silylenerzeugung ist die Photolyse von acyclischen 1,1,1,3,3,3-Hexamethyltrisilanen, die am mittleren Siliciumatom mindestens eine Arylgruppe tragen (s.o.).²⁰ Auf diese Weise lassen sich nicht nur homoleptische Diarylsilylene, sondern auch heteroleptische Arylaryl-, Arylalkyl-, Arylsilyl- und Arylamino-silylene erzeugen.²¹

¹⁶ N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10428.

¹⁷ M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.

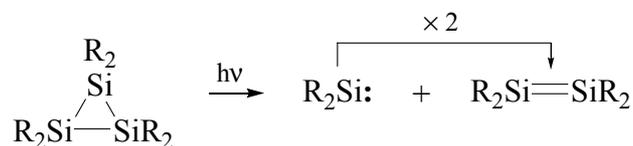
¹⁸ M. E. Lee, H. M. Cho, M. S. Ryu, C. H. Kim, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7732.

¹⁹ a) P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 163; b) P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1629.

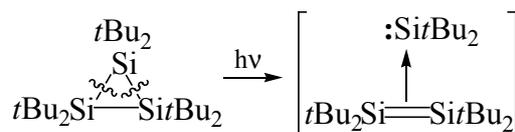
²⁰ a) M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 325; b) M. Ishikawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, C3; c) M. Ishikawa, K. Nakagawa, M. Ishiguro, F. Ohi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 155; d) M. Ishikawa, K. Nakagawa, M. Ishiguro, F. Ohi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 151.

²¹ a) H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 261; b) M. Ishikawa, M. Kumada, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 51; c) M. G. Steinmetz, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1527; d) A. G. Brook, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), Wiley, Chichester, **1989**, Kap. 15; e) A. G. Brook, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Z. Rappoport und Y. Apeloig (Hrsg.), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 21; f) M. Kira und T. Miyazawa, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Z. Rappoport und Y. Apeloig (Hrsg.), Wiley, Chichester, **1998**, Kap. 21.

Eine alternative Methode ist die photochemisch induzierte Spaltung von cyclischen Trisilanen, wobei zusammen mit dem Silylen gleichzeitig ein Disilen entsteht. In Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner dimerisieren zwei Silylenfragmente wiederum zum Disilen.



Masamune und Mitarbeiter leisteten auf diesem Gebiet Pionierarbeit und zeigten damit einen alternativen und sehr einfachen Zugang zu Disilenen auf.²² Auch der erste alkylsubstituierte Vertreter war aus dem *tert*-butylsubstituierten Analogon zugänglich,²³ allerdings nur als reaktive Zwischenstufe; vermutlich findet bei Belichtung des Trisilans kein vollständiger Zerfall statt, die Fragmente bilden zunächst vielmehr ein lockeres Addukt, das erst in Anwesenheit eines Reaktionspartners zerfällt.



Die cyclischen Trisilane erhält man in guten Ausbeuten über die reduktive Enthalo-genierung der entsprechend substituierten Dihalogensilane. Der Erfolg dieser Synthese steht jedoch in engem Zusammenhang mit der Größe der Substituenten. Die reduktive Enthalo-genierung von Dihalogensilanen R_2SiX_2 mit sehr sperrigen Resten R, beispielsweise Triisopropylphenyl, führt nicht mehr zur Bildung von Dreiringen, sondern liefert unmittelbar Silylene, die spontan zu Disilenen dimerisieren.²⁴ Auf vergleichbare Weise gelang auch die Synthese und vollständige Charakterisierung des bisher einzigen isolierbaren alkylsubstituierten Disilens.²⁵ Allgemein verringert sich mit zunehmender Raumerfüllung der Substituenten R die Anzahl der Ringsiliciumatome in Peralkyl- oder Perarylcyclooligosilanen $(\text{R}_2\text{Si})_n$.²⁶

Vor etwa 10 Jahren wurden von den Arbeitsgruppen um Boudjouk und Gaspar 1,1-Di-*tert*-butyl- respektive 1,1-Diadamantyl-*cis/trans*-2,3-dimethylsiliran veröffentlicht.^{27,28} Der Vorteil

²² S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1150.

²³ A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 302.

²⁴ H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341.

²⁵ S. Masamune, Y. Eriyama, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 601.

²⁶ H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi, Y. Nagai, *Organometallics* **1984**, *3*, 141.

²⁷ P. Boudjouk, U. Samaraweera, P. Sooriyakumaran, J. Chrisciel, K. R. Anderson, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1406;

dieser Vorstufen besteht darin, dass bei der Photolyse oder Thermolyse neben den voluminösen Dialkylsilylenen lediglich wenig reaktives und leicht flüchtiges *cis*- oder *trans*-But-2-en als Begleitprodukt anfällt.

Die Silylene gehen oft ähnliche Reaktionen ein wie die Carbene, sie sind jedoch vergleichsweise weniger reaktiv und verhalten sich somit selektiver. So wurden beispielsweise neben der Dimerisierung Silyleninsertionen in kovalente σ -Bindungen, wie Si–H, O–H und O–R beobachtet,^{29,30} die noch heute als charakteristische Abfangreaktionen Anwendung finden.

Ein für Silylene sehr ungewöhnliches Reaktionsverhalten konnten Okazaki und Mitarbeiter anhand des heteroleptischen Diarylsilylens MesTbtSi: (s.o.) demonstrieren: Mit Lewis-basischen Isocyaniden bilden sich stabile Addukte, in denen das Silylen als Lewis-Säure fungiert, das freie Elektronenpaar am Siliciumatom aber unbeteiligt bleibt.³¹

Mit den Doppel- oder Dreifachbindungen von Alkenen, Alkinen, Nitrilen, Aziden, Iminoboranen und Phosphoralkinen reagieren die Silylene zunächst in Form einer [2+1]-Cycloaddition, wobei die gebildeten Ringsysteme meist zu Umlagerungen neigen und Folgereaktionen eingehen.^{27,28} Nur mit sperrigen Liganden am Siliciumatom lassen sich die Primärprodukte isolieren.³² Auffallend ist die hohe Stereospezifität mit der das jeweilige Silylen an die Mehrfachbindung addiert.^{33,34} Diese für Carbene eher untypische Reaktion spricht für ein Singulett-Spinsystem am Siliciumatom, wohingegen die Carbene in Lösung häufig als Triplettteilchen vorliegen. Diese experimentelle Beobachtung deckt sich mit älteren theoretischen Berechnungen, nach denen die Carbenanaloge der Gruppe 14 ausschließlich im Singulettgrundzustand vorliegen sollten.³⁵

Silylene sind wie Carbene gewinkelt gebaute Moleküle. Eng an die Struktur gekoppelt ist der Spinzustand. Das „Walsh-Diagramm“ zeigt die Winkelabhängigkeit der Molekülorbitalenergien in Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung :EH₂.³⁶

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1988**, 27, 1355.

²⁸ D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1281.

²⁹ a) P. P. Gaspar, *Reactive Intermediates*, M. Jones und R. A. Moss (Hrsg.), Plenum Press, Wiley, New York, Bd. 1, 1978, 229-278; b) Bd. 2, **1981**, 355-387; c) Bd. 3, **1985**, 333-429.

³⁰ Y.-N. Tang, *Reactive Intermediates*, Bd. 2, R. A. Abramovitch (Hrsg.), Plenum Press, New York, **1982**, 297-366.

³¹ N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1456.

³² a) M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 275; b) P. P. Gaspar, R. West, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. II, Z. Rappoport und Y. Apeloig (Hrsg.), Wiley, Chichester, UK, **1998**, 2463.

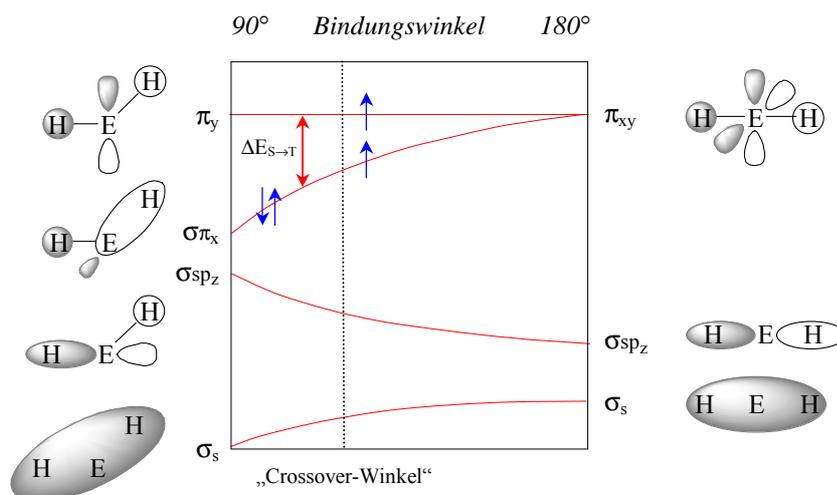
³³ S. Zhang, R. T. Conlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4272.

³⁴ S. Zhang, P. E. Wagenseller, R. T. Conlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4278.

³⁵ Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), Wiley, Chichester, **1989**, 57-226.

³⁶ A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260.

Walsh-Diagramm (nur die bindenden und nichtbindenden Molekülorbitale sind dargestellt):

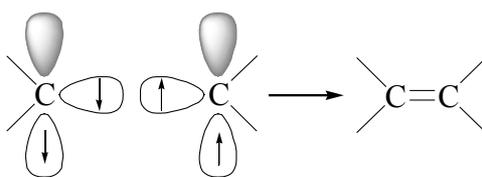


Der Bindungswinkel, der am Zentralatom E von den Liganden eingeschlossen wird, liegt zwischen der rechtwinkligen und linearen Konformation. Im letzteren Fall kommt das π_{xy} -Niveau den energetisch entarteten, nichtbindenden p_x - und p_y -Orbitalen gleich und die bindenden σ_s - und σ_{spz} -Molekülorbitale (MO) entsprechen den Wechselwirkungen der verbleibenden s - und p_z -Orbitale mit den Wasserstoffatomen. Der zusätzliche Energiegewinn, der aus der Überlappung der Wasserstoffschalen mit einem nichtbindenden π -MO ($\sigma\pi_x$) entsteht, führt zu der beobachteten Abwinkelung, die Lage des π_y -Orbitals bleibt dagegen unverändert. Anschaulich lassen sich die Bindungsverhältnisse in der Weise vereinfachen, indem die Wasserstoffatome mit zwei p -Orbitalen des Elementes E die σ -Bindungen ausbilden und die verbleibenden zwei Elektronen gepaart in einem energetisch stark abgesenkten Orbital mit ausgeprägtem s -Charakter lokalisiert sind; der hypothetische Bindungswinkel beträgt in diesem Fall 90° .

Die Spinnultiplizität des Grundzustandes steht in direktem Zusammenhang mit der relativen Energie zwischen dem $\sigma\pi_x$ und dem π_y -MO ($\Delta E_{S \rightarrow T}$). Der Singulettgrundzustand wird bevorzugt, wenn die Energiedifferenz die Spinpaarungsenergie übersteigt. Die Carbene befinden sich entweder in einem Triplett- oder einem Singulettgrundzustand mit einer relativ kleinen Singulett-Triplett-Anregungsenergie. Dagegen liegen alle bisher untersuchten Germylene, Stannylene und Plumbylene ausschließlich im Singulett-Molekülgrundzustand vor, wobei die Anregungsenergie zu den schwereren Homologen hin zunimmt. Bei Zentralatomen mit hoher Kernladung ist vornehmlich das s -Orbital energetisch stärker abgesenkt, wonach auch das bindende $\sigma\pi_x$ -Niveau stabilisiert wird und dessen s -Charakter wächst.

Neueren Berechnungen zufolge nimmt demgegenüber der p-Charakter und damit die Energie von $\sigma\pi_x$ mit wachsendem, durch raumerfüllende Gruppen spreizbaren R–Si–R-Bindungswinkel und/oder abnehmender Elektronegativität der Reste zu (d.h. $\Delta E_{S \rightarrow T}$ sinkt).³⁷ Der „Crossover-Winkel“, bei dem das unsubstituierte Tripletsilylen $H_2Si:$ zum energetischen Grundzustand wird, liegt bei 129° .³⁸ Um beispielsweise einen Triplettzustand in Dialkylsilylenen zu erzeugen, müssen die Liganden groß genug sein, um den Winkel L–Si–L auf über 140° zu öffnen, Trialkylsilylgruppen erfordern dagegen nur einen Winkel von 115° .³⁹ Der Erfolg, einen Triplettzustand lediglich mit raumerfüllenden Resten zu erzwingen, blieb selbst mit den sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie Triisopropylphenyl,⁴⁰ *tert*-Butyl und 1-Adamantyl, aus.²⁸ Und auch $(iPr_3Si)_2Si:$ mit dem für eine Tripletsilylen-Stabilisierung prädestinierten Triisopropylsilylrest liegt entgegen theoretischen Vorhersagen und nach experimentellen Studien im Singulett-Zustand vor.⁴¹ Dagegen sollte sich $(tBu_3Si)_2Si:$ im Triplett-Grundzustand befinden.^{42,36} Kürzlich berichteten Gaspar et al. über die Synthese des Silylens $(tBu_3Si)(iPr_3Si)Si:$, das vermutlich einen Triplett-Grundzustand aufweist.⁴³

Die Erkenntnisse über die Singulett/Triplett-Grundzustände sowie deren Anregungsenergien ermöglichen ebenfalls das Verständnis der Molekülstrukturen von Alkenen und den schwereren Homologen der Gruppe 14.⁴⁴ Die Ausbildung einer Doppelbindung lässt sich demnach aus der Annäherung und Wechselwirkung von zwei monomeren Fragmenten erklären. Die Alkene resultieren aus zwei Triplettcarbenen, die eine σ - und eine π -Bindung ausbilden, wodurch die C=C-Doppelbindung von den Substituenten planar koordiniert wird.



Die direkte Annäherung zweier Singulettteilchen führt dagegen zu einer Abstoßung der beiden doppelt besetzten Orbitale.

³⁷ M. C. Holthausen, W. Koch, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2623.

³⁸ M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *114*, 348.

³⁹ R. S. Grev, H. F. Schaefer, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5638.

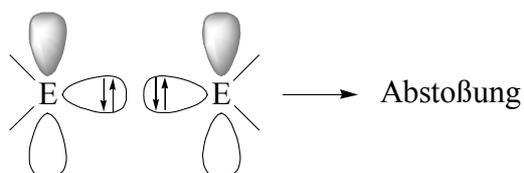
⁴⁰ W. Ando, M. Fujita, H. Yoshida, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3310.

⁴¹ P. P. Gaspar, A. M. Beatty, T. Chen, T. Haile, D. Lei, W. R. Winchester, *Organometallics* **1999**, *18*, 3921.

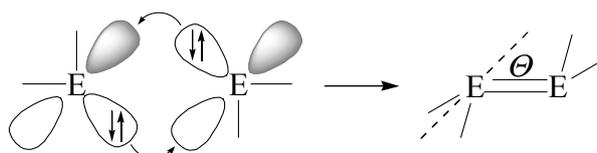
⁴² N. Wiberg, W. Niedermayer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 57.

⁴³ P. Jiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8622.

⁴⁴ M. Driess, H. Grützmaier, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 900.



Erst die gegenläufige Rotation beider Teilchen ermöglicht eine weitere Annäherung und die Ausbildung einer doppelten Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung respektive einer doppelten Donor-Akzeptor-Bindung zwischen den besetzten $\sigma\pi$ - und den freien π -Orbitalen. Dabei wird der *trans*-Abknickwinkel Θ von der R_2E -Ebene und dem E–E-Vektor eingeschlossen. Diese *trans*-Pyramidalisierung ist jedoch bei Disilenen nicht besonders stark ausgeprägt und tritt erst bei den Digermenen, noch stärker bei den Distannenenen und den Diplumbenen in Erscheinung⁴⁵ und es besteht eine direkte Korrelation mit den Singulett-Triplett-Anregungsenergien ($\Delta E_{S \rightarrow T}$), wie neuere Berechnungen belegen.⁴⁶



Außer durch reduktive Enthaloxygenierung von Dihalogensilanen zum Aufbau der Si=Si-Doppelbindung besteht auch die Möglichkeit der Halogeneliminierung aus 1,2-Dihalogendisilanen, über die erstmals die Synthese eines unsymmetrisch substituierten Disilens in unserem Arbeitskreis geglückt ist.⁴⁷ Nach der gleichen Methode wurden mittlerweile auch die ersten endocyclischen Disilene aus 1,1,1-Trihalogendisilanen im Arbeitskreis um Kira erhalten. Je nach Reaktionsbedingungen entstehen die ungesättigten 3- oder 4-gliedrigen Ringe⁴⁸, zusammen mit dem Cyclotrisilen fällt ein stabiles Spiropentadisilen als Nebenprodukt an, für das bislang noch kein isolierbares Kohlenstoffanalogon bekannt ist.⁴⁹ Eine andere Syntheseroute wurde von Wiberg et al. eingeschlagen mit der milden Oxidation eines *tetrahedro*-Tetrasilans durch Iod⁵⁰ unter Bildung eines Cyclotetrasilens. Zusätzlich gelang in unserem Arbeitskreis die Synthese mehrerer heterocyclischer Disilene über die formale [4+1]-Cycloaddition eines Chalkogens an ein konjugiertes Silabuta-1,3-dien.⁵¹

⁴⁵ M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 373.

⁴⁶ W. C. Chen, M. D. Su, S. Y. Chu, *Organometallics* **2001**, 20, 564.

⁴⁷ M. Weidenbruch, A. Pellmann, Y. Pan, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 450, 67.

⁴⁸ a) M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10303; b) T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 886.

⁴⁹ T. Iwamoto, M. Tamura, C. Kabuto, M. Kira, *Science* **2000**, 290, 504.

⁵⁰ N. Wiberg, H. Auer, H. Nöth, J. Knizek, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 36, 2869.

⁵¹ a) A. Grybat, S. Boomgaarden, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2161; b) *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2010.

In unserem Arbeitskreis wurde bereits seit einiger Zeit das chemische Verhalten von Di-*tert*-butylsilylen und Tetra-*tert*-butyldisilen, die aus der Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan zugänglich sind mit einer Vielzahl von ungesättigten mono- und heteronuklearen Mehrfachbindungssystemen genauer untersucht. Die Tatsache, dass die *tert*-Butylgruppen einerseits nicht groß genug sind, um die extrem reaktiven Fragmente zu stabilisieren, andererseits aber die primären Cycloadditionsprodukte ausreichend abschirmen und so vor Umlagerungs- oder Folgereaktionen schützen, prädestiniert dieses Cyclotrisilan für Reaktionen mit einfach oder mehrfach ungesättigten Bindungssystemen. So lieferte die Cophtolyse mit Cyclopentadien das bis dahin erste strukturell gesicherte Diels-Alder-Addukt eines Disilens an ein 1,3-Dien.⁵² Mit C-N-Doppel- und Dreifachbindungen⁵³ sowie auch mit Ketonen⁵⁴ reagiert Tetra-*tert*-butyldisilen zu [2+2]-Cycloaddukten. In Gegenwart offenkettiger, konjugierter Heterodiene wie 1,4-Diaza- und 1-Oxa-4-aza-1,3-butadien oder homocyclischer- bzw. heterocyclischer Pentadiene geht das Disilen bereitwillig Diels-Alder-Reaktionen ein, falls die Substituenten an den endständigen Heteroatomen des offenkettigen Diens nicht zu sperrig sind bzw. der 1,4-Abstand im Ring nicht zu groß wird.^{55,57}

Die ebenfalls bei dem Zerfall des Cyclotrisilans entstehenden Silylene reagieren mit offenkettigen und cyclischen 1,3-Dienen zu Siliranan^{52,56} bzw. Vinylsiliranan³⁴, wohingegen Cyclopenta-1,3-dien und 1,4-Hetero-1,3-diene [4+1]-Cycloadditionsverbindungen liefern (s. o.),^{52,57} deren Entstehung über den Zwischenschritt einer [2+1]-Cycloaddition und anschließender Umlagerung abläuft, wie Kroke nachweisen konnte.⁵⁸ Die Resultate, die Kroke bei seinen Untersuchungen erhielt, inspirierten Kirmaier aus unserem Arbeitskreis dazu, das Reaktionsverhalten von Di-*tert*-butylsilylen gegenüber konjugierten Buta-1,3-dienen zu untersuchen. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster konnten so Mono- und Diadditionsprodukte sowie neuartige bicyclische Systeme und Verbindungen, in denen sich das Silylen formal in die zentrale Einfachbindung zwischen den acetylenischen Gruppen eingeschoben hatte, isoliert werden.^{59,60,61} Offen blieb jedoch die Frage, auf welchem Wege die Insertionsprodukte und ebenso die Bicyclen gebildet worden waren.

⁵² a) S. Masamune, S. Murakami, H. Tobita, *Organometallics* **1983**, 2, 1464; b) E. Kroke, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Organometallics* **1995**, 14, 5695.

⁵³ a) M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, D. Haase, J. Martens, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, C1-C3; b) M. Weidenbruch, B. Flintjer, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 89.

⁵⁴ a) M. J. Fink, D. J. DeYoung, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1070; b) W. Ando, Y. Hamada, A. Sekiguchi, K. Ueno, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5323; c) R. West, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 163; d) A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 305.

⁵⁵ M. Weidenbruch, L. Kirmaier, E. Kroke, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1277.

⁵⁶ a) E. Kroke, P. Will, M. Weidenbruch, *Organosilicon Chemistry II – from Molecules to Materials*, N. Auner und J. Weis (Hrsg.), VCH Weinheim, **1996**, 309; b) E. Kroke, S. Willms, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3675.

⁵⁷ a) A. Lesch, *Dissertation*, Univ. Oldenburg, **1991**; b) H. Piel, *Dissertation*, Univ. Oldenburg, **1993**; c) M. Weidenbruch, A. Lesch, K. Peters, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 31; d) M. Weidenbruch, H. Piel, K. Peters, H. G. v. Schnering *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 35.

⁵⁸ E. Kroke, *Dissertation* **1995**, Univ. Oldenburg.

⁵⁹ L. Kirmaier, *Dissertation* **1998**, Univ. Oldenburg.

Die Aufklärung dieser Bildungsmechanismen war daher ein wesentliches Ziel dieser Arbeit. Darüber hinaus wurden die Untersuchungen auf ausgedehntere konjugierte Dreifachbindungssysteme und gemischt olefin-acetylenische Verbindungen erweitert.

1.2 Allgemeines über Acetylene

Die Stoffklasse der Alkine umfasst ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer $C\equiv C$ -Dreifachbindung und ist eine der am Besten untersuchten funktionellen Gruppen in der Chemie.

Das einfachste und zugleich wichtigste Alkin ist Ethin (Acetylen⁶², $H-C\equiv C-H$), dessen Entstehung erstmals 1836 von dem irischen Chemiker Edmund Davy beobachtet wurde. Die eigentliche Entdeckung des Acetylens wird jedoch Friedrich Wöhler zugeschrieben, der 1862 aus der Hydrolyse von Calciumcarbid reines Acetylen synthetisieren konnte. Nach diesem Verfahren wurde Acetylen lange Zeit großtechnisch hergestellt und ist nach wie vor eine wichtige Ausgangsverbindung für organische Synthesen in der chemischen Industrie.⁶³ Angesichts der billigeren petrochemischen Verfahren zur Ethylen-Darstellung und anderer Olefine verliert Acetylen als Rohstoffbasis jedoch zunehmend an Bedeutung.

In der modernen organischen Synthesechemie haben Alkine indessen in den letzten Jahren eine bedeutende Renaissance erfahren, besonders in der Naturstoffchemie, der Pharmazie und in den Schnittstellen zur Biochemie und zu den Materialwissenschaften. So wurde beispielsweise erst Mitte der achtziger Jahre eine neue Wirkstoffklasse von Antitumor-Antibiotika mit *cis*-Endiinen als reaktiven Fragmenten entdeckt,⁶⁴ für die es inzwischen eine Vielzahl synthetisch zugänglicher Gegenstücke mit verbesserten Wirkungsweisen gibt. Auf der anderen Seite gelang es in den letzten Jahren aus kleineren acetylenischen Bausteinen multinanometer große molekulare Stäbchen⁶⁵, zwei- und dreidimensionale Netzwerke sowie fullerenanaloge Käfige⁶⁶ herzustellen, neue Kohlenstoffallotrope also, die sich in ihren Strukturen, Funktionen und Eigenschaften von den natürlich vorkommenden Kohlenstoff-Modifikationen Diamant, Graphit und auch den Fullerenen unterscheiden.⁶⁷ Einige dieser

⁶⁰ D. Ostendorf, L. Kirmaier, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2301.

⁶¹ L. Kirmaier, M. Weidenbruch, H. Marsmann, K. Peters, H. G. von Schnering, *Organometallics* **1998**, *17*, 1237.

⁶² a) H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, Verlag Dekker, New York, **1969**; b) V. Jäger, H. G. Viehe, *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Band 5/2 a, Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**.

⁶³ a) F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 82; b) W. Reppe, *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds*, Springer-Verlag, Berlin, **1949**; c) Beyer und Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 22. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 92.

⁶⁴ K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.

⁶⁵ R. E. Martin, T. Mäder, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 834.

⁶⁶ U. H. F. Bunz, Y. Rubin, Y. Tobe, *Chem.Soc. Rev.* **1999**, *28*, 107.

⁶⁷ a) F. Diederich, L. Gobbi, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 43; b) F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199; c) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; d) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; e) B. König, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *196*, 91; f) U. H. F. Bunz, Y. Rubin, Y. Tobe, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *201*, 43.

Materialien eignen sich z.B. als Komponenten für molekulare Bausteine in der Elektronik; andere bilden käfigartige Gerüste mit molekularen Poren, die in der Lage sind, Moleküle einzuschließen und zu separieren, oder in der Katalyse Verwendung finden und sich somit als organische Pendants zu den Zeoliten etablieren könnten. Als starre, sterisch anspruchslose und leicht variable Struktureinheiten finden Di- und Oligoacetylene Verwendung als strukturgebende Bausteine in dreidimensionalen käfigartigen Rezeptormolekülen, die in biomimetischen Systemen große Beachtung als Bindungstaschen zur molekularen, substratselektiven Erkennung gefunden haben. Die Synthese organischer Ferromagnete auf Acetylenbasis wird derzeit ebenfalls intensiv erforscht.

Die Möglichkeit zur Acetylenpolymerisation ist schon seit 1958 bekannt.⁶⁸ Die Entdeckung, dass sich die elektrische Leitfähigkeit von Polyacetylen-Filmen $(\text{CH})_x$ durch chemische oder elektrochemische p- oder n-Dotierung um das 10^{11} -fache steigern und so in den metallischen Zustand anregen lässt,⁶⁹ hat die Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der „synthetischen Metalle“, d.h. der elektrisch leitenden Polymere rasant beschleunigt, die im letzten Jahr mit dem Chemie-Nobelpreis gewürdigt wurden.⁷⁰

Unlängst wurden cyclische oder lineare Alkine mit einer oder mehreren acetylenischen Gruppen als geeignete Substrate für Reaktionen mit Übergangsmetall-Verbindungen der Gruppen IV bis X entdeckt. Die wichtigsten Aspekte dabei sind die Cyclooligomerisierung von Alkinen („Reppe-Prozeß“) und die außerordentliche Produktvielfalt mit z.T. erstaunlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, der man in ihren Reaktionen mit Metallkomplexen begegnet.⁷¹ Dieses breite Spektrum von Reaktionsvarianten liegt in der Fähigkeit der Alkine begründet, einem Metallzentrum zwei bis vier Elektronen zur Verfügung zu stellen und so als ein-, zwei-, drei- oder vierzählige Liganden über σ - und π -Bindungen am Metall zu koordinieren zu vermögen.

Auch in der Organischen und der Hauptgruppenelement-Chemie sind die Reaktionsweisen der Alkine längst Bestandteil vieler Untersuchungen geworden. Hier sind insbesondere die Carbenreaktionen hervorzuheben. So reagieren Alkine – mit Ausnahme des Ethins – beispielsweise zu [2+1]-Cycloadditionsprodukten, den Cyclopropenen.

⁶⁸ G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1958**, 25, 3.

⁶⁹ a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578;

b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.

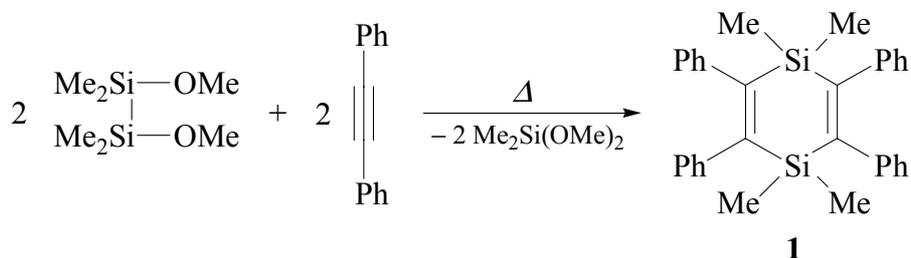
⁷⁰ a) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2642; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2649; c) A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2660.

⁷¹ a) P. J. Low, G. D. Enright, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 565, 279; b) L. Guo, J. M. Hrabusa III, M. D. Senskey, D. B. McConville, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **1999**, 18, 1767; c) W. Weng, T. Bartik, M. Brady, B. Bartik, J. A. Ramsden, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11922; d) S. M. ALQaisi, K. J. Galat, M. Chai, D. G. Ray, P. L. Rinaldi, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12149 und die in diesen Veröffentlichungen zitierten Literaturstellen.

Im Folgenden Kapitel wird das Reaktionsverhalten von Silylenen mit verschiedenen Acetylenen beschrieben.

1.3 Silylen- und Disilenreaktionen mit Monoacetylenen

Reaktionen von Silylenen und Disilyenen mit Alkinen, die entweder zu Cycloaddukten oder deren Umlagerungs- und Folgeprodukten führen, haben bereits eine lange geschichtliche Entwicklung hinter sich und nahmen vor knapp 40 Jahren ihren Anfang mit der Isolierung eines 1,4-Disilacyclohexa-2,5-diens **1**, das bei der Gasphasenpyrolyse von 1,2-Dimethoxytetramethyldisilan in Gegenwart von Diphenylacetylen entstand.

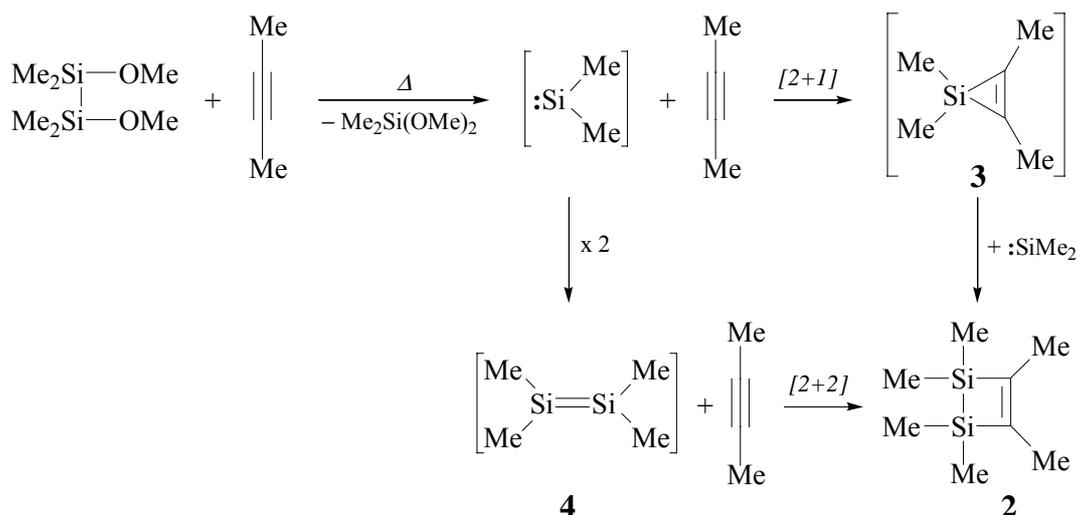


In dieser von Volpin und Mitarbeitern publizierte Arbeit wurde zunächst die Bildung des ersten isolierbaren Silacyclopropens (Silirens) postuliert⁵, jedoch konnte diese Hypothese nur wenig später widerlegt und die Bildung der dimeren Verbindung **1** unter Beweis gestellt werden.⁷²

Elf Jahre nach dieser vermeintlichen Entdeckung des ersten Silirens waren Atwell et al. in der Lage, bei einer analog durchgeführten Reaktion in Gegenwart von But-2-in ein Disilacyclobuten **2** zu isolieren.⁷³

⁷² a) R. West, R. E. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 52, C21; b) F. Johnson, R. S. Gohlke, W. H. Nasutavicus, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 233; c) N. G. Bokii, Yu. T. Stuchkov, *J. Struct. Chem. (USSR)* **1965**, 6, 548.

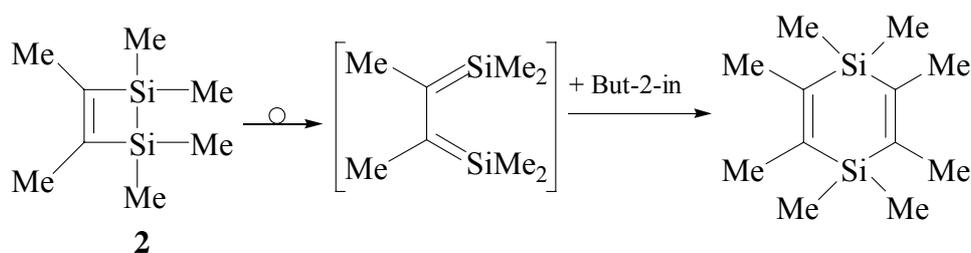
⁷³ a) W. H. Atwell, J. G. Uhlmann, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 52, C21; b) W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Intra-Sci. Chem. Rep.* **1973**, 7, 139.



Für die Bildung des ungesättigten Vierrings **2** sind zwei Mechanismen gleichermaßen plausibel:

Denkbar wäre zum einen, dass nach der Thermolyse des Disilans ein Silylenfragment an ein Butinmolekül addiert und anschließend in das entstandene Siliren **3** ein weiteres Silylen insertiert. Zum anderen könnten im ersten Schritt zwei Silylene zu einem Disilen **4** dimerisieren und erst im Anschluß daran an die Dreifachbindung addieren.

Interessanterweise konnte Barton in diesem Zusammenhang wenig später demonstrieren, dass die Verbindung **2** ebenfalls als Vorstufe für die Bildung eines Disilacyclohexadiens geeignet ist.⁷⁴



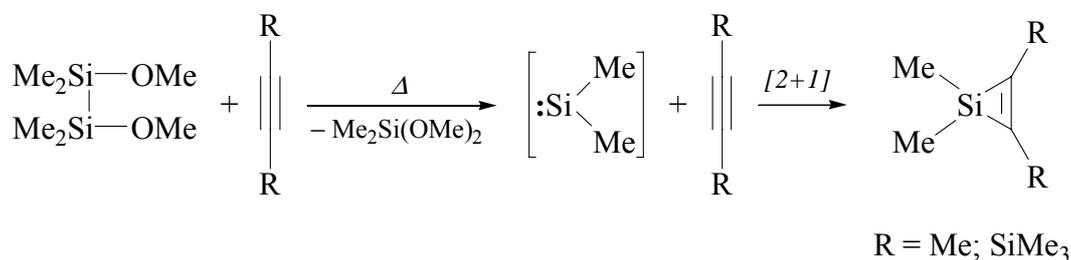
Diese Entdeckung entfachte eine lebhafte Kontroverse darüber, ob das eingangs erwähnte Disilacyclohexadien **1** durch Dimerisierung aus zwei Silacyclopropen-Molekülen oder über eine Diels-Alder-Reaktion von 1,4-Disilabuta-1,3-dien mit But-2-in entsteht, insbesondere seitdem bekannt ist, dass Silylene, auch solche mit kleinen Substituenten wie dem Methylrest, dimerisieren können.⁷⁵ Eine eindeutige Beantwortung dieser Frage ist nach wie vor umstritten, obgleich die erste Variante wohl als wahrscheinlicher anzunehmen ist.⁷⁶

⁷⁴ T. J. Barton, J. A. Kilgour, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7150.

⁷⁵ a) H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1596; b) W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3438; c) R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 868.

⁷⁶ D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet.Chem.* **1977**, *125*, C11-C17.

Nur kurze Zeit später gelang es sowohl Gaspar als auch Seyfert fast gleichzeitig, die ersten Silirene in guten Ausbeuten zu isolieren.⁷⁷



Nichtsdestoweniger sind Synthesen derartiger gespannter Ringsysteme nie selbstverständlich geworden, besonders nicht von solchen Verbindungen, die nur mit kleinen Substituenten am Siliciumatom oder am Ausgangsalkin vor Folgereaktionen geschützt werden. Wenig abgeschirmte Silylene und Disilene zeigen außerdem eine höhere Reaktivität, die sich in ihrem substrat- und reaktionsunspezifischen Verhalten äußert.

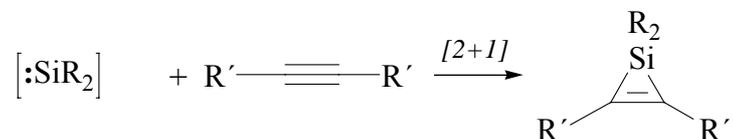
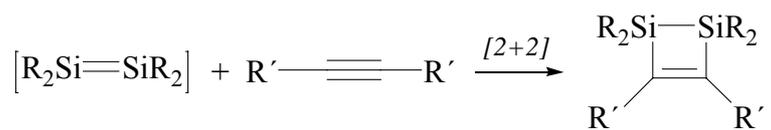
In den letzten Jahrzehnten wurden daher neue Syntheserouten entwickelt, um Silylene wie Disilene mit verminderter Reaktivität zu erzeugen, indem das Siliciumzentrum von großen Substituenten abgeschirmt wird. Über die Freisetzung von Silylenen und Disilenen aus den leicht zugänglichen cyclischen und linearen Trisilanen sowie den Silirane wurde bereits in Kap. 1.1 diskutiert.

Auf diese Weise konnten weitere Vertreter stabiler Disilacyclobutene^{55,59,60,61,78} und Silacyclopropene^{28,41,55,59,60,61,79} erhalten und deren Konstitution durch Einkristallstrukturanalyse gesichert werden.

⁷⁷ a) R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3715; b) D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6382; c) D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, C12.

⁷⁸ a) D. J. DeYoung, R. West, *Chem. Lett.* **1986**, 883; b) D. J. DeYoung, J. M. Fink, R. West, J. Michl, *J. Main Group Met. Chem.* **1987**, *10*, 19; c) N. Wiberg, C. M. M. Finger, H. Auer, K. Polborn, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 377; d) J. Belzner, H. Ihmels, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Chem. Commun.* **1994**, 1989; e) K. Tamao, K. Nagata, M. Asahara, A. Kawachi, Y. Ito, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11592.

⁷⁹ a) M. Ishikawa, K. Nishinura, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 147; b) M. Ishikawa, K. Nakagawa, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 117; c) M. Ishikawa, H. Sugisawa, T. Fuchikami, M. Kumada, T. Yanabe, H. Kawakami, K. Fukui, Y. Ueki, H. Shizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 2872; d) K. Hirotsu, T. Higushi, M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 726; e) O. M. Nefedov, M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, A. M. Gal'minas, Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antipin, S. V. Sereda, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1986**, 1693; f) M. Yu. Antipin, A. V. Polyakov, Yu. T. Struchkov, M. P. Egorov, A. M. Gal'minas, S. P. Kolesnikov, O. M. Nefedov, *Metalloorg. Khim. (Organomet. Chem. (USSR))* **1989**, *2*, 593; g) F. Hojo, S. Sekigawa, N. Nakayama, T. Shimizu, W. Ando, *Organometallics* **1993**, *12*, 803; h) A. Kunai, Y. Matsuo, J. Ohshita, M. Ishikawa, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *Organometallics* **1995**, *14*, 1204; i) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2471; j) W. S. Palmer, K. A. Woerpel, *Organometallics* **1997**, *16*, 4824; k) S. Tsutsui, K. Sakamoto, C. Kabuto, M. Kira, *Organometallics* **1998**, *17*, 3819.



Darüber hinaus wurden erst kürzlich von Ando et al., aber auch in unserer Arbeitsgruppe einige neuartige und ungewöhnliche Verbindungen mit Siliren- oder Disilacyclobuten-Struktureinheiten synthetisiert: Ein C-C-verknüpftes Bis(siliren)^{59,60,61}, ein Si-Si-verknüpftes Bis(siliren)⁸⁰, eine bicyclische Verbindung mit einer Disilacyclobuteneinheit^{59,60} sowie ein 1,4-Disila(Dewar-Benzol)⁸¹.

⁸⁰ W. Ando, T. Shiba, T. Hidaka, K. Morihashi, O. Kikushi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3629.

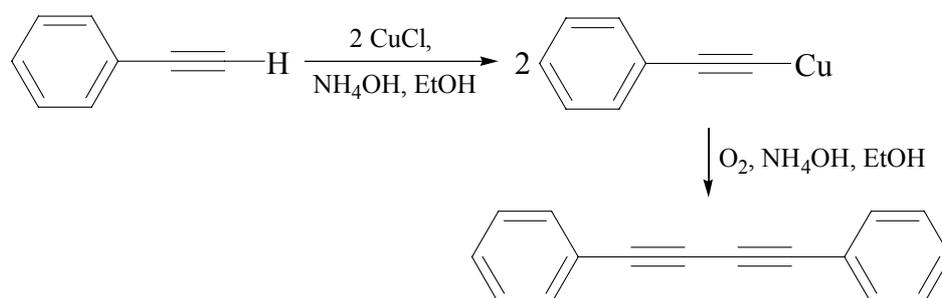
⁸¹ Y. Kabe, K. Ohkubo, H. Ishikawa, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3775.

2 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

2.1 Silylen- und Disilenreaktionen mit verschiedenen Buta-1,3-dienen

2.1.1 Acetylenkupplungen zum Aufbau konjugierter Di- und Oligoacetylene⁸²

Die Möglichkeit zur Kupplung von Alkinen wurde zum ersten Mal von Carl Glaser im Jahr 1869⁸³ bei der langsamen oxidativen Dimerisierung von Kupfer(I)-phenylacetylid beobachtet.



Das Prinzip der oxidativen Kupplung von Acetylenen nach Glaser in wässrig/alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid blieb bis heute erhalten, jedoch konnte die Leistungsfähigkeit durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen deutlich gesteigert und dadurch ihre Anwendbarkeit auf eine Vielzahl organischer Verbindungen ausgedehnt werden. Zu den wichtigsten Weiterentwicklungen zählt die Oxidation in Methanol/Pyridin durch Kupfer(II)-Salze nach Eglinton und Galbraith,⁸⁴ die die Synthese einer Vielzahl neuer ungesättigter Makrocyclen ermöglichte, einschließlich der bahnbrechenden Annulensynthesen von Sondheimer und Mitarbeitern.⁸² Die Hay-Variante⁸⁵ stellt vermutlich die wichtigste oxidative Kupplungsmethode für die Herstellung linearer Oligo- und Polyacetylene dar. Bei dieser Kupplungsreaktion entsteht aus katalytischen Mengen von Kupfer(I)-chlorid und dem zweizähligen Komplexliganden *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) ein löslicher Kupfer(I)-TMEDA-Komplex, der vermutlich für die erhöhte Aktivität des reaktiven Kupferzentrums verantwortlich ist. Als Lösungsmittel finden in der Regel tertiäre Amine (z.B. Pyridin), Aceton, *o*-Dichlorbenzol oder 1,2-Dimethoxyethan Verwendung.

⁸² Übersicht: P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740.

⁸³ C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422; C. Glaser, *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *154*, 137.

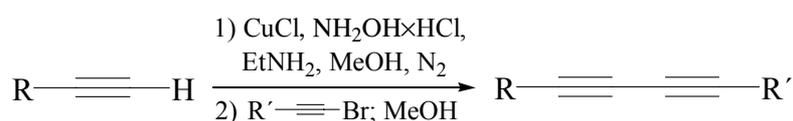
⁸⁴ a) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 737; b) O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614.

⁸⁵ A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320.



Nach den „Standard-Hay-Kupplungsbedingungen“ (O₂, CuCl, TMEDA) wurden auch in der vorliegenden Arbeit die symmetrischen Di- und Tetraeine hergestellt.

Die Glaser-Kupplung und verwandte Reaktionen liefern im Fall unsymmetrischer Kupplungen normalerweise unbefriedigende Ergebnisse. Gemische elektronisch unterschiedlicher Acetylene liefern neben den Hetero- bevorzugt die entsprechenden Homokupplungsprodukte. Für die Synthese nichtsymmetrischer Di- und Polyine wird deshalb die Kondensation terminaler Alkine mit 1-Bromacetylenen in Gegenwart eines Kupfer(I)-Salzes und eines geeigneten Amins nach der Methode von Cadot und Chodkiewicz bevorzugt.⁸⁶



Von besonderem Nutzen sind dabei trialkylsilylgeschützte Kreuzkupplungsprodukte, da sich deren Schutzgruppen leicht und selektiv abspalten lassen und das entstehende terminale, wasserstofftragende Alkin wiederum für eine erneute Kupplung zur Verfügung steht. Der Trimethylsilylrest erlaubt darüber hinaus die direkte in-situ-Entschützung/Alkin-Kupplungsreaktion.^{87,88}

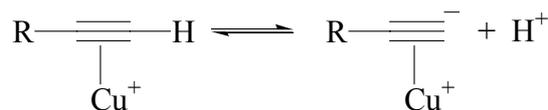
Das derzeitige Verständnis der exakten Reaktionsmechanismen Kupfer-vermittelter oxidativer Acetylenkupplungen ist bis heute unaufgeklärt geblieben, obwohl die klassischen Reaktionen am umfassendsten untersucht worden sind. Die bisherigen Studien dokumentieren lediglich die ausgesprochen komplexe Abhängigkeit von den experimentellen Voraussetzungen. Das realistischste und meist anerkannte Bild ist der von Bohlmann et al. vor 37 Jahren vorgeschlagene Mechanismus.⁸⁹ Nach dieser Vorstellung bewirkt der Kupferkatalysator als metallische Base die C–H-Aktivierung des Acetylen durch π -Komplexierung.

⁸⁶ a) W. Chodkiewicz, P. Cadot, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1955**, 241, 1055; b) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim. (Paris)* **1957**, 2, 819; c) F. Bohlmann, P. Herbst, H. Gleinig, *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 948.

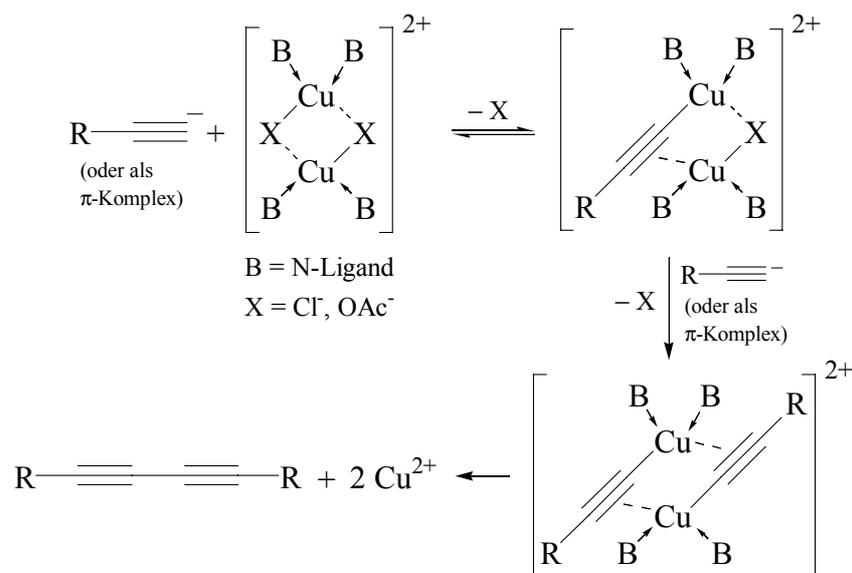
⁸⁷ K. Ikegashira, Y. Nishihara, K. Hirabayashi, A. Mori, T. Hiyama, *Chem. Comm.* **1997**, 1039.

⁸⁸ a) J. J. Pak, T. J. R. Weakly, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8182; b) M. M. Haley, M. L. Bell, J. C. Brand, D. B. Kimball, J. J. Pak, W. B. Wan, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7483.

⁸⁹ F. Bohlmann, H. Schönowsky, E. Inhoffen, G. Grau, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 794.



Im weiteren Verlauf könnten dann zwei Kupferacetylide zu einem zweikernigen Kupfer(II)-acetylid-Komplex dimerisieren, der dann direkt zum Kupplungsprodukt zerfällt.



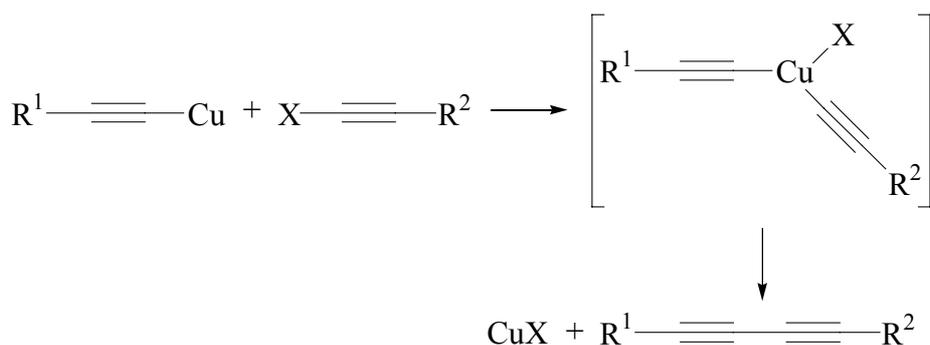
Neuerdings wird für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der oxidativen Dimerisierung die Gegenwart von drei Kupferionen (zwei Cu^{I} und ein Cu^{II}) pro Alkineinheit angenommen.⁹⁰ Die Existenz eines solchen hochgeordneten Komplexes wurde erst kürzlich im festen Zustand durch röntgenkristallographische Untersuchungen nachgewiesen.⁹¹

Der Kupfer-katalysierten Heterokupplung liegt wahrscheinlich ein Mechanismus zugrunde, der ebenfalls über die oben beschriebene Bildung von Kupferacetyliden verläuft. Durch anschließende oxidative Addition an das Halogenalkin entsteht eine instabile Kupfer(III)-Spezies als Reaktionsintermediat, die schließlich zu einwertigem Kupferhalogenid und dem unsymmetrischen Alkin zerfällt.⁹²

⁹⁰ H. M. Hoan, S. M. Brailovskii, O. N. Temkin, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)* **1994**, 35, 242.

⁹¹ B. M. Mykhalichko, *Russ. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)* **1999**, 25, 336.

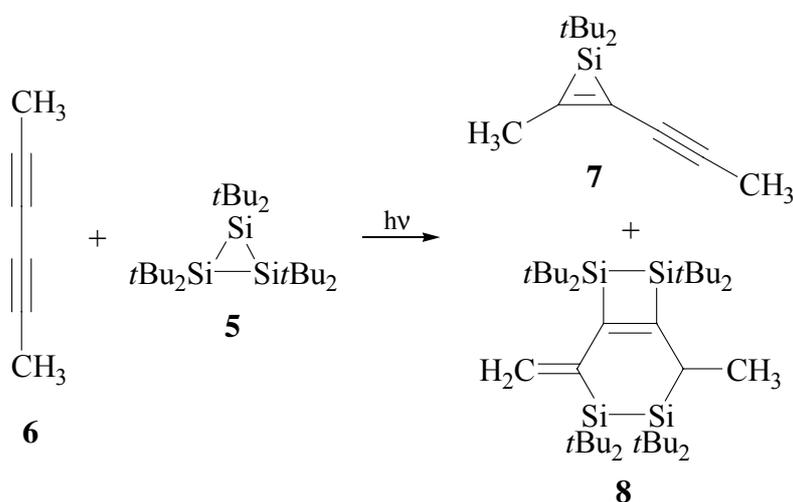
⁹² P. Cadiot, W. Chodkiewicz, *Chemistry of Acetylenes*, Kap. 9, H. G. Viehe (Hrsg.), Marcel Dekker, New York, **1969**, 597.



Längst ist die Chemie der Oligoacetylene über die Grenzen der Grundlagenforschung hinaus gewachsen und die Möglichkeiten zu ihrer Funktionalisierung haben Einzug in die industrielle Anwendung gehalten. So ist beispielsweise Diacetylen ein Kandidat für industriell wichtige Reaktionen geworden.⁹³

2.1.2 Silylen- und Disilenreaktionen mit Hexa-2,4-diin

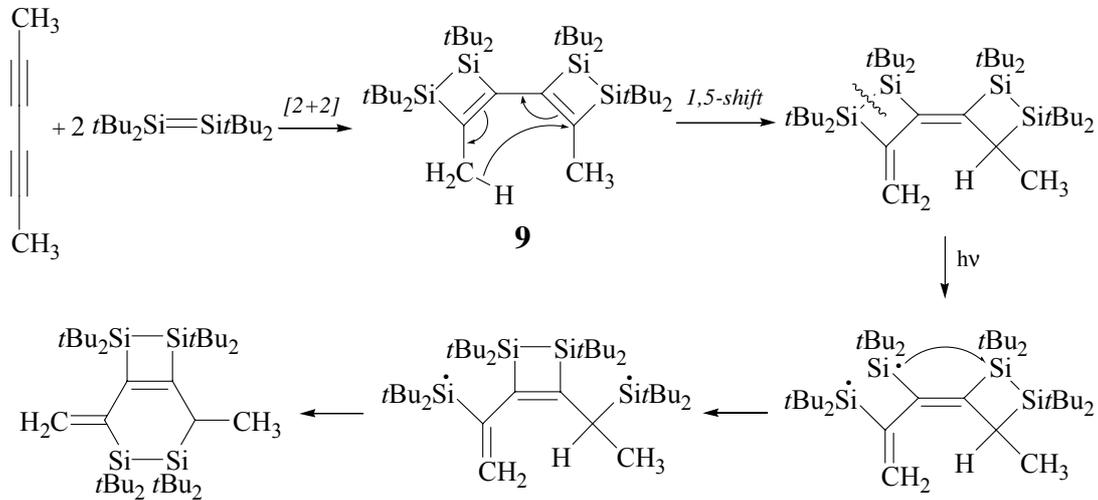
Kirmaier aus unserem Arbeitskreis untersuchte in seiner Dissertation die Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan (**5**) in Gegenwart einiger konjugierter 1,3-Diine. Die Cophotolyse mit Hexa-2,4-diin (**6**) führte zu der Bildung eines stabilen Silirens **7** und einer bicyclischen Verbindung mit einer Disilacyclobuteneinheit **8**.^{59,60,61}



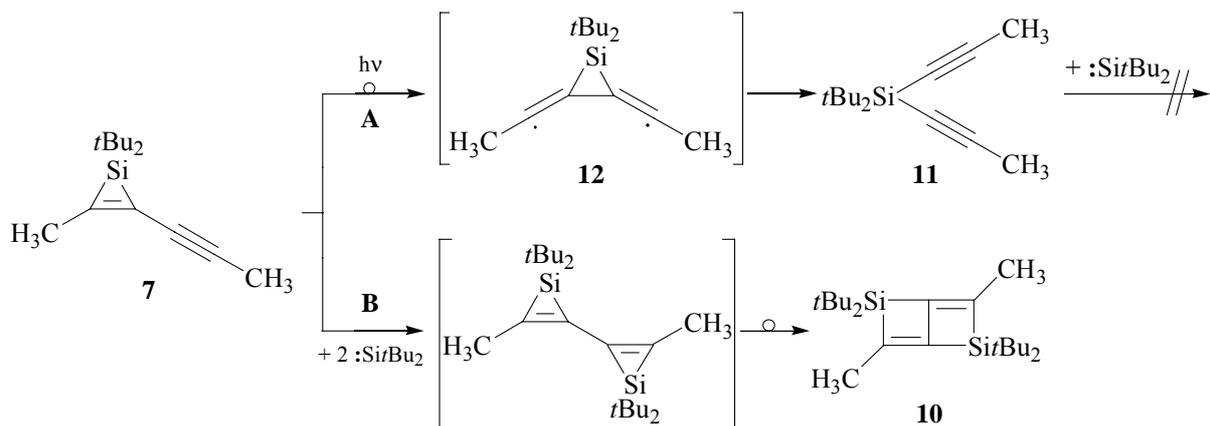
Während das Siliren aus der einfachen [2+1]-Cycloaddition entstanden ist, resultiert der Bicyclus vermutlich aus der Umlagerung eines C–C-verknüpften Bis(disilacyclobutens) **9**, das durch zweifache Addition von zwei Disilenmolekülen an die Dreifachbindungen eines Diins entsteht. Danach könnte die Umlagerung durch eine thermisch erlaubte 1,5-Wasserstoffverschiebung initiiert werden, an die sich die Homolyse einer

⁹³ I. A. Maretina, B. A. Trofimov, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 67, 591.

Disilacyclobutaneinheit anschließt. Die entstehenden Silylradikale stabilisieren sich schließlich intramolekular über zwei aufeinander folgende Cyclisierungsschritte zum Bicyclus.

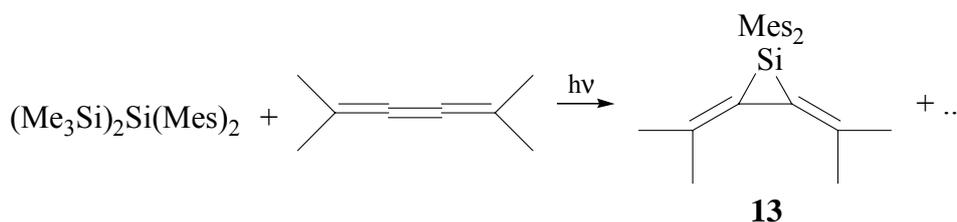


Wird das Siliren **7** einer erneuten Photolyse mit dem Cyclotrisilan **5** ausgesetzt, bildet sich anstelle des erwarteten Bis(silirens) der Bicyclus **10** (Reaktionspfad **B**). Aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht das Bis(siliren) nur kurzzeitig und isomerisiert unter den Reaktionsbedingungen unmittelbar zur bicyclischen Verbindung.



Interessanterweise lagert sich das Siliren in Abwesenheit einer Silylenquelle über 1,2-Wanderung der Propynylgruppe und Öffnung des Dreirings zum Di(propynyl)silan **11** um (Reaktionspfad **A**). Vermutlich entsteht dabei ein biradikalisches Bis(alkylden)siliran, ein Sila[3]radialen **12** als instabiles Zwischenprodukt, dessen Auftreten sich experimentell nicht bestätigen lässt. Aber es gelang im Arbeitskreis von Ando, die dazu isostrukturelle

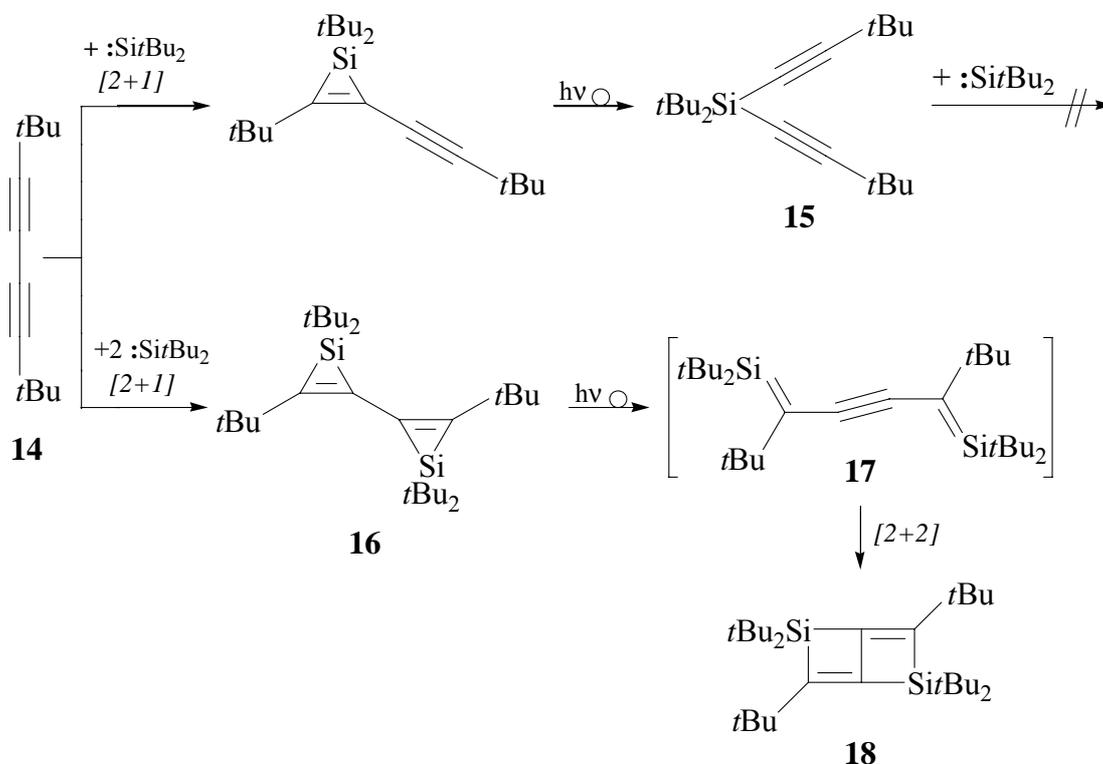
Verbindung **13** zu isolieren und deren Konstitution durch Einkristallstrukturanalyse zu sichern.⁹⁴



Das Silan **11** ist somit das formale Insertionsprodukt eines Silylens in die zentrale Einfachbindung des ursprünglichen Diins, es verhält sich gegenüber einer erneuten Reaktion mit Silylenen chemisch inert.

2.1.3 Silylenreaktionen mit 1,4-Di-*tert*-butylbuta-1,3-diin

In Gegenwart von 2,2,7,7-Tetramethylocta-3,5-diin (**14**) liefert die Photolyse des Cyclotrisilans zunächst zwei isolierbare Cycloadditionsprodukte, ein Siliren und das bisher fehlende Bindeglied zwischen Diin und Bicyclus, ein C–C-verknüpftes Bissiliren **16**.



Beide Verbindungen sind thermisch stabil, sie lassen sich aber bei weiterer Belichtung zu den photostabilen Endprodukten **15** und **18** isomerisieren.

⁹⁴ T. Yamamoto, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* **1993**, *12*, 1996.

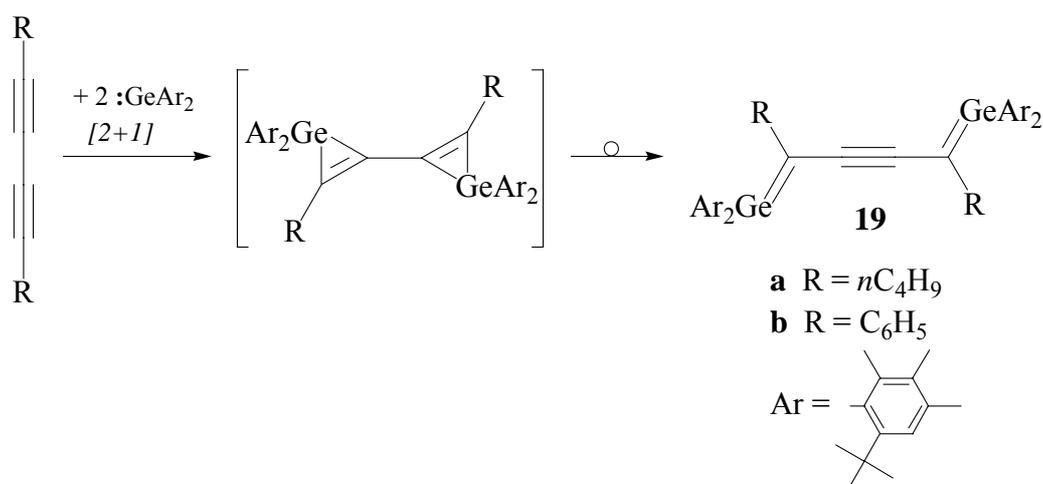
Die obere Reaktionssequenz endet wiederum bei Di(*tert*-butylethynyl)silan, das wie Di(propinyl)silan **11** weder Umlagerungen noch eine wiederholte Reaktion mit Silylenen eingeht.

Das Bissiliren isomerisiert bei anhaltender oder erneuter Photolyse zu der bicyclischen Verbindung **18**, vermutlich über ein transientes Bis(silaethen) **17**.

Im Rahmen dieser Arbeiten ist es gelungen, die Konstitutionen aller Verbindungen durch Einkristallstrukturanalyse zu sichern. Eine Ausnahme stellen jedoch die Alkynylsilirene, die stets als Öle anfielen, und die lediglich intermediär auftretenden Bis(silaethene) dar. Zunächst blieb ungeklärt, ob die Umlagerung ausgehend von dem Bis(siliren) zum Bicyclus konzertiert oder tatsächlich über den vermuteten Bis(silaethen)-Zwischenschritt abläuft. Im ersten Teil dieser Arbeit wurden deshalb Experimente durchgeführt, die die Bildungswege dieser Produkte verständlich machen sollten.

2.1.4 Silylenreaktionen mit Octa-1,7-dien-3,5-diinen

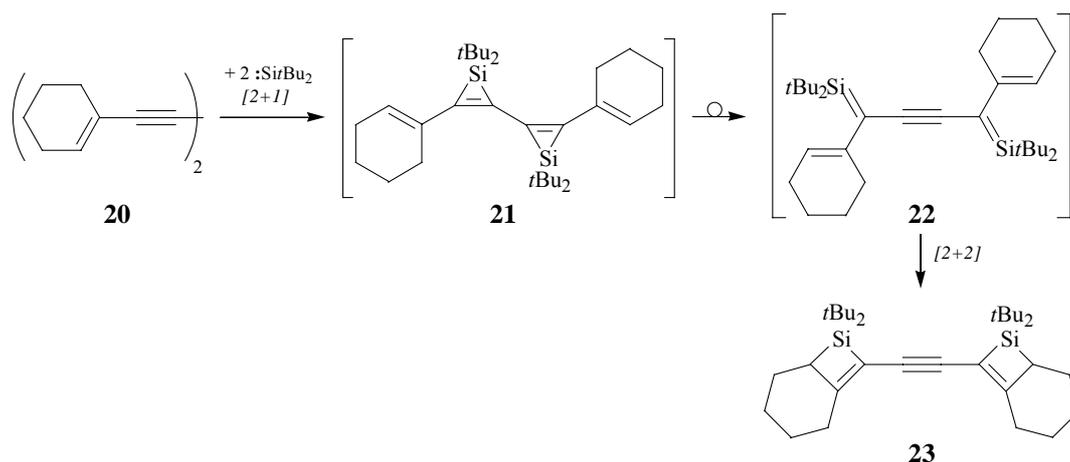
Ein erster Hinweis auf das intermediäre Auftreten eines acetylenverbrückten Bis(silaethens) ergab sich aus den Untersuchungen von Meiners aus unserem Arbeitskreis. Bei den thermischen Umsetzungen eines Diarylgermylens⁹⁵ und Buta-1,3-diinen erhielt er die acetylenverbrückten Bis(germaethene) **19** als erste Moleküle mit konjugierten Ge=C-Doppelbindungen.⁹⁶ Es ist anzunehmen, dass auch hier die Reaktionsfolge durch eine zweifache [2+1]-Cycloaddition der Germylenmoleküle an das jeweilige Diin eingeleitet wird, an die sich die Umlagerung zu den Verbindungen **19** anschließt.



⁹⁵ a) M. Weidenbruch, M. Stürmann, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 735; b) M.A. Della Bona, M. C. Cassani, J. M. Keates, G. A. Lawless, M. F. Lappert, M. Stürmann, M. Weidenbruch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1187.

⁹⁶ F. Meiners, W. Saak, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2835-2836.

Obwohl die analog aufgebauten siliciumsubstituierten Verbindungen unter photochemischen Bedingungen nicht isolierbar sind, sollte sich deren Existenz indirekt über Abfangreaktionen mit Diinen nachweisen lassen, die benachbarte Doppelbindungen tragen. Zu diesem Zweck wählten wir das leicht zugängliche 1,4-Bis(cyclohex-1-enyl)-substituierte Diin **20**, um ein mögliches acetylenverbrücktes Bis(silaethen) **22** über intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zu stabilisieren, wie im folgenden Reaktionsschema dargestellt ist.

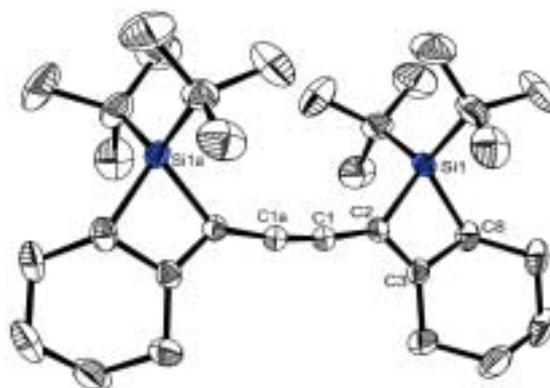


Tatsächlich lieferte die Reaktion der photochemisch erzeugten Silylene mit Diin **20** in guter Ausbeute farblose Kristalle, deren analytische Daten zeigen, dass eine Addition von zwei Silylenen an ein Diin stattgefunden haben muß. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung gibt eine deutliche Signalverschiebung des Methinprotons von 6,12 ppm im Cyclohexenylrest des Ausgangsdiins auf 2,94 ppm in **23** zu erkennen, die auf eine Beteiligung der allylständigen olefinischen Gruppen an der Reaktion hindeutet. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt diese Vermutung. Die tertiären Kohlenstoffatome in **23** treten bei einer chemischen Verschiebung von 31,27 ppm und 31,31 ppm in Resonanz, dem charakteristischen Bereich für gesättigte Kohlenstoffatome. Daneben zeigt das Spektrum sowohl vier olefinische Kohlenstoffsignale als auch einen weiteren acetylenischen Peak bei 91,59 ppm, was eine mögliche Umlagerung der Doppelbindung nahe legt und die Bildung des doppelten [2+1]-Cycloaddukts ausschließt. Die Fülle der Daten gestattet aber noch keine eindeutige Differenzierung zwischen den beiden Molekülen **22** und **23**. Aufschlussreicher ist dagegen das ^{29}Si -NMR-Spektrum mit einer auffälligen Resonanz bei 19,4 ppm. Diese chemische Verschiebung ist kennzeichnend für Silacyclobutene und unterscheidet sich deutlich von Silaethenen, deren ^{29}Si -Signale deutlich weiter im Tieffeld zu finden sind.⁹⁷ Die Anfertigung

⁹⁷ a) A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 71; b) E. A. Williams, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), Wiley, Chichester, UK, **1989**, 511.

einer Röntgenstrukturanalyse bestätigte schließlich das Vorliegen des acetylenverbrückten Bis(silacyclobutens) **23**.

Molekülstruktur von 8-[[7,7-Bis(1,1-dimethylethyl)-7-silabicyclo[4.2.0]oct-8-en-8-yl]ethynyl]-7,7-bis(1,1-dimethylethyl)-7-silabicyclo[4.2.0]oct-8-en (23**) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)**



Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

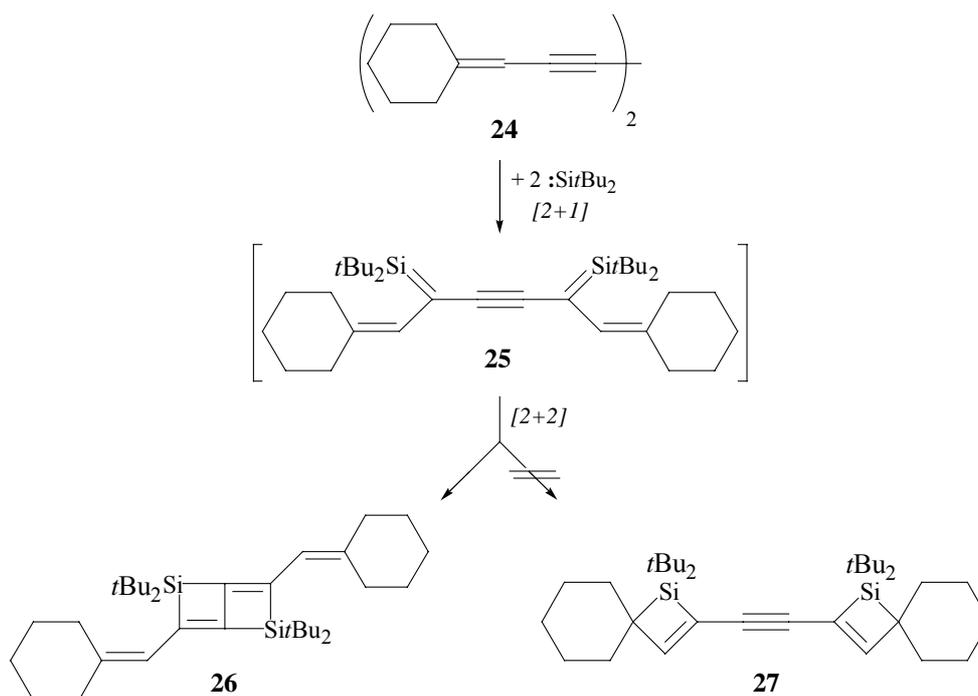
Si1–C2	187,54(16)	C2–Si1–C8	76,17(7)
Si1–C8	191,31(18)	Si1–C8–C3	84,59(9)
C2–C3	135,6(2)	Si1–C2–C3	90,86(10)
C3–C8	152,4(2)	C2–C3–C8	108,36(14)
C1–C2	141,0(2)	C1–C2–C3	131,14(14)
C1–C1a	121,1(3)	C2–C1–C1a	172,28(10)

Auffallend an der Konstitution ist die *cis*-Orientierung der beiden Silacyclobutenringe. Durch die Mitte der Dreifachbindung verläuft in der Blattebene eine zweizählige Drehachse, die beide Molekülhälften ineinander überführt. Die C₄-Kette ist nicht ganz linear, der Bindungswinkel an C1 beträgt 172,3°. Ansonsten liegen die Werte der C-C-Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungslängen im typischen Bereich für ein konjugiertes System.

Wie aus den bisher bekannten Silylenreaktionen mit Diinen bekannt ist,^{59,60,61} beginnt die Reaktionssequenz aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Bildung des doppelten Cycloaddukts **21**. Bei weiterer Belichtung erfolgt dann die Öffnung der Silacyclopropenringe und die Umlagerung mehrerer σ - und π - Bindungen, die mit der Änderung des Hybridisierungsgrades der Siliciumatome und der zentralen Kohlenstoffatome einhergeht. Es entsteht das Intermediat **22** mit zwei acetylengekoppelten Silaethengruppen, die in diesem Fall keine zweifache intramolekulare Cycloadditionen mit der Dreifachbindung eingehen, sondern

bereitwillig mit den benachbarten Doppelbindungen [2+2]-Cycloaddukte bilden und so das isolierbare Produkt **23** liefern.

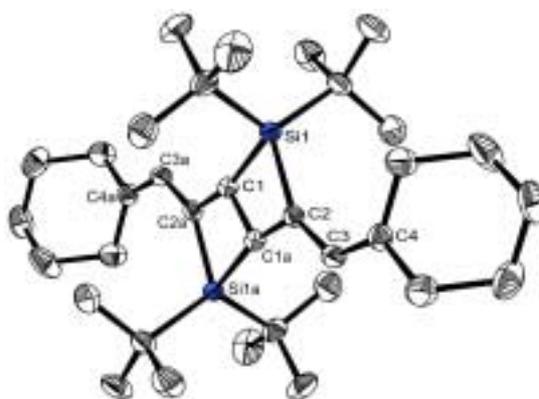
Wie schon bei Hexa-2,4-diin beobachtet werden konnte, illustriert dieses Ergebnis ein weiteres mal, dass auch die terminalen Substituenten an der Oligoinkette in das Reaktionsgeschehen involviert sein können. Um herauszufinden, wie sich der räumliche Anspruch an den terminalen Doppelbindungen auf den Reaktionsverlauf auswirkt, wurde, mit der Absicht, die intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zu erschweren und auf diese Weise ein acetylenverbrücktes Bis(silaethen) zu stabilisieren, ein weiteres Octa-1,7-dien-3,5-diin **24** synthetisiert, in dem die terminalen Doppelbindungen durch die Cyclohexylgruppen etwas stärker geschützt werden als in der Verbindung **20**. Für den Fall, dass die höhere Affinität der Silaethengruppen zu den olefinischen Doppelbindungen zu einer analogen Reaktion führt, wie sie beim Derivat **20** beobachtet wurde, wäre andernfalls die Voraussetzung für die Generierung der nicht weniger interessanten Spiroverbindung **27** geschaffen.



Die Photolyse von **24** wurde mit der doppelten Stoffmenge von **5** durchgeführt. Nach Aufarbeitung ließen sich farblose Kristalle in einer Ausbeute von 29 % aus der Mutterlauge isolieren. Wiederum deuteten die analytischen Daten auf das Vorliegen eines 2:1-Addukts von zwei Silylenen mit einem Diin hin. Im Protonenspektrum ist das charakteristische Singulett der beiden tertiären Wasserstoffatome zu sehen, das gegenüber dem Signal der Ausgangsverbindung nur leicht verschoben ist und auf eine Nichtbeteiligung der

Doppelbindungen zurückschließen läßt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind vier olefinische Kohlenstoffatome zu erkennen, wogegen die acetylenischen Signale des Edukts fehlen. Gewissheit verschaffte wiederum die Aufnahme eines ^{29}Si -NMR-Spektrums, in dem nur ein einziges Signal bei 39,0 ppm auftritt. Diese Verschiebung steht in gutem Einklang mit denen, die zuvor in bicyclischen Systemen vom Typ **18** beobachtet worden waren. Die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls zeigte, dass die anhand der analytischen und spektroskopischen Befunde gemachten Annahmen über die Konstitution der Verbindung **26** richtig waren.

Molekülstruktur von 3,6-Bis(cyclohexylidenmethyl)-2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien (26) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)



Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

Si1–C2	190,20(15)	C1–Si1–C2	75,48(6)
Si1–C1	188,66(15)	Si1–C2–C1a	89,08(10)
C1–C1a	148,0(3)	C2–C1a–C1	108,95(15)
		C1a–C1–Si1	86,46(12)

Analog zu den zuvor erhaltenen Bicyclen beinhaltet das Molekül ein kristallographisches Inversionszentrum in der Mitte der C1–C1a-Bindung. Die Gerüstatome des Bicyclus bilden nahezu eine Ebene, wobei die Siliciumatome nur geringfügig aus dieser Ebene herausragen. Die exocyclischen Doppelbindungen der Cyclohexylidengruppen liegen ebenfalls in dieser Ebene, womöglich wird durch diese Anordnung die Möglichkeit zur Konjugation des Doppelbindungssystems am wenigsten beeinträchtigt. Obwohl die Gegenwart der großvolumigen *tert*-Butylgruppen einen Einfluß auf die Si–C-Bindungslängen erwarten lassen, erfahren die Abstände zwischen diesen Atomen keine nennenswerte Dehnung.

Der Destillationsrückstand wurde durch eine präparative HPLC-Trennung aufgearbeitet. Es konnten mehrere Fraktionen gesammelt werden, jedoch ließen die nur sehr geringen Substanzmengen weder eine analytische noch spektroskopische Identifizierung zu.

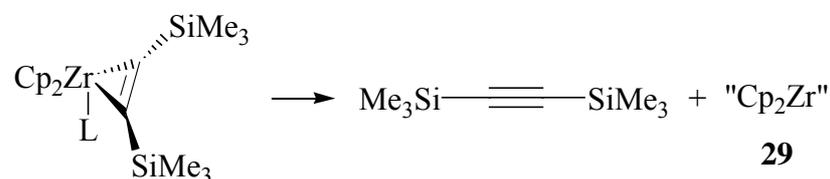
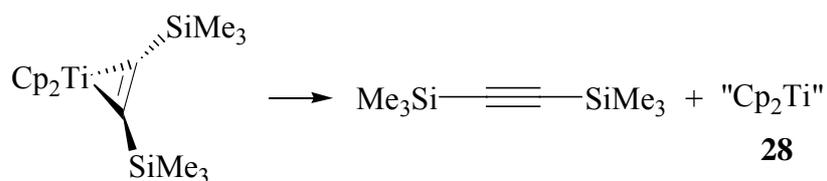
Es scheint offensichtlich, dass die Reaktion von Silylenen mit 1,3-Diinen in allen Fällen wie oben beschrieben mit der Bildung der [2+1]-Cycloaddukte beginnt, die sich unter den Bedingungen der Photolyse bereitwillig in die entsprechenden acetylenverbrückten Bis(silaethene) vom Typ **25** umlagern. Der räumliche Anspruch an den terminalen Doppelbindungen hat jedoch in den hier gezeigten Beispielen einen dirigierenden Einfluß auf den darauf folgenden Reaktionsschritt und entscheidet darüber, ob die Silaethengruppen wie in der Verbindung **22** eine doppelte [2+2]-Cycloaddition mit den allylständigen Doppelbindungen eingehen, oder ob das Intermediat **23** zugunsten des Bicyclus **26** weiterreagiert. Beide Varianten ließen sich mit den Ausgangsdiinen **20** und **24** realisieren, und die Konstitutionen der erhaltenen Produkte konnten vollständig geklärt werden.

Auf die Frage, warum die analoge Reaktion mit Germylenen zu stabilen Bis(germaethenen) **19** führt, kann derzeit noch keine schlüssige Antwort gegeben werden. Naheliegend ist die Annahme, dass die analogen siliciumsubstituierten Verbindungen unter photochemischen Bedingungen entstehen, unter denen sie sehr schnell zur Weiterreaktion angeregt werden. Ein anderer Grund für die gesteigerte Reaktivität der Si=C-Doppelbindung könnte mit der höheren Polarität dieser Bindung verbunden sein, die in der kleineren Elektronegativität des Siliciums im Vergleich zu Germanium begründet liegt.

2.1.5 Umsetzungen von Buta-1,3-diinen mit Titanocen- und Zirkonocenkomplexen

Es ist inzwischen eine Vielzahl von Reaktionen bekannt geworden, an denen Alkine und Übergangsmetallkomplexe gemeinsam beteiligt sind. In der Hauptsache verdienen die Reaktionen von konjugierten Di- und Oligoienen mit Titanocen oder Zirkonocen besondere Erwähnung, die namentlich von Rosenthal und Mitarbeiter eingehend untersucht worden sind. Eine gute und vollständige Übersicht über diese Arbeiten ist in einem erst kürzlich publizierten Artikel von Rosenthal et al. erschienen.⁹⁸ Die alkinstabilisierten Metallocene des Titans und Zirkoniums (Metallacyclopropene) zerfallen unter milden Bedingungen bereitwillig in Acetylen und die instabilen „nackten“ Metallocenfragmente **28** und **29**.

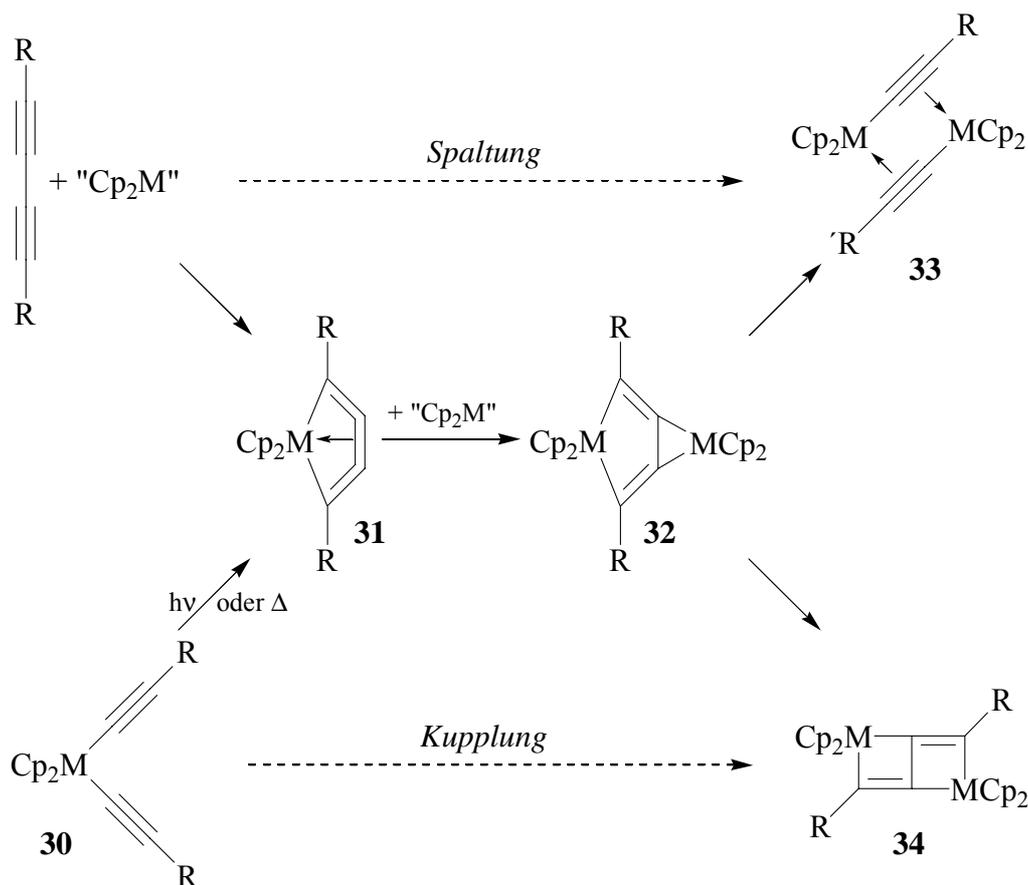
⁹⁸ U. Rosenthal, P. M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119 und die darin zitierte Literatur.



L = THF, Pyridin

Diese reaktiven Intermediate sind 14-Elektronen-Systeme mit einer d^2 -Konfiguration und besitzen aufgrund ihres koordinativ wie elektronisch ungesättigten Charakters eine vergleichbare Reaktivität wie die Silylene. Die Vielzahl von Verbindungsklassen, die aus ihren Reaktionen mit Buta-1,3-diinen hervorgehen, kann – je nach ihrer Entstehungsweise – in Komplexierungs-, Spaltungs- und Kupplungsprodukte eingeteilt werden. Der Reaktionsverlauf und das Produktspektrum werden signifikant durch das Metallzentrum, die Substituenten und die Stöchiometrie der Reaktionspartner geprägt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden durch theoretische Berechnungen⁹⁹ gestützt und lassen sich in dem folgenden allgemeinen Schema vereinfacht darstellen.⁹⁸ Für alle Zwischen- und Endprodukte wurden mehrere Beispiele gefunden und ihre Konstitutionen durch Röntgenstrukturanalysen gesichert.

⁹⁹ E. D. Jemmis, K. T. Giju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6952.

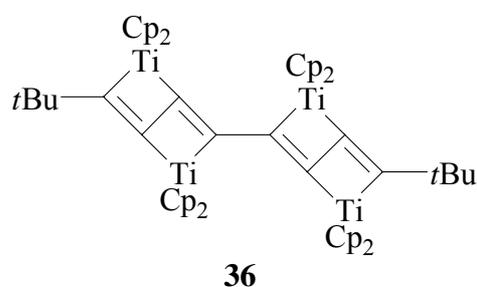
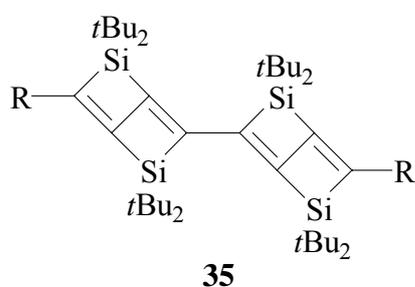


Danach läuft sowohl die Diinkupplung als auch deren Spaltung über die Bildung eines Metallacyclocumulens **31** ab, in dem die innere Doppelbindung über intramolekulare Koordination an das Metallzentrum stabilisiert wird. Durch die erneute Reaktion mit einem zweiten Metallocen entsteht aus dem instabilen Fünfring ein Zweikernkomplex **32**, der in Abhängigkeit von dem Metall und den Substituenten in Produkte mit einem gespaltenen (**33**) oder intakten C_4 -Gerüst (**34**) zerfällt.

Wie dem Schema zu entnehmen ist, weisen die bicyclischen Gerüste eine große Ähnlichkeit mit den siliciumanalogen Verbindungen **10**, **18** und **26** auf. Diese Übereinstimmung verblüfft um so mehr, als dass die 14-Elektronen-Fragmente der Gruppe IV keine Isolobalanalogie zu den Elektronensextettteilchen der Gruppe XIV erkennen lassen und die Reaktionssequenzen unbestritten nicht miteinander zu vergleichen sind. Wie im Folgenden noch zu diskutieren sein wird (s. Kapitel 2.3.2), sind für die untere Kupplungssequenz ausgehend vom nichtkonjugierten Di(ethinyl)metallocen **30** zum Bicyclus entsprechende Reaktionen auch in der Siliciumchemie zu finden.

2.2 Silylen- und Disilenreaktionen mit Octa-1,3,5,7-tetrainen

Die interessanten Ergebnisse, die bei den Umsetzungen von Di-*tert*-butylsilylen und Tetra-*tert*-butyldisilen mit 1,3-Diinen erhalten wurden, ließen eine Übertragung der Untersuchungen auf ausgedehntere konjugierte Oligoine sinnvoll erscheinen. Beispielsweise sollte es möglich sein, ein oder mehrere Disilene an die weniger geschützten zentralen Dreifachbindungen zu addieren oder gemischte Disilen- und Silylenaddukte zu erhalten. Außerdem könnte ein Oligo(silacyclopropen) zu interessanten Produkten umlagern, etwa zu dem C–C-verknüpften Bis(bicyclus) **35**. Rosenthal et al. berichteten erst vor kurzem über die Isolierung des titanocensubstituierten Pendants **36**.¹⁰⁰



Die Glaser-Kupplung von terminalen Alkinen liefert ausschließlich symmetrische Oligoine mit einer geraden Anzahl von konjugierten Dreifachbindungen. Auf diesem Weg sind auch die Tetraine mit terminalen Trimethylsilyl- **37**, Methyl- **38**, *tert*-Butyl- **39** und Cyclohexenylsubstituenten **40** zugänglich.



37 R = SiMe₃

38 R = *t*Bu

39 R = Me

40 R =

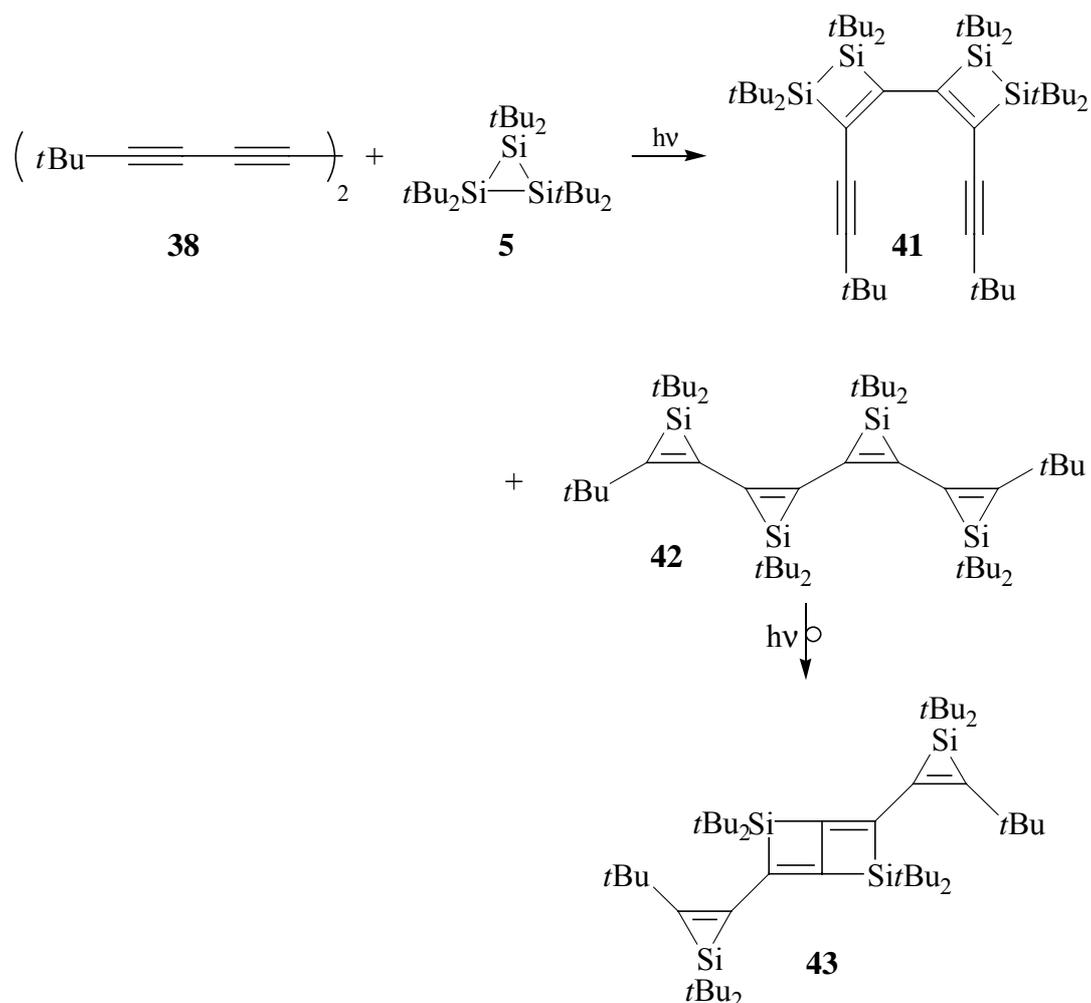
¹⁰⁰ P. M. Pellny, N. Peulecke, V. V. Burlakov, A. Tillack, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2728.

2.2.1 Versuchte Cophotolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan mit 1,8-Bis(trimethylsilyl)octa-1,3,5,7-tetrain

Zunächst wurde die Cophotolyse in Gegenwart des silylsubstituierten Derivates **37** durchgeführt. Schon bei der Synthese dieses Tetrains fiel auf, dass es sich in Lösung weitgehend stabil verhält, der reine Feststoff dagegen äußerst labil ist und bei ansteigender Temperatur unter Wärmeentwicklung rasch verkohlt. Die Photolyse wurde aus diesem Grund bei tieferer Temperatur um $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, um den wärmeinduzierten Zerfall zu verlangsamen. Gleich zu Beginn der Photolyse gab die tiefbraune Verfärbung der Lösung und die Abscheidung eines dunklen Feststoffs jedoch die Zersetzung des Tetrains unter dem Einfluß der energiereichen UV-Strahlung zu erkennen. Dieses Problem ist bei längerkettigen und verzweigten Oligoinen symptomatisch und wird in diesem Fall durch die Anwesenheit der elektronenschiebenden Trimethylsilylreste offenbar verstärkt. Aus diesem Grund wurden im Folgenden alkylsubstituierte Tetraine umgesetzt, die sich unter Photolysebedingungen stabiler verhalten sollten.

2.2.2 Silylen- und Disilenreaktionen mit 2,2,11,11-Tetramethyldodeca-3,5,7,9-tetrain

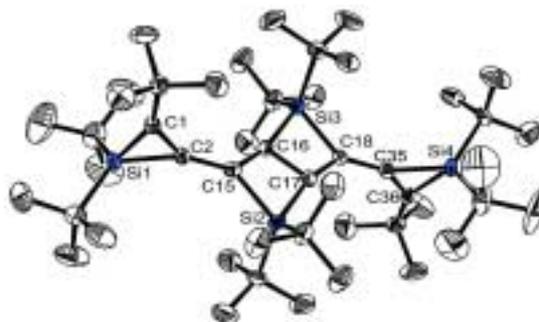
Dazu wurde das Di-*tert*-butyltetrain **38** zusammen mit etwa der doppelten Stoffmenge an Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan (**5**) belichtet. Aus der eingengten dunkelgrünen Mutterlauge ließ sich ein Gemisch aus drei Produkten isolieren, die durch fraktionierende Kristallisation in Ausbeuten zwischen 7 und 10 % nacheinander getrennt werden konnten.



Die erste Fraktion wurde aus *n*-Hexan kristallisiert und lieferte eine farblose, bei etwa 250 °C schmelzende Substanz. Legt man als Vergleich das Kohlenstoffspektrum von **38** zugrunde, so zeigt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum, dass alle Dreifachbindungen des Tetrains reagiert haben. Neben den primären und quaternären Signalen der *tert*-Butylgruppen treten hier lediglich vier weitere Signale im typischen Bereich für olefinische Kohlenstoffatome in Resonanz, allerdings fehlen die Signale im acetylenischen Bereich. Im ^1H -NMR-Spektrum sind lediglich drei Protonensorten im Verhältnis 2:2:1 zu sehen, dieses einfache Signalmuster weist auf einen symmetrischen Aufbau der Substanz hin. Diese Vermutung bestätigt auch das ^{29}Si -NMR-Spektrum, in dem nur zwei Signale bei -65,46 und 37,65 ppm zu finden sind. Vergleicht man das Signal bei höherem Feld mit ^{29}Si -NMR-Signalen von Silacyclopropenen mit vergleichbarem Substitutionsmuster, so zeigen alle Verbindungen eine ähnliche Abschirmung,^{59,60,61,79j)} wohingegen die Position des Signals bei tieferem Feld mit den Siliciumatomen bicyclischer Systeme wie **18** übereinstimmt.⁶⁰ Zusammen mit dem Massenspektrum und den elementaranalytischen Daten, die eine Zusammensetzung aus einem Tetrain und vier Silylenen erkennen ließen, konnte das Vorliegen des

2,5-Disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-diens **43** mit zwei terminalen Silirengruppen als gesichert gelten. Diese Schlussfolgerung wurde durch die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Geeignete Einkristalle wurden aus Toluol erhalten.

Molekülstruktur von 3,6-Bis[1,1,3-tri-tert-butyl-1H-silacyclopropen]-2,2,5,5-tetra-tert-butyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien (43) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)



**Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungs- und Diederwinkel [°]
(Standardabweichungen):**

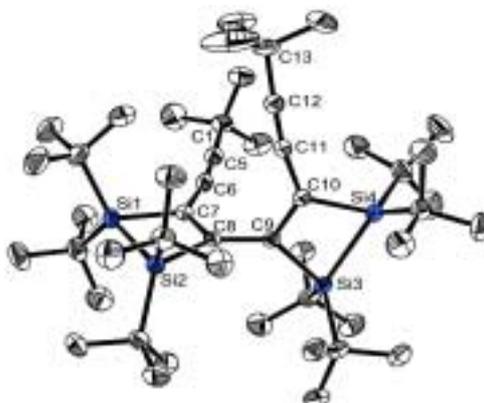
Si1–C1	181,0(5)	C1–Si1–C2	43,63(16)
Si1–C2	184,9(4)	C15–Si2–C17	75,61(15)
C1–C2	136,1(5)	Si1–C1–C2	69,7(2)
C2–C15	144,4(5)	Si1–C2–C1	66,7(2)
C15–C16	136,6(5)	Si1–C2–C15	150,1(3)
C15–Si2	190,0(3)	Si1–C1–C3	151,7(3)
C17–Si2	188,3(4)	C2–C1–C3	138,6(4)
C16–C17	148,4(4)	C1–C2–C15	143,2(4)
C16–C17	148,4(5)	C1–C2–C15–C16	–80,2(6)

Die Si1–C1 und Si1–C2-Bindungslängen sind mit 181,0 respektive 184,95 pm gegenüber dem Standardwert von 188 pm auffällig verkürzt. Diese Anordnung verhindert, dass die ohnehin kleinen endocyclischen Bindungswinkel von etwa 43° an den Siliciumatomen noch spitzer werden. Diese Parameter dokumentieren, unter welcher Spannung die Dreiringe stehen und begründen die starke Aufweitung der exocyclischen Bindungswinkel an C1 und C2, die um bis zu 30° von der trigonal planaren Anordnung abweichen. Die Konstitution der bicyclischen Struktureinheit gleicht der Verbindung **26** in Kapitel 2.1.4. Bedingt durch den sterischen Anspruch der großvolumigen *tert*-Butylgruppen sind im Unterschied zu **26** die

endocyclischen Doppelbindungen der Dreiringe aus der Ebene, die durch den Bicyclus aufgespannt wird, um etwa 10° herausgedreht, obwohl diese Konstitution eine Destabilisierung der Konjugation mit den bicyclischen Doppelbindungen zur Folge hat. Offensichtlich werden aber dadurch die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylgruppen minimiert.

Die Mutterlauge wurde eingeeengt und das Lösungsmittel gegen ein *n*-Hexan/DME-Gemisch im Verhältnis drei zu eins getauscht. Nach mehreren Tagen kristallisierte bei -25°C ein farbloser Feststoff, dessen massenspektroskopische und elementaranalytische Daten identisch waren mit denen der Verbindung **43**. Das ^1H -NMR-Spektrum ist wiederum ausgesprochen einfach und lässt nur drei Resonanzen im Verhältnis 1:2:2 für die *tert*-Butylgruppen erkennen. Die Signale mit gleichem Integrationsverhältnis erscheinen bei 1,42 und 1,46 ppm und korrespondieren eher mit Disilen- als mit Silylenaddukten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt jeweils zwei Signale für olefinische und acetylenische Kohlenstoffatome. Dieses Signalmuster schließt eine Beteiligung aller Dreifachbindungen bei den Additionsreaktionen aus oder könnte möglicherweise auf Bindungsumlagerungen, wie sie bei den Diinen auftraten, hindeuten. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind zwei Signale etwa gleicher Intensität bei 23,16 und 40,74 ppm in dem typischen Bereich für Siliciumatome in ungesättigten, viergliedrigen Ringen zu sehen. Um endgültige Gewissheit über die Konstitution dieses Moleküls zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **41** angefertigt. Geeignete Einkristalle hierfür wurden aus Methylcyclopentan erhalten, das sich als Cokristallisator in die Zelle einbaute.

Molekülstruktur von 4,4'-Bis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,1,1',1',2,2,2',2'-octa-*tert*-butyl-1*H*,1'*H*,2*H*,2'*H*-3,3'-bis(disilacyclobuten) (41) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)



**Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungs- und Diederwinkel [°]
(Standardabweichungen):**

Si1–Si2	242,40(10)	Si1–Si2–C8	74,81(7)
Si1–C7	189,7(2)	Si2–Si1–C7	73,30(8)
Si2–C8	194,5(2)	Si1–C7–C8	109,16(16)
C8–C9	149,6(3)	Si2–C8–C7	102,58(15)
C8–C7	137,2(3)	C9–C8–C7	121,61(19)
C7–C6	143,5(3)	C8–C7–C6	127,6(2)
C6–C5	119,9(3)	C7–C6–C5	170,8(2)
C5–C4	147,6(3)	C6–C5–C1	176,7(3)
		C7–C8–C9–C10	69,8(3)

Das Ergebnis der Analyse bestätigte die Annahmen, die anhand der spektroskopischen Befunde gemacht wurden, und zeigte, dass eine Addition von zwei Disilenmolekülen an die beiden inneren Dreifachbindungen des Tetrains unter Erhalt der beiden äußeren Alkynylreste stattgefunden hatte.

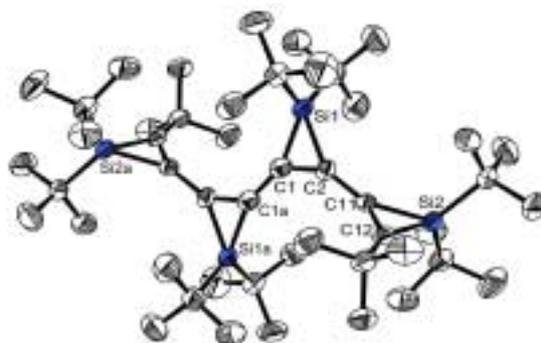
Ein interessantes Strukturmerkmal des C–C-verknüpften Bis(disilacyclobutens) ist die *s-gauche*-Konfiguration der mittleren Butadieneinheit, der Diederwinkel beträgt fast 70°. Im freien Butadien und in vielen seiner Derivate dominiert dagegen die *s-trans*-Konfiguration, während die *s-cis*-Anordnung nur in angeregten Zuständen vorkommt.¹⁰¹ Die beiden

¹⁰¹ M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, D. L. Chapman, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3657.

verbleibenden Dreifachbindungen werden von den zehn *tert*-Butylgruppen stark abgeschirmt und so vor der Addition weiterer Disilene oder Silylenmoleküle geschützt.

Die Lösungsmittel der Mutterlauge wurden gegen eine geringe Menge *n*-Hexan ausgetauscht und die resultierende Lösung bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die dritte Fraktion kristallisierte nach mehreren Tagen und bestand aus einem farblosen Feststoff, dessen elementaranalytische und massenspektroskopische Daten erneut auf eine analoge Zusammensetzung wie bei den zuvor erhaltenen Substanzen schließen ließen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im Tieffeldbereich ebenso wie die Verbindung **43** lediglich vier olefinische Kohlenstoffatome, aber anders als bei dem Bicyclus werden im Siliciumspektrum zwei Signale gleicher Intensität bei $-62,69$ und $-61,56$ ppm detektiert, was zweifelsohne das Vorliegen eines Quatersilirens beweist, das durch die [2+1]-Cycloaddition von vier Silylenen an alle vier Dreifachbindungen des Tetrains gebildet worden ist.

Molekülstruktur von 1,1,3,1',1',1'',1'',1''',1''',1''',3'''-Deca-*tert*-butyl-1*H*,1'*H*,1''*H*,1'''*H*-[2'2';3',2'';3'',2''']-quater(silacyclopropen) (42) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)



**Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungs- und Diederwinkel [°]
(Standardabweichungen):**

Si1–C1	180,3(3)	C1–Si1–C2	43,50(11)
Si1–C2	183,6(2)	Si1–C2–C1	66,94(14)
C1a–C1	143,8(5)	Si1–C1–C2	69,56(15)
C1–C2	134,9(3)	C1a–C1–C2	135,0(3)
C2–C11	144,0(3)	Si1–C1–C1a	155,2(3)
C12–C11	134,3(3)	Si1–C2–C11	148,56(18)
		C1–C2–C11	143,9(2)
		C2–C11–C12	143,8(2)
		C1–C2–C11–C12	$-87,5(5)$
		C1a–C1–C2–C11	$5,0(7)$

Die Molekülstruktur von **42** im Kristall zeigt das erste Beispiel eines Moleküls mit vier konjugierten, C–C-verknüpften Silacyclopropeneinheiten. Zu den strukturellen Besonderheiten zählt die Konformation, in der die Polyenkette des zentrosymmetrischen Grundgerüsts vorliegt. Während die silylenverbrückten Einheiten zwischen C1–C2 und C1a–C2a an der zentralen Einfachbindung zwischen C1 und C1a nahezu *s-trans*-konfiguriert sind, liegen die 1,3-Butadiensegmente der beiden Molekülhälften für sich gesehen in der *s-gauche*-Anordnung vor, der Diederwinkel beträgt 87,5°. Diese Konformation gestattet eine recht spannungsfreie Positionierung der raumerfüllenden Substituenten. Die Delokalisierung der π -Elektronen spiegelt sich in der deutlichen Verkürzung der Einfachbindungslängen wider, die um 144 pm betragen.

Das UV-Vis-Spektrum zeigt ein Absorptionsmaximum bei 269 nm. Das freie Buta-1,3-dien hingegen weist ein Maximum bei 209,5 nm auf.¹⁰² Nach theoretischen Berechnungen sollte das Maximum der Absorptionswellenlänge je nach Modell bei 303 oder 308 nm liegen¹⁰³, wohingegen in einfachen Polyenen und in Naturstoffen, die ein konjugiertes Polyensystem enthalten, experimentelle Werte von 302 nm beobachtet worden sind.¹⁰⁴ Die enorme Abweichung von dem hier gezeigten Beispiel ist vermutlich mit dem elektronischen Einfluss der *tert*-Butylgruppen und der verbrückenden Silyleneinheiten zu begründen.

Es scheint auch hier naheliegend, dass dieses Molekül ebenso wie das Bissiliren **16** unter photochemischen Bedingungen zum Bicyclus **43** isomerisiert. Dagegen konnte eine Umlagerung unter Beteiligung aller vier Silireneinheiten, die zu der Bildung eines C–C-verknüpften Bis(bicyclus) analog zu **35** führen würde, nicht nachgewiesen werden.

2.2.3 Silylenreaktionen mit Deca-2,4,6,8-tetrain und 1-[8-(1-Cyclohexen-1-yl)octa-1,3,5,7-tetrainyl]cyclohex-1-en

Die gelungene Umsetzung des Cyclotrisilans mit 2,2,11,11-Tetramethyldodeca-3,5,7,9-tetrain (**38**) legte den Versuch nahe, analogen Silylen- und Disilenreaktionen mit Tetrainen nachzugehen, die endständige Methyl- oder Cyclohexenylgruppen tragen. Ebenso wie **38** sind diese beiden alkylsubstituierten Vertreter unter Photolysebedingungen vergleichsweise stabil. Die geringe Polarisierbarkeit der Methylgruppen bedingt jedoch eine schlechte Löslichkeit des Tetrains **39** in unpolaren aliphatischen Lösungsmitteln, sodass die Photolyse von **5** in Gegenwart einer Suspension von Deca-2,4,6,8-tetrain in *n*-Hexan durchgeführt wurde. Während des Reaktionsverlaufs löste sich der Feststoff vollständig auf, ein Indiz dafür, dass

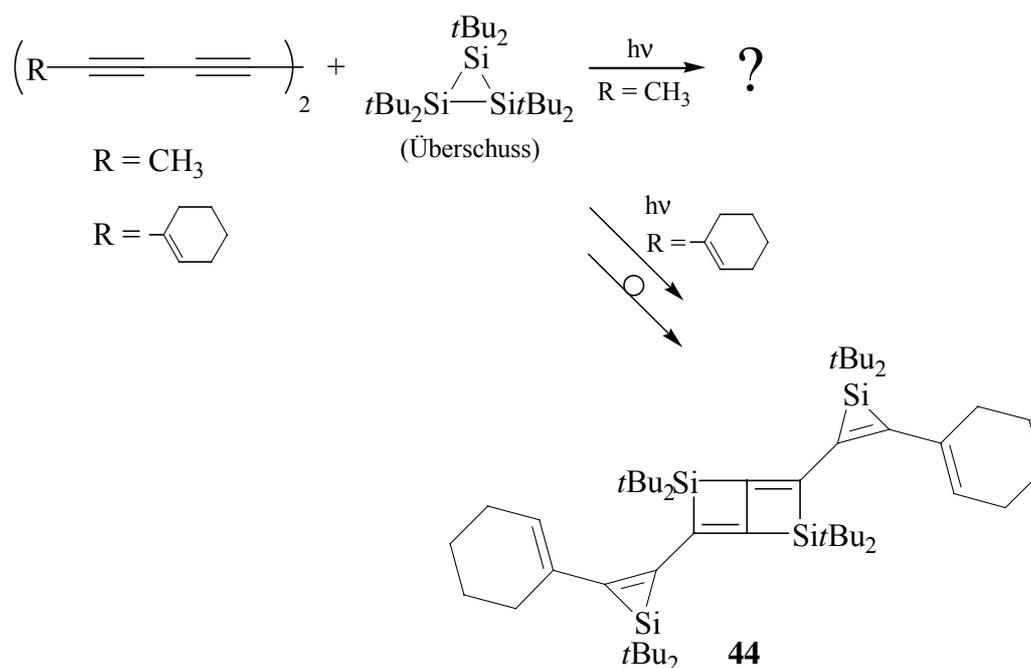
¹⁰² J. N. Murrell, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1963.

¹⁰³ W. Kutzelnigg, *Theoret. Chim. Acta* **1966**, *4*, 417.

¹⁰⁴ a) E. A. Braude, *Ann. Rep. Chem. Soc.* **1945**, *42*, 111; b) P. Karrer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1951**, *34*, 1805.

eine Reaktion stattgefunden haben musste. Nach Aufarbeitung kristallisierten nach mehreren Wochen geringe Mengen eines farblosen Feststoffs, dessen spektroskopische Befunde, insbesondere die charakteristischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR-Spektrum, auf die Entstehung von 3,6-Bis[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-methylsilacycloprop-2-en-2-yl]-2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien mit einem zur bicyclischen Verbindung **43** analogen Grundkörper hindeuteten. Aufgrund der geringen Substanzmengen und der schlechten Löslichkeit war eine vollständige Charakterisierung dieses Derivates jedoch nicht möglich.

Aus der Umsetzung mit dem Bis(cyclohexenyl)tetrain **40** ließ sich dagegen ein hellgelber Feststoff in geringer Ausbeute isolieren. Die spektroskopische Auswertung in Kombination mit dem Massenspektrum zeigte wiederum, das sich ein zu **43** analoger Bicyclus **44** gebildet hatte. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum findet sich ein für Silirene charakteristisches Signal bei $-64,88$ ppm sowie ein weiterer Peak bei $39,19$ ppm, der für bicyclische Siliciumringatome typisch ist.



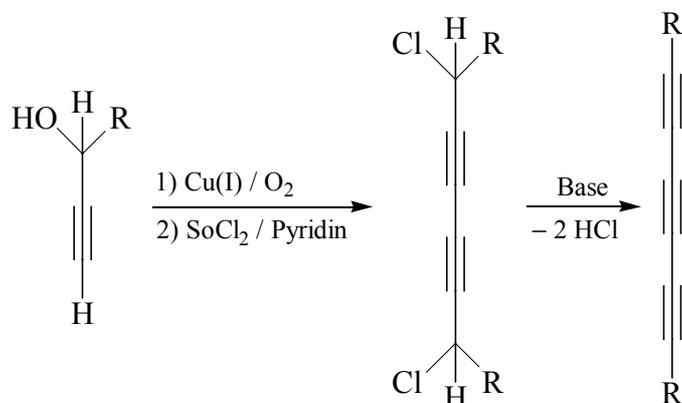
Bei keinem der gewählten Tetraine wurde somit eine Beteiligung der Substituenten an der Reaktion beobachtet, des Weiteren ließen sich auch keine Verbindungen nachweisen, die auf eine mögliche Cycloaddition von Disilenen hindeuteten. Ebenso konnte die Bildung von C-C-verknüpften bis(bicyclischen) Derivaten vom Typ **35** nicht beobachtet werden. Die Umlagerung der beiden zentralen Silireneinheiten eines Quatersilirens über Bis(silaethene) wie **17** zu bicyclischen Verbindungen unter Erhalt der exoständigen Silireneinheiten scheint dagegen bevorzugt abzulaufen. Man muß sich jedoch bei Photolysen in Gegenwart von

Oligoinen stets vor Augen halten, wie schwer sich die reinen Substanzen, deren Ausbeuten zudem in der Regel nur sehr gering ausfallen, aus den Mutterlaugen von den vermutlich bevorzugt entstehenden zahlreichen Zerfalls- und Polymerprodukten der Oligoine abtrennen lassen. Die Ergebnisse geben daher wahrscheinlich nur eingeschränkt die Möglichkeit, Rückschlüsse auf das gesamte Produktspektrum zu ziehen.

2.3 Silylen- und Disilenreaktionen mit 1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-1,3,5-triin und Octa-2,4,6-triin

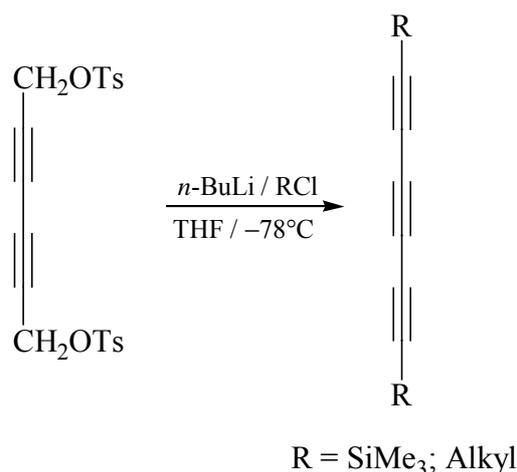
2.3.1 Synthese linearer Polyine mit einer ungeraden Anzahl von konjugierten C≡C-Dreifachbindungen

Obwohl für die Synthese symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Di- und Oligoene zahlreiche Syntheserouten entwickelt wurden, trifft man in der Literatur gegenwärtig eher selten auf vergleichbare allgemeine Methoden zum Aufbau von acyclischen Oligoenen mit einer ungeraden Anzahl von C≡C-Dreifachbindungen. Eine Möglichkeit ist die Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung, die auch schon bei der Herstellung unsymmetrisch substituierter Diene Verwendung fand, allerdings in der Regel nur unbefriedigende Ausbeuten liefert. Substituierte Hexa-1,3,5-triine können ebenfalls durch doppelte Dehydrohalogenierung substituierter 1,6-Dichloro-2,4-hexadiene generiert werden, letztere erhält man durch einfache Chlorierung der leicht zugänglichen, oxidativen Kupplungsprodukte von Propargylalkoholen.¹⁰⁵

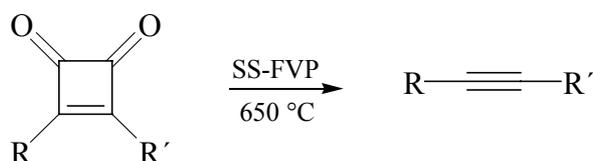


In manchen Fällen ist die Variante über die Hydrido-Alkoxy-Eliminierung und anschließende nucleophile Substitution vorzuziehen, zumal 1,6-Dichlorhexa-2,4-diene bei der Destillation zur Explosion neigen und schwere Hautirritationen hervorrufen können.

¹⁰⁵ U. Niedballa, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. V/2a, E. Müller, O. Bayer (Hrsg.), Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977, 913.



Eine allgemeine Methode nach Diederich et al. für die Synthese symmetrischer und unsymmetrischer Polyine mit einer geraden oder ungeraden Anzahl von C≡C-Dreifachbindungen beginnt mit der Herstellung substituierter 3,4-Dialkynyl-3-cyclobuten-1,2-dione. In einer glatt ablaufenden Pyrolysereaktion („solution-spray flash vacuum pyrolysis“ (SS-FVP)) lassen sich anschließend die beiden Carbonylfunktionen entfernen.¹⁰⁶

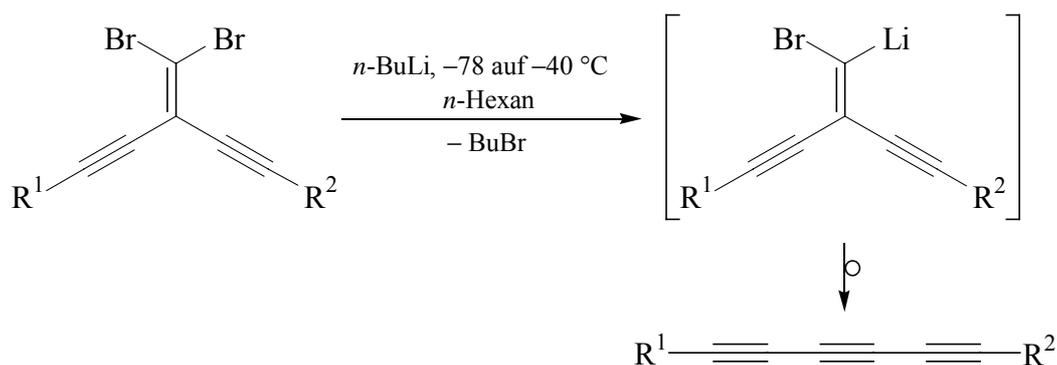


Die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung eröffnet eine weitere interessante Möglichkeit, Diene, die über eine Vinylidengruppe miteinander in Konjugation stehen, in die entsprechend substituierten, konjugierten Triene zu funktionalisieren. Nach dieser erst kürzlich bekannt gewordenen Entdeckung durch Tykwinski und Eisler entstehen via Metall-Halogen-Austausch zwischen *n*-Butyllithium und 1,1-Dibrom-2,2-diethinylethenen Carbenoide als Intermediate, die sich anschließend durch intramolekulare Alkynylverschiebung zum Triin stabilisieren.¹⁰⁷

¹⁰⁶ a) Y. Rubin, S. S. Lin, C. B. Knobler, J. Anthony, A. M. Boldi, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6943;

b) D. A. Plattner, Y. Li, K. N. Houk, *Modern Acetylene Chemistry*, P. J. Stang und F. Diederich (Hrsg.), VCH, Weinheim, **1995**, 462, 466.

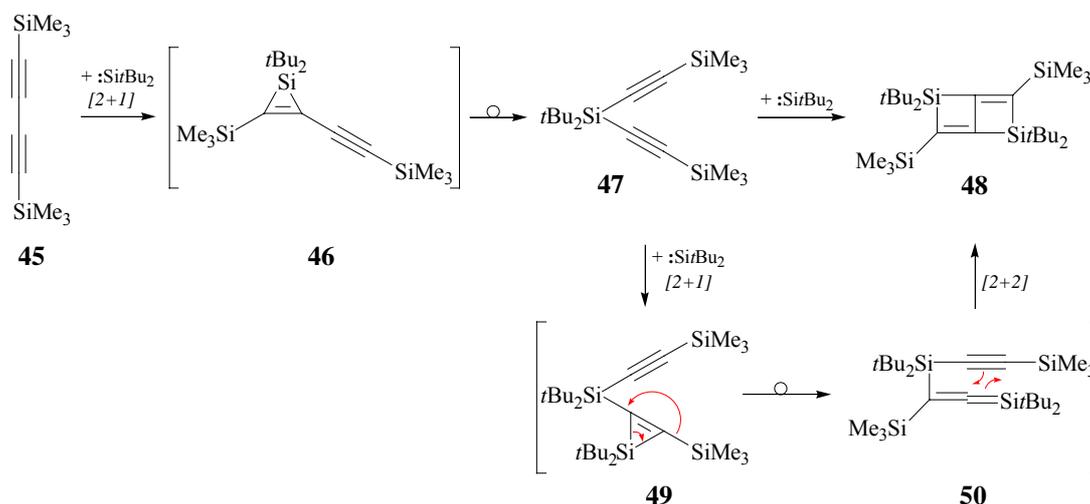
¹⁰⁷ S. Eisler, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10736.



2.3.2 Versuchte Copolyolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan mit 1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-2,4,6-triin

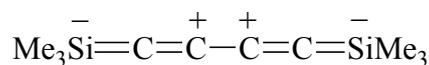
Aus vorhergehenden Untersuchungen war bekannt, dass ein bis(trimethylsilyl)substituiertes Diin **45** aufgrund der veränderten elektronischen Eigenschaften der Trimethylsilylgruppe ein anderes Reaktionsprofil aufweist, als es bei den alkylsubstituierten Diinen zu verzeichnen war.

Analog durchgeführte Reaktionen des Cyclotrisilans **5** mit Bis(trimethylsilyl)diin **45** lieferten nicht die erwarteten [2+1]-Cycloadditionsprodukte (das Siliren **46** bzw. ein Bissiliren) sondern direkt die isomeren Endprodukte, das Dialkynylsilan **47** und den Bicyclus **48**.



Gemäß der unten formulierten Grenzstruktur könnten $d\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkungen bzw. negative Hyperkonjugationseffekte der Dreifachbindungen mit den Trimethylsilylgruppen eine Elektronenverarmung an den β -Kohlenstoffatomen zur Folge haben. Dadurch erfährt die

zentrale Einfachbindung eine zusätzliche Aktivierung, auf die das gesteigerte Reaktionsverhalten von **45** und **46** zurückgeführt werden könnte.¹⁰⁸



Dagegen haben theoretische Untersuchungen gezeigt, dass sich das freie Buta-1,3-diin im Gleichgewicht mit einer Dicarbenkumulengrenzstruktur befindet, die sogar auf einem Minimum der Energiehyperfläche liegt.¹⁰⁹



Der partielle Doppelbindungscharakter der zentralen Bindung verursacht möglicherweise die abweichende Reaktivität der alkylsubstituierten Di- und Oligoene.

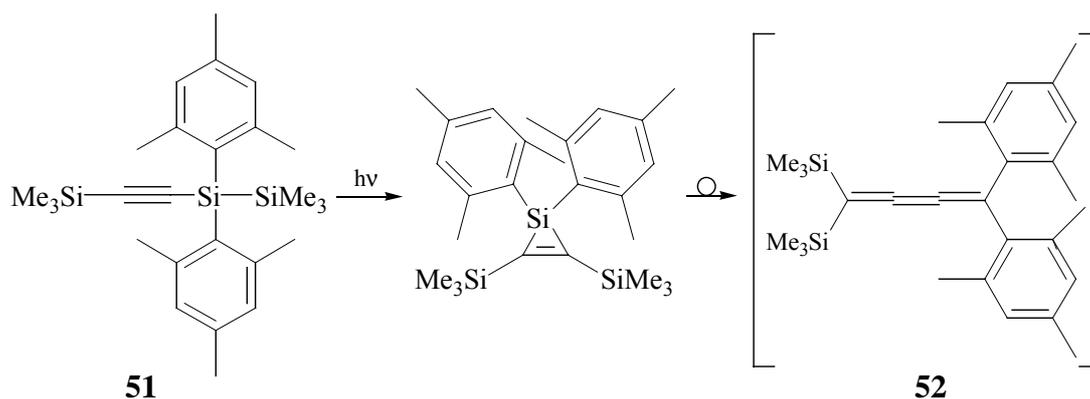
Durch eine Kontrollreaktion lässt sich außerdem nachweisen, dass der Bicyclus **48** in diesem Fall nicht aus einem Bissiliren entstanden ist, sondern aus der erneuten Reaktion von Silan **47** mit einem weiteren Silylen-Molekül. In diesem Fall folgt nach der Cycloaddition zum Siliren **49** eine 1,2-Verschiebung der Silylgruppe unter gleichzeitiger Ringöffnung. Es entsteht ein Silaallen **50** als Zwischenstufe, das sich schließlich durch intramolekulare Cycloaddition zum Bicyclus stabilisiert. Über verwandte Silaallene ist in der Literatur bisher wenig bekannt. Bereits 1977 berichteten Ishikawa et al. über eine vergleichbare Umlagerung bei der Photolyse von 1,1-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]trimethyldisilan (**51**), bei der das Silapropadien **52** durch Abfangreaktionen^{79a-d),110} oder über Komplexierung an Übergangsmetalle¹¹¹ indirekt nachgewiesen werden konnte.

¹⁰⁸ U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1678.

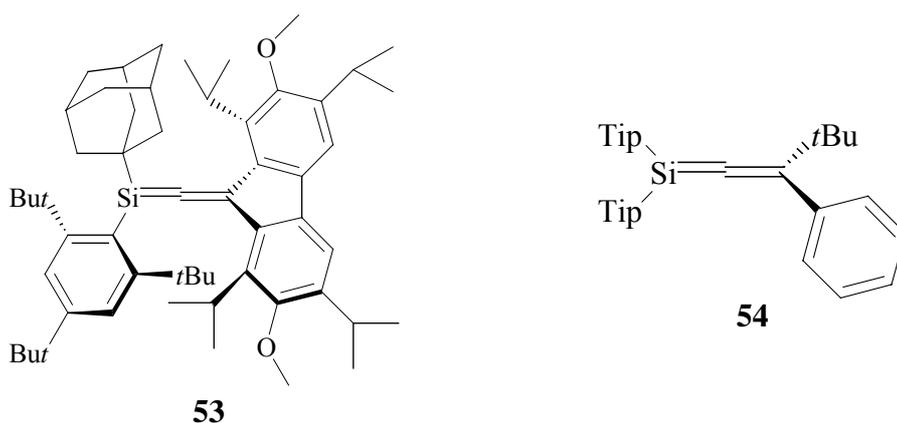
¹⁰⁹ D. A. Plattner, Y. Li, K. N. Houk, *Modern Acetylene Chemistry*, Hrsg.: P. J. Stang und F. Diederich (Hrsg.), VCH, Weinheim, **1995**, S. 19.

¹¹⁰ a) M. Ishikawa, T. Fuchikami, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 245; b) M. Ishikawa, S. Matsuzawa, H. Sugisawa, F. Yano, S. Kamitori, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7706.

¹¹¹ M. Ishikawa, J. Ohshita, Y. Ito, J. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7417; J. Ohshita, Y. Isomura, M. Ishikawa, *Organometallics* **1989**, *8*, 2050.

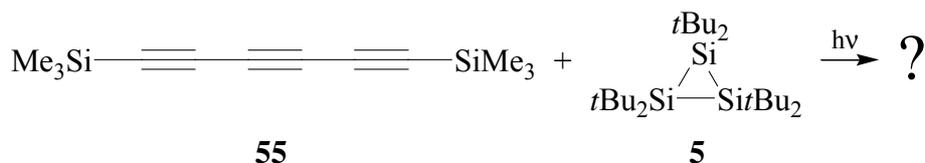


Jüngst erhielten West und Mitarbeiter die ersten thermisch stabilen Vertreter **53** und **54** dieser Verbindungsklasse. Man erkennt, dass zur Abschirmung dieser Heterokumulene sperrige Substituenten erforderlich sind. Allerdings wurden diese Moleküle nicht photochemisch hergestellt, sondern aus lithiumorganischen Brom- und Fluorsilanen, die eine Schlüsselrolle einnehmen bei der Ausbildung der Si=C-Doppelbindung.¹¹²



Aufgrund der ungewöhnlichen Mobilität der Trimethylsilylgruppe war eine Umsetzung mit dem (trimethylsilyl)substituierten Triin **55** von besonderem Interesse. Die Photolyse des Tetrains **37** hatte allerdings gezeigt, dass Zerfallsreaktionen gerade bei silylsubstituierten Oligoinen dominieren und mit steigender Anzahl konjugierter C≡C-Dreifachbindungen als Konkurrenzreaktion bevorzugt und sehr schnell ablaufen.

¹¹² a) G. E. Miracle, J. L. Ball, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11598; b) M. Trommer, G. E. Miracle, B. E. Eichler, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1997**, *16*, 5737.

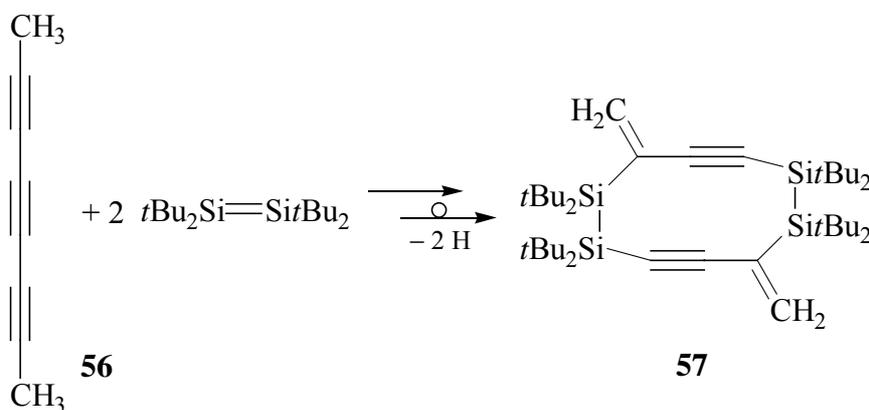


Die Photolyse lieferte eine dunkelbraune Lösung, die auf den teilweisen Zerfall des Triins schließen ließ. Alle Bemühungen, aus unterschiedlichen Lösungsmitteln oder -gemischen Kristalle zu erhalten, waren erfolglos. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren deuteten auf einen nahezu vollständigen Zerfall von **5** hin und zeigten, dass eine Umsetzung mit **55** stattgefunden haben musste. Insbesondere im charakteristischen Tieffeldbereich für olefinische Kohlenstoffatome waren im ^{13}C -NMR mehrere Signale zu sehen, die jedoch keine eindeutige Konstitutionszuordnung zuließen. Um die Wirksamkeit einer säulenchromatographischen Trennung der Reaktionsmischung abzuschätzen, wurden zahlreiche dünnschichtchromatographische Trennversuche unternommen, die jedoch ebenso wenig zum Erfolg führten. Somit kann weder über die Art der entstandenen Verbindungen noch über den Reaktionstyp eine Aussage getroffen werden.

2.3.3 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan mit Octa-2,4,6-triin

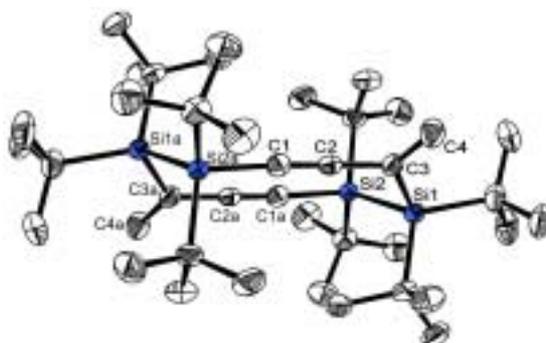
Vielversprechender schien dagegen wiederum die Reaktion mit den stabileren alkylsubstituierten Triinen zu sein. Auf die Umsetzung mit einem Di-*tert*-butylhexa-1,3,5-triin wurde verzichtet, da die Cophotolysen von Cyclotrisilan **5** mit Diin **14** und Tetrain **39** bereits einen erschöpfenden Einblick in die Reaktionsweisen *tert*-butylsubstituierter Oligoine ergeben hatten.

In einer weiteren Umsetzung wurde daher Octa-2,4,6-triin (**56**) eingesetzt. Anders als bei den *tert*-Butylgruppen sind in diesem Fall Umlagerungsreaktionen der terminalen Methylgruppen nicht auszuschließen.



Nach Reaktionsende wurde versucht, die eingeeengte Lösung zur Kristallisation zu bringen. Bei Temperaturen um 4 °C konnten dabei in nur sehr geringer Ausbeute farblose Kristalle isoliert werden. Die NMR-spektroskopische Auswertung erwies sich als außerordentlich problematisch und ließ zunächst keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Konstitution der Verbindung zu. Ein erstes charakteristisches Merkmal der Verbindung war die ausgesprochen geringe Löslichkeit in praktisch allen gängigen Lösungsmitteln. Eine Hochtemperaturmessung in deuteriertem Benzol ergab schließlich einige Messdaten, die zur Auswertung herangezogen werden konnten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im erwarteten Bereich für die *tert*-Butylgruppen neben mehreren kleineren Spitzen lediglich ein ausgeprägtes Signal für die Protonen der *tert*-Butylgruppen, das mit den kleineren Signalen im Intensitätsverhältnis 1:1 steht. Vollkommen unerwartet tauchen zwei Dubletts gleicher Intensität im Tieffeld um sechs ppm auf, die olefinischen Methylenkohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Damit übereinstimmend fehlen zwar die Methylgruppen im typischen Hochfeldbereich, aber es sind ebenso keine tertiären Wasserstoffatome zu erkennen, die auf eine Umlagerung deuten würden, ähnlich wie sie beim Hexa-2,4-diin zu beobachten war. Stellt man die Integrationsverhältnisse der olefinischen denen der *tert*-Butylgruppen gegenüber und legt zusätzlich das Massenspektrum zugrunde, das einen Molekülionenpeak bei $m/z = 669$ zeigt, so korrespondieren diese Befunde mit einer Molekülzusammensetzung entsprechend einem Triin und vier Silylenäquivalenten exclusive zweier Wasserstoffatome. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum bringt keine Transparenz in die bisherigen Befunde. Lediglich im Hochfeldbereich deutet sich nach einer Langzeitmessung eine Signalhäufung für die *tert*-Butylgruppen an, jedoch liefert die Messung keine zur Konstitutionsermittlung brauchbaren olefinischen oder acetylenischen Signale. Die ^{29}Si -NMR-Messung ist dagegen aufschlussreicher und zeigt zwei intensitätsgleiche Signale bei den wenig charakteristischen Verschiebungen um 0,88 und $-6,69$ ppm. Nach den vorher angeführten Beobachtungen musste aber das Molekül symmetrisch aufgebaut sein, ansonsten wären mindestens vier Signale zu erwarten gewesen. Erst die Röntgenbeugung an einem Einkristall brachte Klarheit und sicherte zum zweiten Mal das Ergebnis einer Disilenreaktion mit einem Oligoin unter Beteiligung der terminalen Methylgruppen.

Molekülstruktur von 1,1,2,2,6,6,7,7-Octakis(1,1-dimethylethyl)-5,10-dimethylen-1,2,6,7-tetrasilacyclodeca-3,8-diin (57) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)

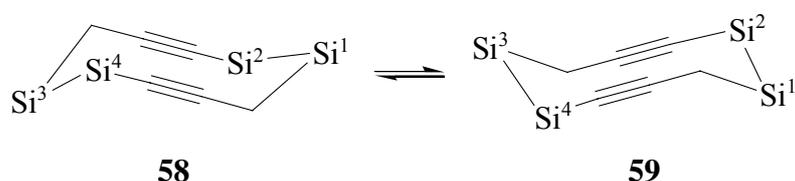


Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

Si1–Si2	245,53(9)	Si1–Si2–C1a	104,17(8)
Si1–C3	192,2(3)	Si2–Si1–C3	106,82(8)
Si2–C1a	185,6(3)	Si1–C3–C2	119,58(19)
C1–C2	119,1(4)	Si1–C3–C4	124,2(2)
C2–C3	145,1(4)	C3–C2–C1	178,0(3)
C3–C4	133,5(4)	C2–C3–C4	115,9(2)
		C2–C1–Si2a	174,2(2)

Die zentrale Struktureinheit des inversionssymmetrischen Moleküls ist der zehngliedrige Ring, in dem die Kohlenstoff- und Siliciumatome sesselförmig angeordnet sind. In dieser Konformation wird der normale Tetraederwinkel an den Siliciumzentren weitgehend beibehalten, und die Methylenkohlenstoffatome sind nahezu trigonal-planar umgeben. Dagegen weicht der Bindungswinkel an dem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom C1 mit 174° deutlich von der Linearität ab. Bemerkenswert sind außerdem die unterschiedlichen Einfachbindungslängen zwischen den Atomen Si2–C1a und Si1–C3. Der Si–C-Kernabstand verringert sich in dem Maße, wie der s-Hybridcharakter des C-Atoms wächst. Während das sp-hybridisierte Kohlenstoffatom eine Bindungsverkürzung zwischen Si2–C1a um ca. drei Pikometer zur Folge hat, führt dagegen zwischen den Atomen Si1 und C3 der geringere s-Anteil zu einer Bindungsdehnung um fünf Pikometer. Die Si–Si-Bindungen sind dagegen mit einer Bindungslänge von etwa 246 pm stark aufgeweitet gegenüber dem Normalwert von 234 pm.

Die Sesselkonformation dieses Moleküls macht deutlich, wo die Schwierigkeiten bei der Messung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liegen. Offensichtlich wechseln die Kerne zwischen zwei oder mehreren unterschiedlich abgeschirmten Positionen hin und her. Diese Erscheinung deutet auf eine Problematik in der NMR-Spektroskopie hin, der man bei fluktuierenden Strukturen immer begegnet. Das klassische Beispiel der Ringinversion von Cyclohexan zeigt, dass bei intramolekular ablaufenden dynamischen Prozessen häufig Zwischenstufen mit anderer Konformation, durchlaufen werden.¹¹³ Ähnlich wie beim sesselförmigen Cyclohexan sind für die Verbindung **57** zwei stabile Grenzkonformere **58** und **59** denkbar, die miteinander im Gleichgewicht stehen.



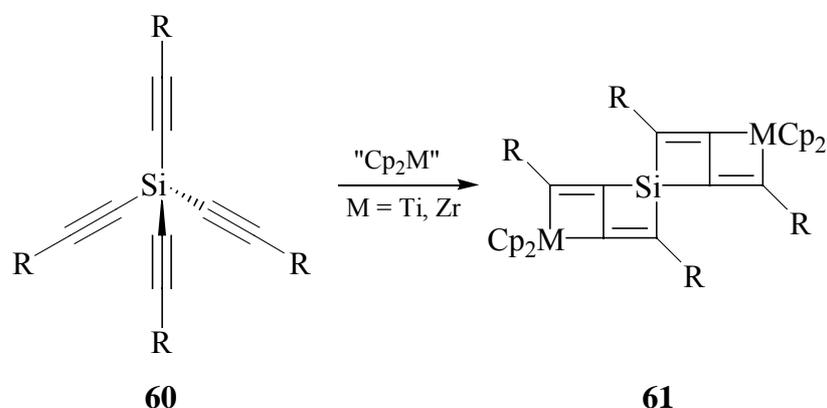
In beiden Umklappisomeren besitzen die *tert*-Butylgruppen eine unterschiedliche chemische Umgebung und damit eine unterschiedliche Abschirmung. Bei langsamem Platzwechsel der Atome wären im ^1H -NMR-Spektrum für jede stabile Konformation vier Signale für die *tert*-Butylgruppen zu erwarten und im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils vier Signale für die quaternären und primären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen sowie vier weitere Signale für die acetylenischen und olefinischen Gruppen. Der rasche Ortswechsel zwischen diesen Atompositionen führt jedoch zu einer Verbreiterung der Signale, die bei höheren Temperaturen, bei denen die Inversionsbarriere schneller überwunden wird, schließlich zu einem Signal koaleszieren und als flache, breite Bande erscheinen, die im Extremfall nicht mehr erkennbar ist.

Über den Bildungsmechanismus dieses Produktes, insbesondere die Frage nach dem Verbleib der beiden Wasserstoffatome kann gegenwärtig noch keine plausible Aussage gemacht werden. Offensichtlich ist aber, dass die ursprüngliche zentrale Dreifachbindung des Triins unter gleichzeitiger Isomerisierung der verbleibenden Dreifachbindungen – zumindest formal – gespalten wird und das Produkt über eine intramolekulare Umlagerung entstanden sein muß. Die geringen Ausbeuten bei dieser Reaktion könnten andererseits aber auch auf einen photochemischen Prozess mit radikalischen Zwischenstufen hinweisen, wonach der finale Reaktionsschritt in der Dimerisierung von zwei Fragmenten bestehen könnte.

¹¹³ a) F. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm, A. J. Berlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1256 und **1962**, *84*, 386; b) F. A. L. Anet, M. Ahmed, L. D. Hall, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 145; c) F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson, R. L. Kornegay, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 146; d) F. A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1969**, 191.

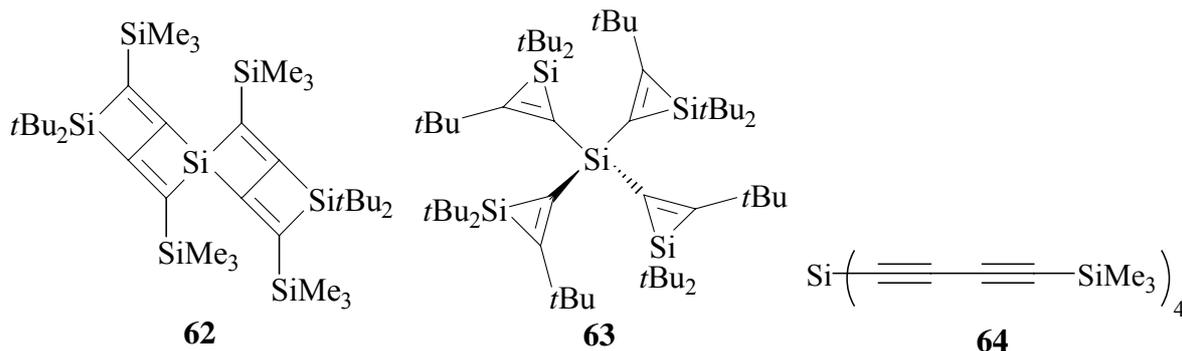
2.4 Silylen- und Disilenreaktionen mit Tetraethynylsilanen

Die Tatsache, dass Bis[2-(trimethylsilyl)ethynyl]silane wie **47** mit Silylenen Cycloadditionen eingehen und unter Wanderung der SiMe_3 -Gruppe zu bicyclischen Verbindungen **48** weiterreagieren können, gab Raum für die Vermutung, dass eine zweifache Silylenaddition an ein Silan, das vier Trimethylsilylethynylreste trägt, eine spiroverbrückte Verbindung **62** liefern könnte, in der zwei Bicyclen über ein Siliciumatom miteinander verknüpft sind. Zumindest formal weist diese Verbindung Ähnlichkeit mit dem von Rosenthal et al. isolierten Molekül **61** auf, das bei der Umsetzung von „nacktem“ Titanocen oder Zirkonocen mit Tetraethynylsilan **60** entsteht.¹¹⁴



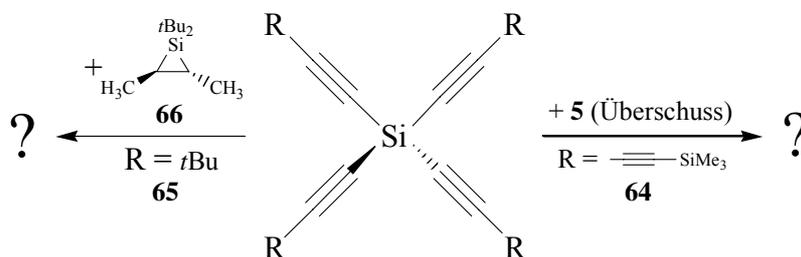
Die weniger umlagerungswilligen *tert*-Butylgruppen hingegen könnten die Verbindung **63** stabilisieren, in der vier Silireneinheiten an ein Siliciumzentrum koordinieren. In einem weiteren Versuch sollte außerdem das 1,3-butadiinylsubstituierte Derivat **64** umgesetzt werden, in dem die Diinyleinheiten nicht in Konjugation zueinander stehen und daher in diesem Fall eine höhere Stabilität für das gesamte Molekül erwarten lassen.

¹¹⁴ P. M. Pellny, N. Peulecke, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2000**, *19*, 1198.

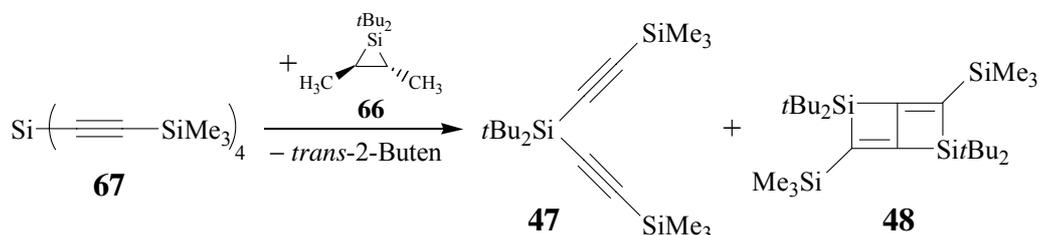


2.4.1 Versuchte Umsetzungen mit Tetrakis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]silan, Tetrakis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)silan und Tetrakis[4-(trimethylsilyl)buta-1,3-diinyl]silan

Tetrakis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)silan **65** wurde mit einem Überschuß an Siliran **66** umgesetzt, das bei Belichtung neben leichtflüchtigem *trans*-2-Buten selektiv Di-*tert*-butylsilylen freisetzt. Das Derivat **64** hingegen wurde in Gegenwart von Cyclotrisilan **5** photolysiert.



Während sich das Silan **64** unter den Reaktionsbedingungen wiederum als photolyseinstabil erwies, lieferte die Umsetzung mit Verbindung **65** eine Lösung, aus der sich lediglich nicht umgesetztes Edukt durch Kristallisation zurückgewinnen ließ. Die NMR-spektroskopische Auswertung ließ erkennen, dass keine Umsetzung mit Silylenen stattgefunden hatte. Vermutlich werden die reaktiven Dreifachbindungen zu stark von den voluminösen *tert*-Butylgruppen abgeschirmt, so dass ein Angriff durch das ebenfalls sehr sperrige Silylenfragment aus sterischen Gründen vereitelt wird.



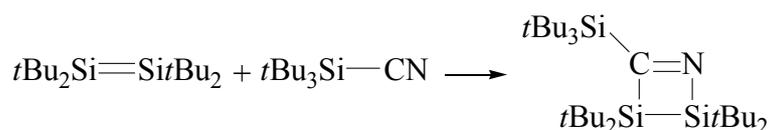
In Analogie zu den vorangegangenen Umsetzungen wurde das (Trimethylsilyl)ethinylsubstituierte Silan **67** mit der doppelten Stoffmenge an Siliran **66** photolysiert. Aus den eingegangenen Photolyserückständen wurde zunächst überschüssiges Silan **67** kristallisiert. Die Kurzwegdestillation lieferte ein öliges Destillat, das neben wenig Siliran **66** eine weitere farblose, luftunempfindliche Fraktion enthielt, die sich durch Kristallisation aus *n*-Hexan von der Lösung trennen ließ. Die NMR-spektroskopischen Daten standen im Einklang mit Silan **47**, das bereits aus der Umsetzung des trimethylsilylsubstituierten Diins **45** in Gegenwart einer Silylenquelle bekannt war.

Der Destillationsrückstand wurde in wenig *n*-Hexan aufgenommen und über eine kurze Kieselgelschicht filtriert. Aus dem eingegangenen Filtrat konnte durch Kristallisation bei -30°C eine weitere Substanz isoliert und vollständig charakterisiert werden. Bei dem hellgelben Feststoff handelte es sich um das Disilabicyclohexadien **48**, das Produkt, das aus der Folgereaktion des Silans **47** mit Di-*tert*-butylsilylen entsteht.⁶¹

Leider lassen auch in diesem Fall die Verbindungen **47** und **48** keine plausible Interpretation des Reaktionsmechanismus, der zu ihrer Entstehung führt, zu. Nichtsdestoweniger bestätigt dieses Ergebnis einmal mehr, dass bei Photolysen derartiger Systeme Umlagerungen, Isomerisierungen und Spaltungsreaktionen in einer nahezu unüberschaubaren Mannigfaltigkeit ablaufen können.

2.5 Versuchte Cophotolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan mit Nitrilen und N-Heteroaromaten

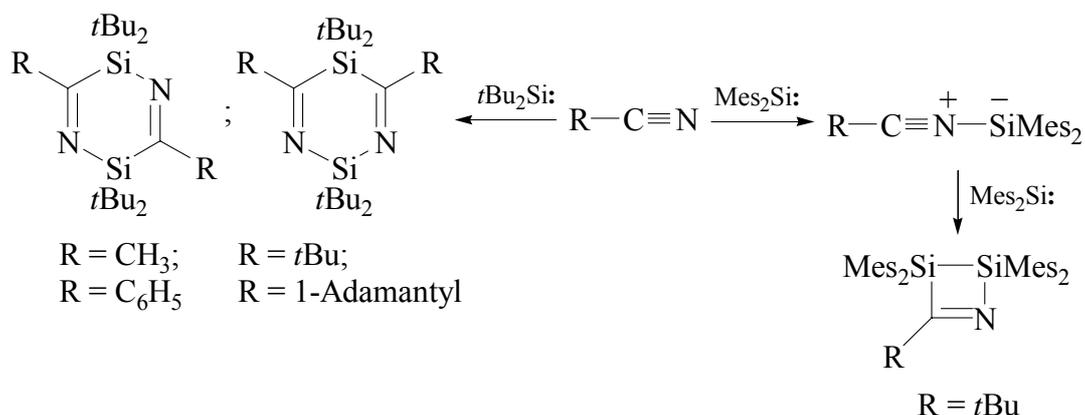
Cycloadditionen von Dialkyl- und Diarylsilylenen mit Nitrilen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ oder den isoelektronischen Phosphaalkinen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{P}$ einschließlich deren Folgereaktionen wurden in der Vergangenheit bereits eingehend untersucht und in der Literatur dokumentiert. So hatte Flintjjer aus unserem Arbeitskreis eine erfolgreiche [2+2]-Cycloaddition von Tetra-*tert*-butyldisilen an ein sterisch extrem überladenes Tri-*tert*-butylsilylnitril beobachtet und ein 2,3-Disila-1-azetin isolieren können.¹¹⁵



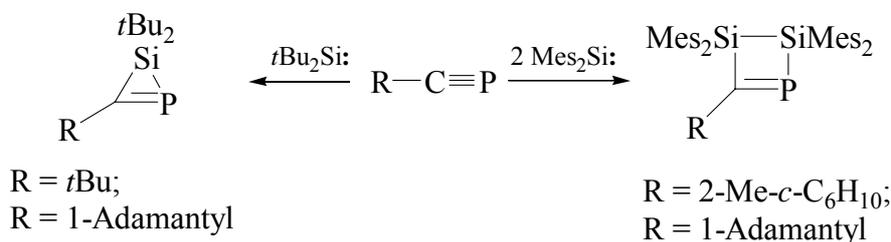
¹¹⁵ M. Weidenbruch, B. Flintjjer, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 89.

Die Sekundärreaktionen, die Silylenaddukte an Nitrilen oder an Phosphaalkinen eingehen, werden in charakteristischer Weise von den nucleophilen oder elektrophilen Eigenschaften des Silylens, vom Substitutionsmuster am Substrat und von der Art des Heteroatoms beeinflusst.¹¹⁶ Die beiden folgenden Schemata mögen das eben Gesagte verdeutlichen.

Silylenreaktionen mit alkyl- und arylsubstituierten Nitrilen:



Silylenreaktionen mit alkylsubstituierten Phosphaalkinen:

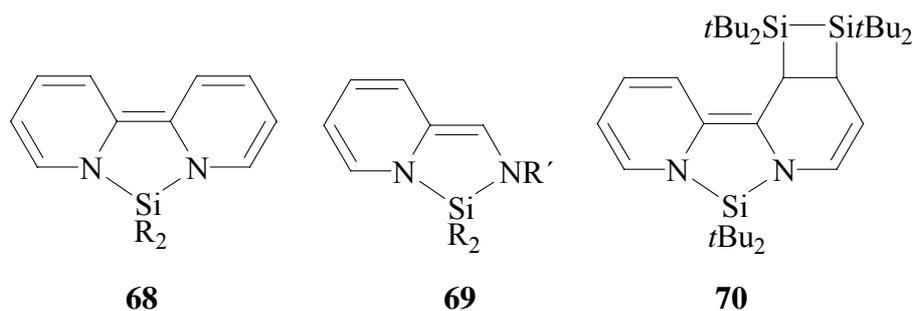


Silylene liefern bei der Reaktion mit zweizähligen Lewis-Basen wie 2,2'-Bipyridyl oder den unsymmetrischen Pyridin-2-carbaldiminen [4+1]-Cycloaddukte vom Typ **68** oder **69**,¹¹⁷ in denen die aromatischen Pyridylgruppen in ein ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen überführt werden. Bei der Reaktion mit Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan ergibt die Addition beider Photolyseprodukte die Verbindung **70**.¹¹⁸

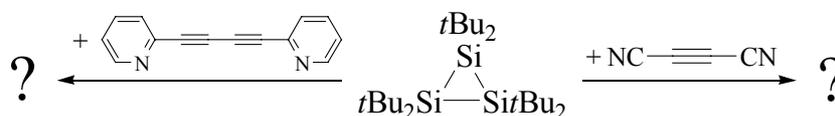
¹¹⁶ M. Weidenbruch, F. Meiners, W. Saak, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1469, und die darin zitierte Literatur.

¹¹⁷ M. Weidenbruch, H. Piel, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Organometallics* **1994**, *13*, 3990.

¹¹⁸ a) M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, C12-C16; b) M. Weidenbruch, A. Lesch, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, C47-C49.



Es sollten nun analoge Reaktionen mit $C\equiv C$ -Dreifachbindungen durchgeführt werden, die sich in Konjugation zu einer Cyanogruppe befinden oder als diacetylenische Brücke mit zwei N-Heteroaromaten gekoppelt sind.



In beiden Fällen verlief die photolytische Zersetzung der Edukte sehr viel rascher als die Cycloadditionsreaktionen mit den Spaltprodukten des Cyclotrisilans. Die Umsetzungen wurden aus diesem Grund bereits nach wenigen Minuten abgebrochen.

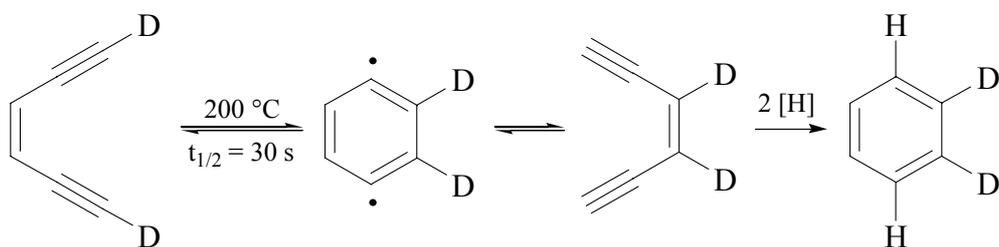
2.6 Silylen- und Disilenreaktionen mit $C\equiv C$ -Dreifachbindungen, die über eine olefinische Gruppe oder einen Aromaten miteinander konjugiert sind

Seit der Entdeckung, dass konjugierte Enine und Endiine in vielen Naturstoffen auftreten, wurde ihrer synthetischen Zugänglichkeit in den letzten Jahren viel Beachtung geschenkt.¹¹⁹ Im Speziellen findet sich die (*Z*)-3-En-1,5-diinstruktureinheit in einer neuen Klasse von Antitumor-Wirkstoffen, den Endiin-Antibiotika (Esperamycine, Calicheamycine, Dynemycine, Dynemicine, Kedarcidine, Maduropeptine und C-1027-Chromophore). Ihre bioaktive Wirksamkeit lässt sich einer Cycloaromatisierungsreaktion des (*Z*)-3-En-1,5-diins zuschreiben, die bereits 1972 von Bergman eingehend untersucht wurde.¹²⁰ Diese Studie belegte die intermediäre Bildung einer 1,4-Benzenoiddiradikal-Spezies (*para*-Phenylen), die sich unter Bildung eines Hexendiins mit umgelagerten Kohlenstoffgerüst wieder öffnet. In den Antibiotika verursacht dieses Diradikal wahrscheinlich gezielte Wasserstoffabstraktionen

¹¹⁹ D. A. Plattner, Y. Li, K. N. Houk, *Modern Acetylene Chemistry*, Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 7, und die darin zitierte Literatur.

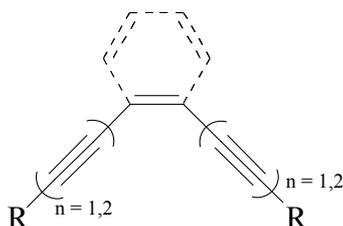
¹²⁰ a) R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660; b) R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25; c) T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4082; d) T. P. Lockhart, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4091.

in den Nucleotidsträngen der DNA, was zur Spaltung des Doppelstranges und letztlich zum Zelltod führt.



Neuere semiempirische und ab initio quantenmechanische Untersuchungen bestätigen letztlich die von Bergman gezogenen Rückschlüsse und zeigen, dass die Bildung des Benzolrings den Verlust einer Bindung bei der Entstehung des Diradikals kompensiert. Insgesamt beteiligen sich sechs π -Elektronen an dem electrocyclischen Ringschluss zwischen den endständigen Kohlenstoffatomen im konjugierten Hex-3-en-1,5-dien: Dieser Reaktionstyp ist als ein Spezialfall einer pericyclischen Reaktion anzusehen.¹²¹

Ogleich derartige Cyclisierungsreaktionen bei den Photolysen eine eher untergeordnete Rolle spielen dürften, wurde in Kapitel 2.1.4 gezeigt, dass terminale Doppelbindungen an Octa-1,7-dien-3,5-diinen bereitwillig intramolekulare Cycloadditionen eingehen können und Abfangprodukte liefern. Es schien daher ebenfalls interessant zu sein, Silylene und Disilene mit Hexendiinen oder Dodecentrainen reagieren zu lassen, d.h. Triinen und Pentainen, bei denen die zentrale Dreifachbindung durch eine konjugierte olefinische oder aromatische Gruppe ersetzt ist.



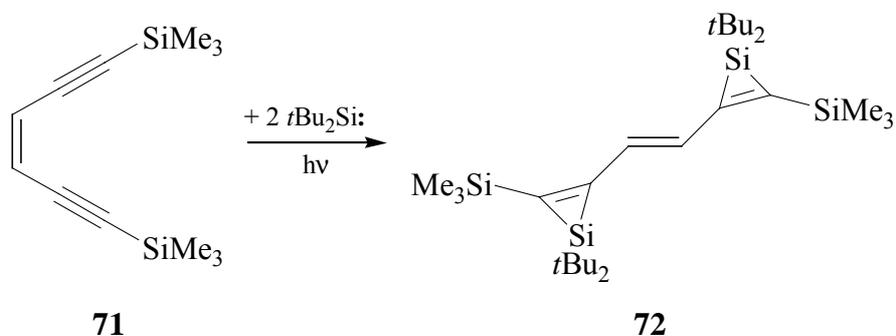
Die Darstellung der Enine und der ethinylsubstituierten Aromaten gelingt über die glatt verlaufende Substitution vinyl- oder phenylständiger Halogenatome durch terminale Alkine. Die Stevens-Castro-Sonogashira-Reaktion¹²² verläuft chemoselektiv in Anwesenheit von Palladium(0)-Komplexen, Kupfer(I)-halogeniden und Basen wie Aminen oder Carbonaten

¹²¹ K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711.

¹²² a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467; b) S. Takahashi, K. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627; c) K. Sonogashira, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3, B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden (Hrsg.), Pergamon Press, New York, **1991**, S. 521; d) S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, *31*, 8551.

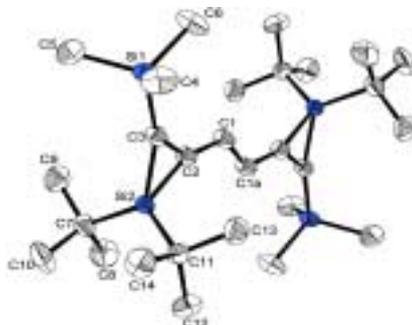
und liefert die Kupplungsprodukte in guten bis sehr guten Ausbeuten. Ihre Bedeutung verdankt sie vor allem der Möglichkeit für die Konstruktionen großer konjugierter und über Phenylgruppen vernetzter π -Systeme.

2.6.1 Silylenreaktionen mit Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin



Es wurde zunächst das (trimethylsilyl)substituierte Endiin **71** eingesetzt. Nach mehrstündiger Belichtungsdauer wurden die eingeeengten, dunkelgelben Photolyserückstände aus *n*-Hexan zur Kristallisation gebracht. Bereits nach wenigen Tagen ließen sich in guter Ausbeute gelbe Kristalle von der Lösung abtrennen. Die Analyse der NMR-Spektren deutete bereits auf die Konstitution der entstandenen Verbindung hin. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt lediglich drei Signale. Neben zwei Singulets im Hochfeld für die Trimethylsilyl- und *tert*-Butylgruppen im Verhältnis 1:2 ist ein weiteres Singulett im Tieffeld bei 7,27 ppm zu sehen, offenbar handelt es sich hierbei um zwei olefinische Wasserstoffatome, wie aus den Integrationsverhältnissen hervorgeht. Im ¹³C-NMR-Spektrum treten lediglich drei Kohlenstoffatome im Hochfeld für die SiMe₃- und die *tert*-Butylgruppen in Resonanz, daneben finden sich drei weitere olefinische Signale im charakteristischen Tieffeldbereich. In Kombination mit den Massenspektren und der Elementaranalyse ergibt die Zuordnung der NMR-Signale, dass ein symmetrisches Molekül mit drei Doppelbindungen entstanden sein musste; die Molekülmasse weist auf eine Zusammensetzung aus einem Endiin und zwei Silylenfragmenten hin. Hierbei kann es sich nur um das C=C-verknüpfte Bissiliren **72** handeln. Auch das ²⁹Si-NMR-Spektrum bestätigt diese Annahme und zeigt erwartungsgemäß ein Signal bei -12,59 ppm für die Trimethylsilylgruppen und ein weiteres bei -71,83 ppm, das mit der charakteristischen Verschiebung *tert*-butylsubstituierter Silirene korrespondiert. Die Konstitution der Verbindung wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse gesichert.

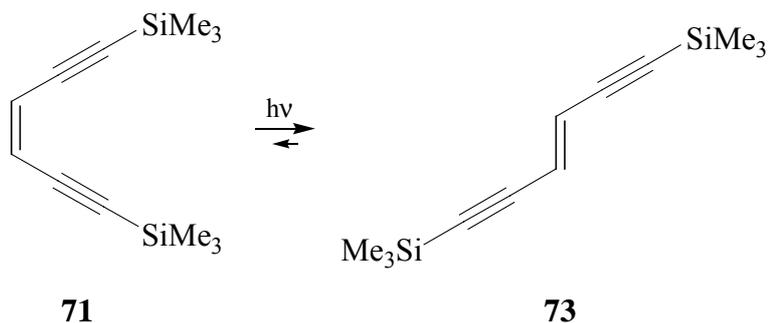
Molekülstruktur von 2-[(*E*)-2-[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)sila-cycloprop-2-en-2-yl]ethenyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)sila-cycloprop-2-en (72) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)



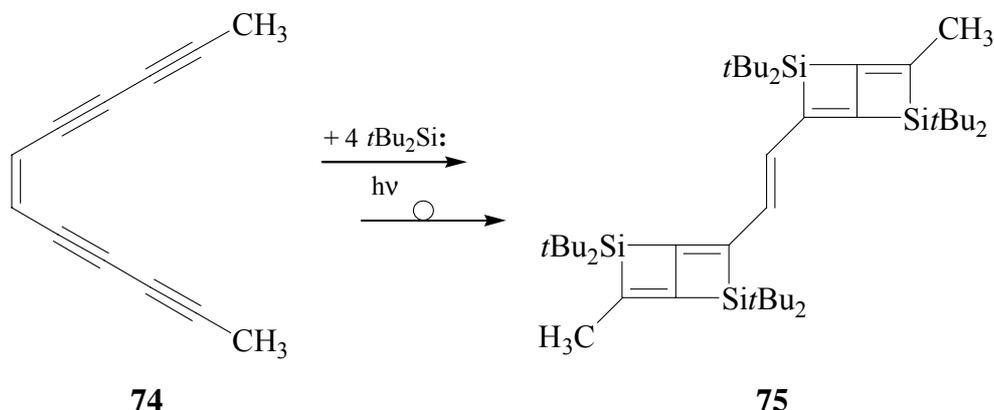
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

Si1–C3	184,73(13)	Si1–C3–C2	140.97(9)
Si2–C3	183,55(12)	Si2–C3–Si1	151.90(7)
Si2–C2	180,39(12)	Si2–C3–C2	66.97(7)
C2–C3	135,06(18)	Si2–C2–C3	69.47(7)
C2–C1	144,75(17)	C3–Si2–C2	43.56(6)
C1–C1a	133,4(3)	C3–C2–C1	136.29(12)
		C1a–C1–C2	123.47(15)

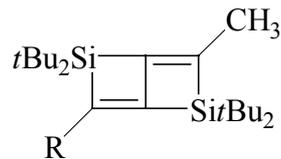
Das Molekül ist zentrosymmetrisch. Sowohl die Dreiringe als auch die verbrückende Doppelbindung liegen nahezu in einer Ebene. Die Einfach- und Doppelbindungslängen sowie die Bindungswinkel der Gerüstatome liegen im erwarteten Bereich. Die Verbindung ist ausschließlich in der energieärmeren all-*trans*- respektive all-*(E)*-Konfiguration zu finden. In einer Kontrollreaktion ließ sich nachweisen, dass das (*Z*)-Konfigurationsisomer bei UV-Bestrahlung – wie zu erwarten – mit der energieärmeren (*E*)-Form im Gleichgewicht steht, die bei Anwesenheit der sperrigen Silireinheiten eine Minimierung der intramolekularen Abstoßungskräfte zulässt.



2.6.2 Silylenreaktionen mit (Z)-6-Dodecen-2,4,8,10-tetrain



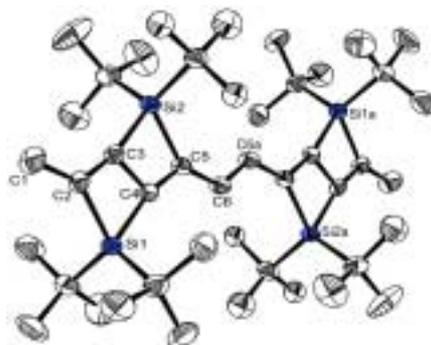
Als nächstes wurde das Entetrain **74** unter den gleichen Bedingungen umgesetzt und das Reaktionsgemisch wie gewohnt aufgearbeitet. Dabei konnten hellgelbe Kristalle aus der Mutterlauge isoliert werden. Die Protonen-, Kohlenstoff- und Siliciumspektren zeigen die erwartete Anzahl und Lage der chemischen Verschiebungen von Signalen wie sie für bicyclische Verbindungen typisch sind und deuten an, dass die Verbindung **75** gebildet worden war, in der zwei Bicyclen über eine Doppelbindung miteinander verbrückt sind. Diese Schlussfolgerung wird durch einen unmittelbaren Vergleich der spektroskopischen Befunde mit dem von Kirmaier charakterisierten Bicyclus **10** untermauert. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über vergleichbare NMR-Signale, aus denen die Verwandtschaft zwischen den beiden Verbindungen hervorgeht.



<i>R</i>	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	²⁹ Si-NMR
CH ₃ (10)	1,14 (<i>t</i> Bu) 1,96 (CH ₃)	20,13 (C _p , CH ₃) 28,26 (C _p , <i>t</i> Bu) 150,23; 174,77 (C _q , C=C)	35,05
 (75)	1,16; 1,21 (<i>t</i> Bu) 2,00 (CH ₃)	20,61 (C _p , CH ₃) 28,40; 28,54 (C _p , <i>t</i> Bu) 151,74; 155,14; 177,98 (C _q , C=C)	36,70; 38,89

Daneben können im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum die typischen Signale olefinischer Methinprotonen und Kohlenstoffatome identifiziert werden. Das Molekulargewicht sowie die Molekülzusammensetzung wurden durch ein CI-Massenspektrum und eine Elementaranalyse ermittelt und stimmen mit den für **75** erwarteten Parametern überein. Die Röntgenbeugung an einem geeigneten Einkristall sicherte schließlich die Konstitution von **75**.

Molekülstruktur von 2,2,5,5-Tetrakis(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-6-[(*E*)-2-[2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethyl-ethyl)-6-methyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien-3-yl]ethenyl]-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien (75**) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)**



Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

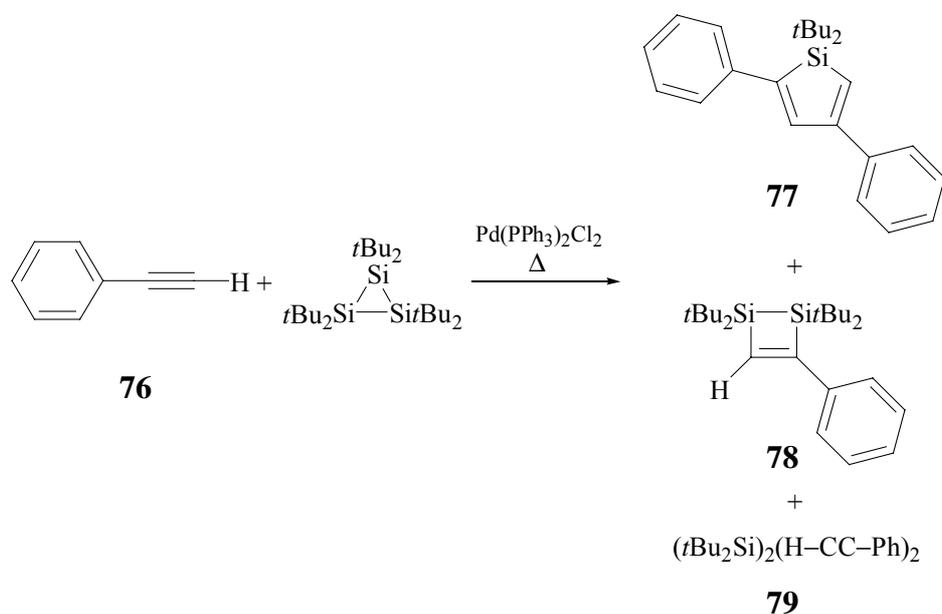
Si1–C2	188,93(19)	C2–Si1–C4	75,11(8)
Si1–C4	188,2(2)	Si1–C2–C3	90,10(12)
C2–C3	135,5(3)	Si1–C4–C3	86,63(11)
C3–C4	148,3(2)	C2–C3–C4	108,15(15)
C4–C5	136,4(3)	C4–C5–C6	127,75(17)
C5–C6	143,5(2)	C5–C6–C6a	125,8(2)
C6–C6a	134,3(4)		

In diesem strukturell interessanten Bis(bicyclus) findet ebenso wie bei der Verbindung **71** ein Konfigurationswechsel zum energieärmeren *trans*-En statt. Infolgedessen ist das Rückgrat der konjugierten Pentaenkette an den Doppelbindungen all-(*E*)-konfiguriert, während die fünf Butadieneinheiten jeweils *s-trans* fixiert sind. Die beiden Bicyclen und die zickzackförmige Pentaenkette liegen in einer Ebene. Bedingt durch diese – etwas unerwartete – Konformation befindet sich in der Mitte zwischen den Atomen C6 und C6a ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Verbindung zeichnet sich durch eine außerordentlich hohe thermische Stabilität aus. Obwohl sich der Feststoff bei zunehmender Temperaturerhöhung zunehmend dunkelbraun verfärbte, konnte bis 400 °C noch kein Schmelzpunkt beobachtet werden.

Es steht außer Frage, dass die Entstehung von Verbindung **71**, wie in Kapitel 2.1.3 und 2.1.4 beschrieben, mit der [2+1]-Cycloaddition von vier Silylenen an die Dreifachbindungen beginnt. Zwar konnte das daraus resultierende Quatersiliren nicht direkt nachgewiesen werden, jedoch kann seine intermediäre Bildung auf die geglückte Isolierung von Quatersiliren **42** (Kapitel 2.2.1) wahrscheinlich gemacht werden. Anschließend erfolgt die Umlagerung zu einem Bis(silaethen) vom Typ **17** und die vierfache intramolekulare [2+2]-Cycloaddition mit den C≡C-Dreifachbindungen. Die sterisch wenig abgeschirmten zentralen Doppelbindungen scheinen weniger reaktiv gegenüber Silylenen zu sein als die Dreifachbindungen, ebenso konnte die Bildung von Abfangprodukten mit den intermediär vermuteten Silaethenen nicht beobachtet werden. Vermutlich ist es für das Intermediat **17** vorteilhafter, wenn beide acetylenverbrückten Silaethengruppen durch eine Folgereaktion stabilisiert werden.

2.6.3 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,2-Diethinylbenzol

Konjugierte Oligoene mit terminalen Wasserstoffsubstituenten neigen bei Wärmezufuhr leicht zur Verkohlung und verhalten sich auch unter Photolysebedingungen äußerst instabil. Schäfer aus unserem Arbeitskreis hatte schon vor einiger Zeit erfolgreich das Cyclotrisilan **5** mit Phenylacetylen **76** umgesetzt, allerdings nicht in der gewohnten, photochemisch induzierten Weise, sondern thermisch in einer mit Palladiumsalz katalysierten Reaktion.¹²³

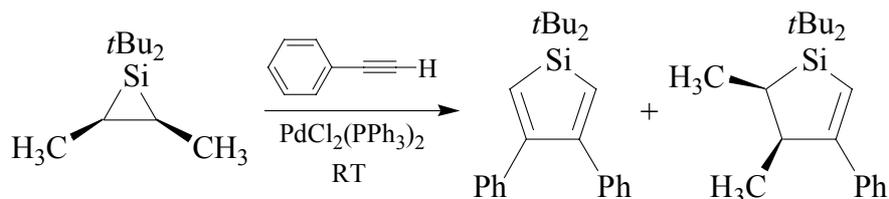


Insgesamt ließen sich aus dieser Umsetzung drei Produkte isolieren, von denen das 2,4-disubstituierte Silol **77** und das Disilacyclobuten **78** in ihrer Konstitution gesichert werden konnten, während die spektroskopischen Befunde für das Addukt **79** keine eindeutige Schlussfolgerung zulassen.

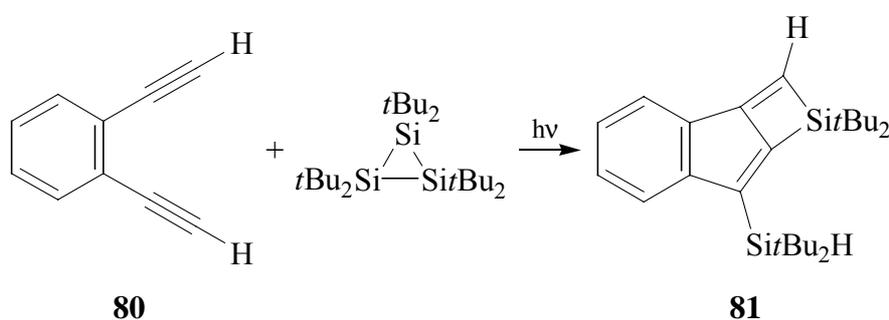
Interessant ist die Bildung des Silols aus einem Silylenfragment und zwei Molekülen Phenylacetylen. Auf ganz ähnliche Weise haben jüngst Woerpel et al. Silole erhalten. Die palladiumkatalysierte Reaktion von Boudjouk-Siliranen mit terminalen Alkinen wie **76** liefert über eine aufeinander folgende Silyltransferreaktion und Insertion eines weiteren Alkins u.a. ein 3,4-disubstituiertes Silol.¹²⁴

¹²³ A. Schäfer, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 305.

¹²⁴ a) W. S. Palmer, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1097; b) W. S. Palmer, K. A. Woerpel, *Organometallics*. **1997**, 16, 4824; c) W. S. Palmer, K. A. Woerpel, *Organometallics*. **2001**, 20, 3691.



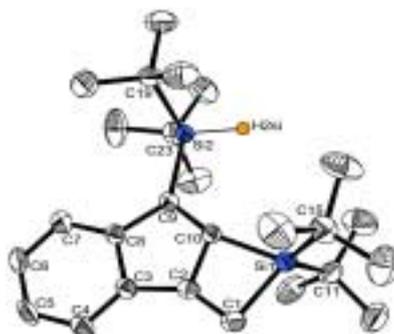
Es stellte sich daher die Frage, ob es zu einer vergleichbaren Reaktion kommt, wenn der Aromat mehr als einen Ethynylrest trägt. Das 1,2-Diethynylbenzol **80** lässt sich ebenso wie das Endiin **71** als ein konjugiertes Triin mit einer „reduzierten“ zentralen Dreifachbindung auffassen.



Die Reaktion wurde auch in diesem Fall photochemisch durchgeführt. Eine dünnschichtchromatographische Auftrennung der dunkelroten Reaktionslösung zeigte, dass sich der größte Anteil an Cyclotrisilan nicht umgesetzt hatte, daneben war ein weiterer Substanzfleck geringerer Retentionszeit deutlich zu erkennen. Der eingengte Rückstand wurde daher säulenchromatographisch aufgearbeitet und das Produkt als hellgelbe Fraktion isoliert. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan stellte sich heraus, dass sich ein mit **77** vergleichbares Silol nicht gebildet haben konnte. So deutet der massenspektroskopische Befund mit einem massenhöchsten Peak bei $m/z = 467$ auf ein 2:1-Addukt von zwei Silylenen mit dem Aromaten **80** hin. Diese Zusammensetzung wird ebenfalls durch eine Elementaranalyse und die NMR-spektroskopischen Daten wahrscheinlich gemacht. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale gleicher Intensität im Hochfeld bei 1,14 und 1,20 ppm, die den Di-*tert*-butylsilyl-Gruppen zuzuordnen sind. Im Tieffeldbereich ist neben einem olefinischen Proton das ABCD-Spinsystem der Arylgruppe zu erkennen, das auf einen unsymmetrisch substituierten Aromaten deutet. Überraschenderweise taucht bei einer Verschiebung von 4,20 ppm ein weiteres Signal auf, für das sich im $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum kein Korrelationspeak mit einem Kohlenstoffatom findet. Vermutlich handelt es sich dabei um das Proton einer Si–H Bindung. Um diesen Verdacht zu untermauern, wurden

IR- und ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen. Eine deutliche Valenzschwingung bei 2108 cm^{-1} im IR-Spektrum kann sowohl für eine Si–H- als auch für eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung sprechen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum fehlen jedoch die Signale im typischen Bereich acetylenischer Kohlenstoffatome. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt zwei Peaks bei 26,2 und 13,3 ppm, von denen der letztere bei einer Si–H-gekoppelten Messung zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 186,8 Hz aufspaltet. Trotz der Fülle von spektroskopischen und analytischen Daten, die zur Konstitutionsklärung herangezogen wurden, klärte erst die Röntgenbeugung an einem Einkristall diese Befunde. Die Kristallisation aus unpolaren oder nahezu unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder Toluol lieferte durchweg Kristalle, in denen zwei Translationsvektoren in den Elementarzellen nahezu identisch sind. Die von diesen Vektoren aufgespannten Ebenen sind entlang der dritten Raumachse statistisch parallel oder rechtwinklig zueinander gepackt, so dass eine Lösung der Struktur nicht möglich war. Erst die langsame Kristallisation aus Chloroform lieferte Kristalle, in denen die kleinen Lösungsmittelmoleküle in die Elementarzelle eingebaut sind und so zu einem neuen Kristallsystem mit abweichenden Gitterkonstanten führten. Das Ergebnis dieser Analyse sicherte die Konstitution eines tricyclischen Systems, in dem eine Silet-Einheit an ein Indengerüst anneliert ist.

Molekülstruktur von 7-[Bis(1,1-dimethylethyl)silyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-1*H*-indeno[2,1-*b*]silet (81) im Kristall



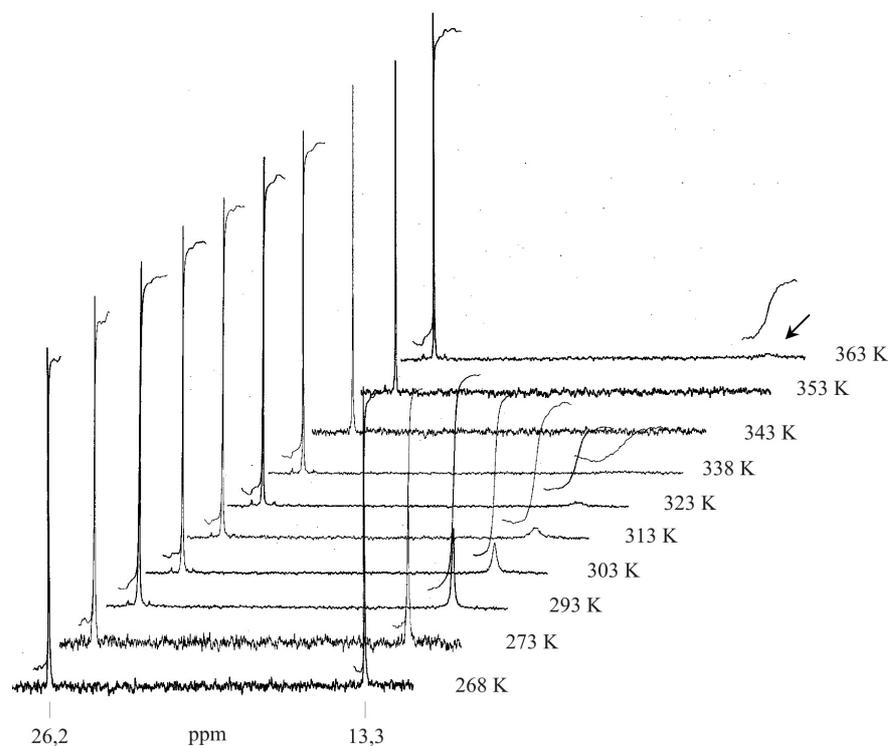
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

Si1–C1	189,1(4)	C10–Si1–C1	74,48(14)
Si1–C10	188,5(3)	Si1–C1–C2	90,6(2)
Si2–C9	187,8(3)	Si1–C10–C2	87,00(19)
C9–C10	135,2(4)	C10–C9–Si2	121,3(2)
C9–C8	144,8(5)	C10–C2–C1	107,9(3)
C10–C2	147,8(4)	C8–C3–C2	105,4(3)
C3–C2	145,9(5)		
C2–C1	134,7(5)		

Die Struktur lässt sich von einem silylenverbrückten Fulven, ein Derivat von 5-Methylen-1,3-cyclopentadien, ableiten, an das ein Benzolring „ankondensiert“ ist. Das ausgedehnte System konjugierter Doppelbindungen ist wahrscheinlich für die Farbvertiefung der Verbindung verantwortlich und bedingt, dass sich die Gerüstatome des Tricyclus in einer Ebene anordnen. Die Konstitution enthält ansonsten keine ungewöhnlichen Strukturparameter. Lediglich die erzwungene Abwinkelung der exocyclischen Doppelbindung der Fulveinheit fällt aus dem Rahmen, der C10–C2–C1-Bindungswinkel beträgt fast 108° und weicht damit signifikant von dem erwarteten Wert für die trigonal planare Anordnung ab. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse gibt außerdem Aufschluss über die günstigste Konformation der freidrehbaren *exo*-Silylgruppe, die am sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom der Fulveinheit gebunden ist. Offenbar wird das energieärmste Minimum der Rotationsbarriere dann erreicht, wenn sich das kleine Wasserstoffatom zwischen den sperrigen *tert*-Butylgruppen der überbrückenden Silyleneinheit befindet. Interessanterweise scheint die Energiebarriere für die sterisch behinderte Rotation um die σ -Bindung ungewöhnlich hoch zu liegen.

Die nachstehende Abbildung zeigt dazu ²⁹Si-NMR-Signale der beiden Siliciumatome von **81**, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen (Messfrequenz 60 MHz, Lösungsmittel [d₈]Toluol). Bei –5 °C ist die Rotation der *t*Bu₂SiH-Gruppe noch nahezu eingefroren. Erhöht man die Temperatur, wird diese Barriere überwunden. Vermutlich hat jede neue Konformation, die durch eine geringfügige Drehung der Silylgruppe hervorgerufen wird, eine unterschiedliche Signallage des Siliciumatoms zur Folge; daher verbreitert sich das Signal zunächst beim Erwärmen und verschwindet dann ganz bei einer Koaleszenztemperatur von etwa 70 °C. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist zu erwarten, dass die schnelle Drehung der Silylgruppe ein einziges, gemittelttes Signal zur Folge hat. Diese Annahme wird durch das Spektrum bei T = 90 °C gestützt, in dem dieses Signal wieder aus dem Untergrund hervortritt.

Temperaturabhängiges ^{29}Si -NMR-INEPT-Spektrum von **81** (Messfrequenz 60 MHz):

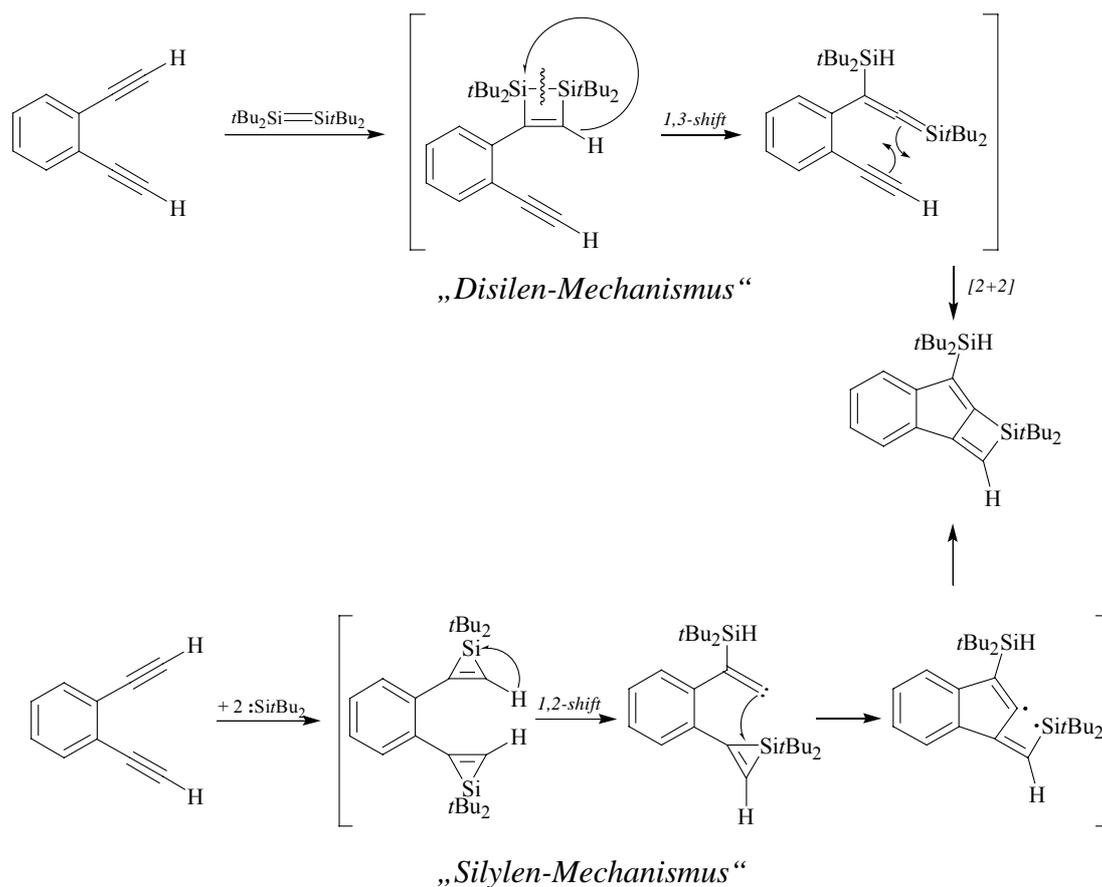


Die Frage, ob die Reaktionssequenz, über die der Tricyclus **81** entsteht, durch eine zweifache Silylen- oder eine Disilenaddition eingeleitet wird, ist bislang noch ungeklärt und beide Mechanismen sind gleichermaßen nachvollziehbar.

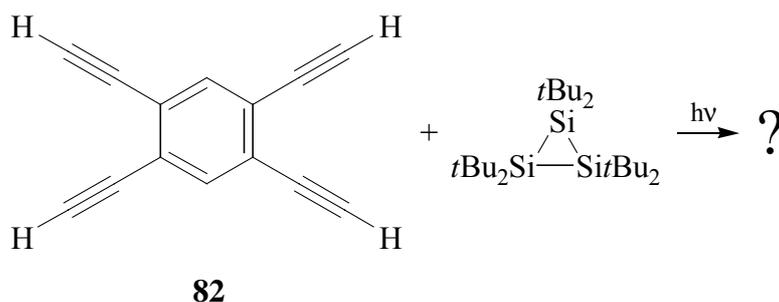
Im ersten Fall beginnt die Reaktionssequenz mit der [2+2]-Cycloaddition eines Disilens an eine Dreifachbindung. Daran schließt sich die Homolyse der Si–Si-Einfachbindung an, gefolgt von einer 1,3-Wasserstoffverschiebung und intramolekularer Cycloaddition des entstandenen Silaallens an die freie C≡C-Dreifachbindung.

Die zweite Variante verläuft über ein doppeltes Silylenaddukt an die beiden Dreifachbindungen des Aromaten. Anschließend könnte eine lichtinduzierte 1,2-Wasserstoffverschiebung ein reaktives Vinylidencarbon generieren, das in die Si–C-Bindung des benachbarten Silirens inseriert.

Das folgende Reaktionsschema stellt die beiden Reaktionsmechanismen gegenüber.



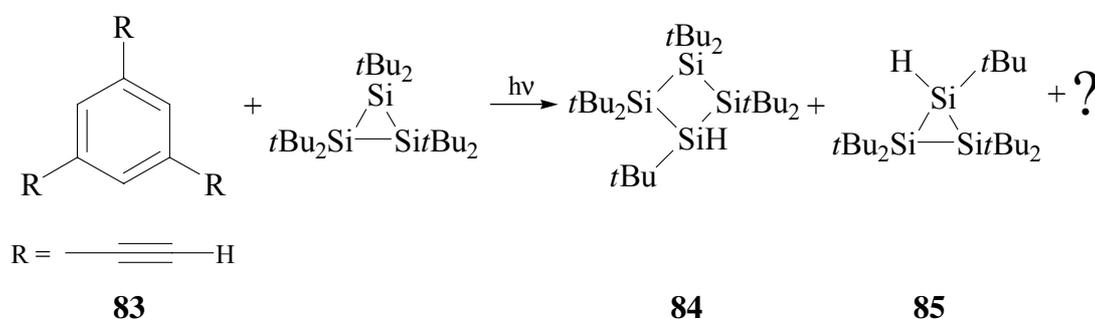
2.6.4 Versuchte Cophotolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,2,4,5-Tetraethynylbenzol



Im Gegensatz zu den alkinylsubstituierten (*Z*)-Enen **71** und **74**, die bei Belichtung in die energetisch günstigere (*E*)-Konfiguration isomerisieren, bleibt die *cis*-Stellung der *o*-Ethynylreste in arylsubstituierten Derivaten wie **80** gezwungenermaßen bestehen, wodurch intramolekulare Reaktionen wahrscheinlicher werden. Diese Hypothese motivierte uns für die Untersuchung einer Umsetzung mit 1,2,4,5-Tetraethynylbenzol (**82**). Durch eine säulenchromatographische Auftrennung der Reaktionslösung konnte lediglich überschüssiges Cyclotrisilan zurückgewonnen werden. Wie schon bei anderen länger-kettigen Oligoinen zu

verzeichnen war, ist wohl auch in diesem Fall das weit verzweigte System konjugierter, ungesättigter Bindungen als Ursache für die Instabilität von **82** zu sehen. Während der Photolyse schied sich ein hellbrauner Film aus Zersetzungsprodukten des Alkinylbenzols auf dem Tauchrohr ab und verhinderte so den Lichtdurchtritt in dem Wellenlängenbereich, der für die Spaltung des Hexa-*tert*-butylcyclotrisilans (**5**) erforderlich ist. Nicht nur photolytisch, sondern auch thermisch deutete sich bereits bei der Schmelzpunktbestimmung die Unbeständigkeit von **82** an. Bei steigender Temperatur neigt der Feststoff zur Verkohlung und zersetzt sich bei 115 °C explosionsartig.

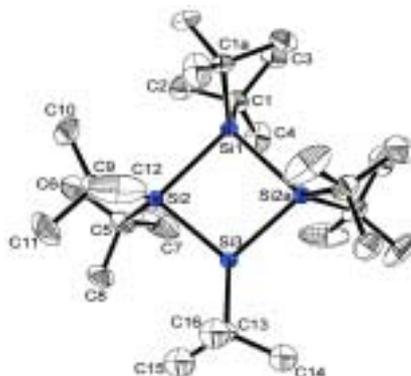
2.6.5 Versuchte Cophotolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,3,5-Triethinylbenzol



Die Verbindung **83** ist der einfachste Vertreter aus der Reihe der 1,3,5-triethinylsubstituierten Aromaten. Obgleich intramolekulare Reaktionen angesichts der *meta*-Separierung der Ethinylgruppen nicht zu erwarten waren, könnten intermolekulare Reaktionen, wie sie bei der Umsetzung von Cyclotrisilan **5** mit Phenylacetylen **76** beobachtet wurden, zu interessanten Produkten führen. Ein Vorteil von **83** gegenüber Tetraethinylbenzol **82** ist die größere thermische Stabilität, die auch auf eine höhere Beständigkeit gegen die Photolysebedingungen hoffen ließ.

Nach der Cophotolyse von **83** und **5** wurde überschüssiges Cyclotrisilan an Kieselgelsäulen chromatographisch abgetrennt, die Produktfraktion eingeengt und aus *n*-Hexan zur Kristallisation gebracht. Zunächst bildete sich ein farbloser Feststoff. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren identifizieren diese Verbindung zweifelsfrei als Hepta-*tert*-butylcyclotetrasilan (**84**). Dieser gespannte Vierring wurde von Kroke aus unserem Arbeitskreis während seiner Dissertation erstmals entdeckt und seine Konstitution vollständig gesichert.⁵⁸ Die Röntgenstrukturanalyse konnte jedoch nur bei Raumtemperatur angefertigt werden und lieferte infolgedessen ein Ergebnis mit einem nicht ganz befriedigenden Datensatz. Der R-Wert ließ sich durch eine Tieftemperaturmessung deutlich verbessern.

Molekülstruktur von Hepta-*tert*-butylcyclotetrasilan (**84**) im Kristall



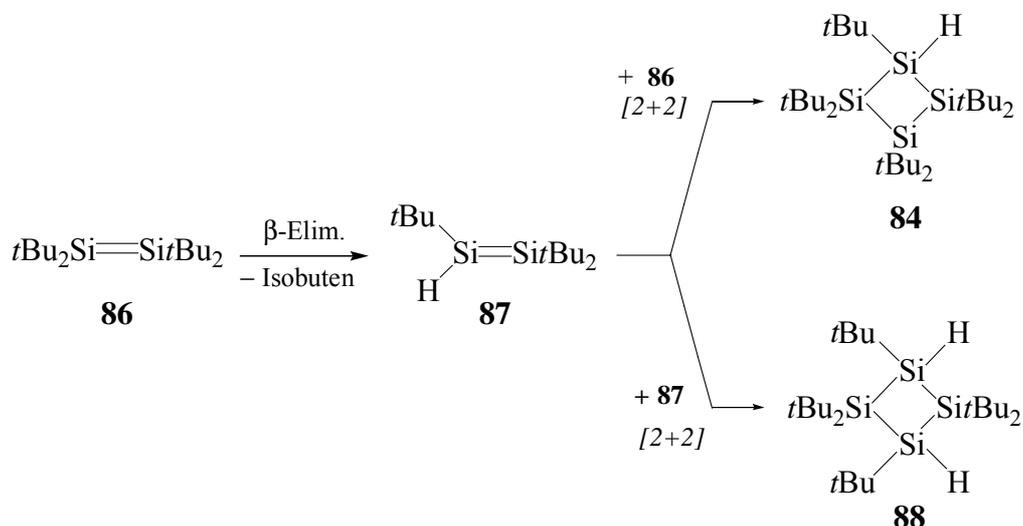
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

Si1–Si2	253,46(6)	Si2–Si1–Si2a	89,16(3)
Si2–Si3	237,75(11)	Si2–Si3–Si2a	95,79(3)
		Si1–Si2–Si3	86,15(3)

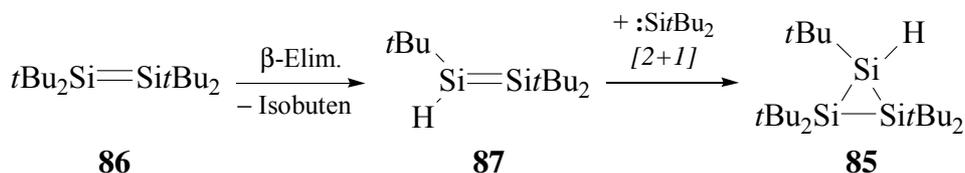
Das Ergebnis der Tieftemperaturmessung legte für die räumliche Anordnung der Moleküle eine orthorhombische Elementarzelle mit der Raumgruppe *Pbcn* fest. Kroke identifizierte dagegen ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe *Cmcm*, in der die Moleküle die speziellen Punktlagen *mm* besetzten, die zweite für das Molekül fiktive Spiegelebene erzeugte eine zusätzliche Fehlordnung, die mit Ausnahme der Gerüstatome im Vierring nicht vollständig aufgelöst werden konnte. In vorliegenden Fall scheinen die Moleküle dagegen allgemeine Punktlagen zu besetzen. Eine detaillierte Diskussion des Siliciumvierrings ist in der Literatur⁵⁸ zu finden.

Die Verbindung **84** entsteht neben 1,1,2,3,3,4-Hexa-*tert*-butylcyclotetrasilan (**88**) immer dann, wenn ein Cyclotrisilanmolekül unter photochemischen Bedingungen zerfällt, die entstehenden Disilene **86** aber nur sehr langsam oder gar nicht mit dem Substrat reagieren. Die Bildung dieser Verbindungen wird wahrscheinlich durch eine β -Eliminierung von Isobuten aus **86** initiiert. Es entsteht das sterisch weniger überladene Disilen **87**, das entweder mit einem weiteren Molekül **87** oder mit **86** eine Dimerisierungsreaktion eingeht. Es stellt sich die Frage, ob die *tert*-Butylgruppen vor, simultan mit oder nach der Dimerisierung eliminiert werden. Ein Octa-*tert*-butylcyclotetrasilan wurde bisher nicht isoliert, dieser

Vierring ist vermutlich sterisch zu überladen. Dagegen wurde eine photoinduzierte β -Eliminierung von siliciumgebundenen *tert*-Butylgruppen aus einem Trisilacyclobutanimin beobachtet.¹²⁵



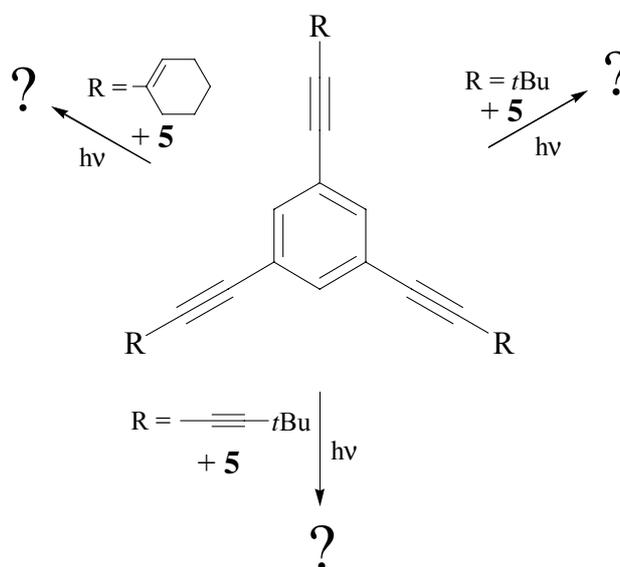
Nach weiterem Einengen der Mutterlauge und Lagerung bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ konnte nach mehreren Wochen eine zweite Kristallfraktion in sehr geringer Ausbeute isoliert werden. Wiederum fehlten im ^1H -NMR-Spektrum die Signale für aromatische Protonen im charakteristischen Tieffeldbereich. Es hat also auch im vorliegenden Fall keine Silylen- oder Disilenreaktion mit den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen des Substrats stattgefunden. Die farblose, luftstabile Verbindung zeigt lediglich drei Singulets für *tert*-Butylgruppen im Verhältnis 1:2:2 und eine wesentlich schwächere Resonanz bei 3,97 ppm für ein siliciumgebundenes Proton. Eine ausgeprägte Bande bei 2086 cm^{-1} im IR-Spektrum, die für Si–H-Valenzschwingungen typisch ist, untermauert diese Zuordnung. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind außer jeweils drei Resonanzen für die primären und quaternären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen keine weiteren Signale im Tief- oder Hochfeld zu erkennen. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden lediglich zwei Signale im höheren Feld bei Verschiebungen um $-5,8$ und $-66,9$ ppm beobachtet. In Kombination mit den anderen spektroskopischen Befunden kann also ein cyclisches Trisilan **85** mit fünf *tert*-Butylgruppen und einer Si–H-Bindung angenommen werden. Gestützt wird diese Vermutung durch das EI-Massenspektrum, das den Molekülionenpeak bei $m/z = 370$ aufweist.



¹²⁵ M. Weidenbruch, J. Hamann, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 185.

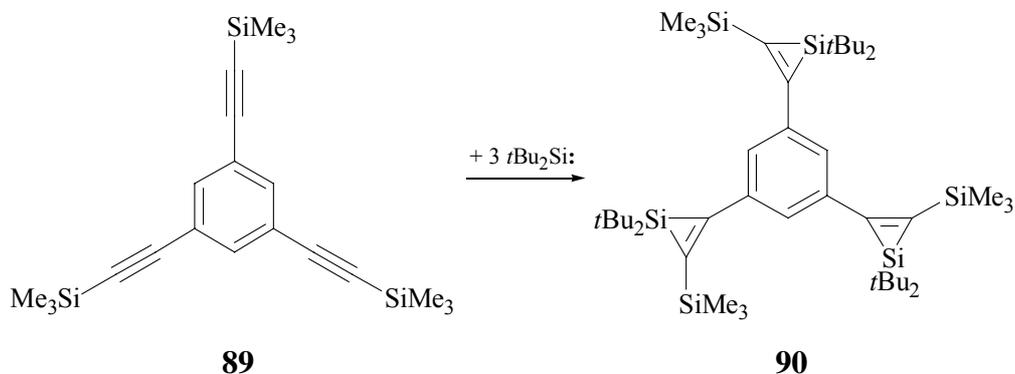
Die Entstehung dieses Zufallsproduktes beginnt wie bei den Cyclotetrasilanen **84** und **88** vermutlich mit der photolytischen β -Eliminierung von Isobuten aus **86**. Das sterisch weniger belastete und damit reaktivere Disilen **87** wird in diesem Fall durch ein Silylenfragment abgefangen. Obwohl die Isolierung des Cyclotrisilans **85** ein schlüssiger indirekter Beweis für das intermediäre Auftreten von **87** sein könnte, lässt sich auch eine einfache β -Eliminierung von Isobuten aus dem Cyclotrisilan **5** nicht ganz ausschließen.

2.6.6 Versuchte Cophotolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan in Gegenwart von 1,3,5-Tris(5,5-dimethylhexa-1,3-diinyl)benzol, 1,3,5-Tris(1-cyclohexen-1-ylethynyl)benzol und 1,3,5-Tris(3,3-dimethylbut-1-ynyl)benzol



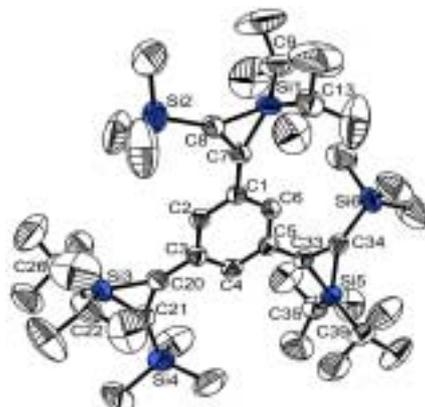
Bei keinem der in der Skizze dargestellten Derivate des 1,3,5-Tris(ethynyl)benzols **83** ließ sich eine erfolgreiche Reaktion nach der Cophotolyse mit dem Cyclotrisilan **5** nachweisen. Während sich Tris(1,3-diinyl)benzol als nicht ausreichend photolysestabil erwies, blieben bei den anderen Reaktionsgemischen alle Bemühungen erfolglos, ein Produkt aus verschiedenen Solvenzien und Lösungsmittelgemischen zu kristallisieren. Auch die NMR-spektroskopischen Befunde lassen keine konkreten Rückschlüsse auf die Art der entstandenen Verbindungen zu. Somit bleibt die Frage nach dem Verbleib der Edukte und welche Reaktionen zwischen den Zerfallsprodukten von **5** und den Alkynylgruppen der Aromaten eingetreten sein könnten einmal mehr unbeantwortet.

2.6.7 Silylenreaktionen mit 1,3,5-Tris(2-trimethylsilylethynyl)benzol



Die Erfahrungen der vorangegangenen Photolysen machten deutlich, dass die Reaktionen von Silylenen und Disilylenen mit C≡C-Dreifachbindungen sehr stark von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Alkin geprägt wird. Nach den Misserfolgen der vorangegangenen Umsetzungen von 1,3,5-Tris(ethynyl)benzol und dessen Derivaten mit Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan lieferte die Photolyse in Gegenwart von 1,3,5-Tris(2-trimethylsilylethynyl)benzol (**89**) nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Toluol überraschenderweise farblose Kristalle in guter Ausbeute. Die NMR-Spektren enthielten bereits alle Informationen, um das Produkt eindeutig zu identifizieren. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur ein Singulett für die Arylprotonen, so dass von einem symmetrisch substituierten Aromaten auszugehen war. Zwei weitere Singuletts treten im Hochfeldbereich auf, die den *tert*-Butyl- und Trimethylsilylgruppen zuzuordnen sind. Die Integrationsverhältnisse deuten darauf hin, dass Silylenadditionen an alle Dreifachbindungen des Aromaten stattgefunden haben. Das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt diese Vermutung. Wie erwartet fehlen die Signale für die acetylenischen Gruppen. An deren Stelle sind neben den tertiären und quaternären Kohlenstoffatomen des Aromaten zwei weitere olefinische Resonanzen sichtbar. Die Siliciumatome erscheinen im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei -13,46 und -71,53 ppm. Während das Signal im Tieffeld den Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden kann, ist das hochfeldverschobene Signal kennzeichnend für Silacyclopropene. In die Interpretation der NMR-analytischen Daten fügt sich auch der elementaranalytische Befund ein. Die Röntgenstrukturanalyse brachte den endgültigen Beweis und zeigt einige interessante Kristall- und Strukturmerkmale auf.

Molekülstruktur von 2-[3,5-bis[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en-2-yl]phenyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en (90) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)



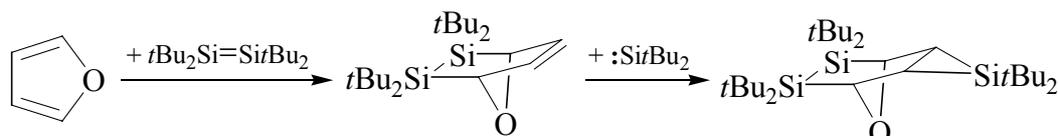
**Ausgewählte Bindungslängen [pm] sowie Bindungs- und Diederwinkel [°]
(Standardabweichungen):**

Si1–C8	182,4(4)	C8–Si1–C7	43,38(18)
Si1–C7	181,4(4)	Si2–C8–Si1	147,6(3)
Si2–C8	183,8(4)	Si2–C8–C7	144,0(4)
C8–C7	134,5(6)	C8–C7–C1	137,0(4)
C7–C1	147,2(5)	C7–C1–C2	121,9(3)
		C2–C1–C7–C8	-8,7(8)
		C6–C1–C7–Si1	5,2(10)

Der Translationsvektor \vec{c} der monoklin flächenzentrierten Elementarzelle beträgt etwa 5500 pm und ist für das vergleichsweise einfach gebaute Molekül erstaunlich groß. Korrespondierend mit den NMR-Daten werden die Substituenten am Aromaten durch eine senkrecht zum Benzolring verlaufende dreizählige Drehachse und Spiegelung an der Benzolebene ineinander überführt. Im Festkörper liegen demgegenüber die drei- und sechsgliedrigen Ringe nahezu in einer Ebene, aus der die Silacyclopropeneinheiten leicht propellerartig herausgedreht sind. Die exo- und endocyclischen Bindungslängen sowie die Bindungswinkel liegen für die Silacyclopropene im erwarteten Bereich.

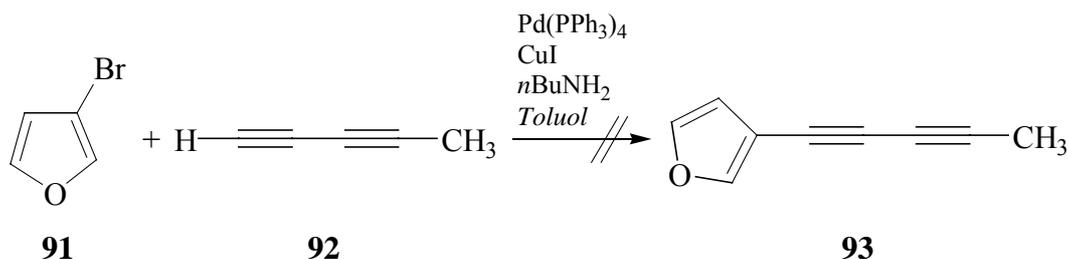
2.7 Bildung von 2-Methyl-1-(1,3-pentadiinyl)-4-(1-propinyl)benzol

Aus seinen Photolysen mit Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan hatte Kroke erfolgreich Furan als cyclische Dienkomponente in einer [4+2]-Cycloaddition vom Diels-Alder-Typ mit Tetra-*tert*-butyldisilen als Dienophil umsetzen können.⁵⁸ Dabei schloss sich nach der Bildung des [4+2]-Cycladdukts eine [2+1]-Addition eines Silylens an die neu gebildete Doppelbindung an.



In Verbindung mit den in dieser Arbeit diskutierten Silylen- und Disilenadditionen an konjugierte Diene schien dieser Weg für ein Diin mit wenigstens einem endständigen Furanylrest prädestiniert zu sein. Mit der Verbindung **93** lag ein unsymmetrisch substituiertes Diin vor, das über zwei reaktionsfähige Substituenten verfügt.

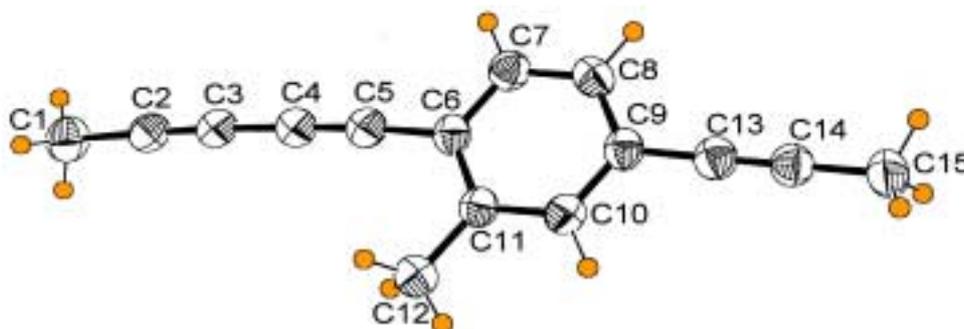
Der Versuch, das unsymmetrisch substituierte Diin **93** aus Bromfuran **91** und Penta-1,3-diin (**92**) entsprechend der Stevens-Castro-Sonogashira-Reaktion (s. Kap. 2.6) zu koppeln, lieferte nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ein einziges isolierbares Produkt.



Sehr bald wurde deutlich, dass zwar eine Reaktion eingetreten war, es sich aber bei dem Feststoff auf keinen Fall um die Zielverbindung **93** handeln konnte. Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich drei unabhängige Methylgruppen gleicher Intensität, die nur mit einer Mehrfachsubstitution am Furan zu erklären sind. Dieser Annahme widerspricht der elementaranalytische Befund, der eine Zusammensetzung aus drei Pentadiineinheiten nahe legt. In diese Interpretation fügt sich auch das CI-Massenspektrum ein. Der Molekülionenpeak bei m/z = 193 ist mit 19 % vertreten, neben den um ein Ammoniakmolekül schwereren Basispeak bei m/z = 210. Neben den Methylgruppen tauchen im ¹H-NMR-

Spektrum drei weitere Peaks auf, die sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung, ihrem Spinsystem und ihrem Integrationsverhältnis drei aromatischen Protonen zuordnen lassen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind ebenfalls deutlich die drei Methylgruppen zusammen mit sechs acetylenischen Signalen im Bereich von 65 bis 90 ppm und sechs aromatischen Kohlenstoffatomen bei Verschiebungen im Bereich von 120 bis 145 ppm nachzuweisen. Aus den relativen Signalintensitäten der tieffeldverschobenen Signalhäufung können die drei schlechter relaxierenden Peaks quaternären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, wohingegen die drei verbleibenden intensiven Signale tertiären Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Dieses Muster lässt sich auf einen Aromaten zurückführen, der an drei Positionen substituiert ist. Das IR-Spektrum stützt diese Annahme. Anhand der intensiven Valenzschwingungs-Absorptionen bei 1597 und 1535 cm^{-1} ist eindeutig ein Aromat zu erkennen. Trotz der Fülle der spektroskopischen und analytischen Daten verschaffte erst die Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall Klarheit über die Konstitution der Verbindung.

Molekülstruktur von 2-Methyl-1-(1,3-pentadiinyl)-4-(1-propinyl)benzol (94) im Kristall

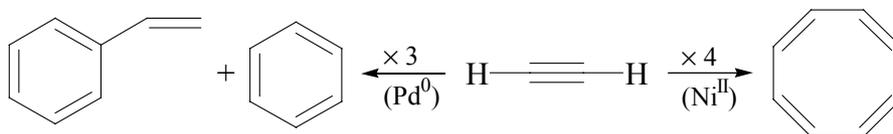


Der Molekülaufbau steht mit den vorherigen spektroskopischen Befunden im Einklang. Alle Strukturparameter wie Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich.

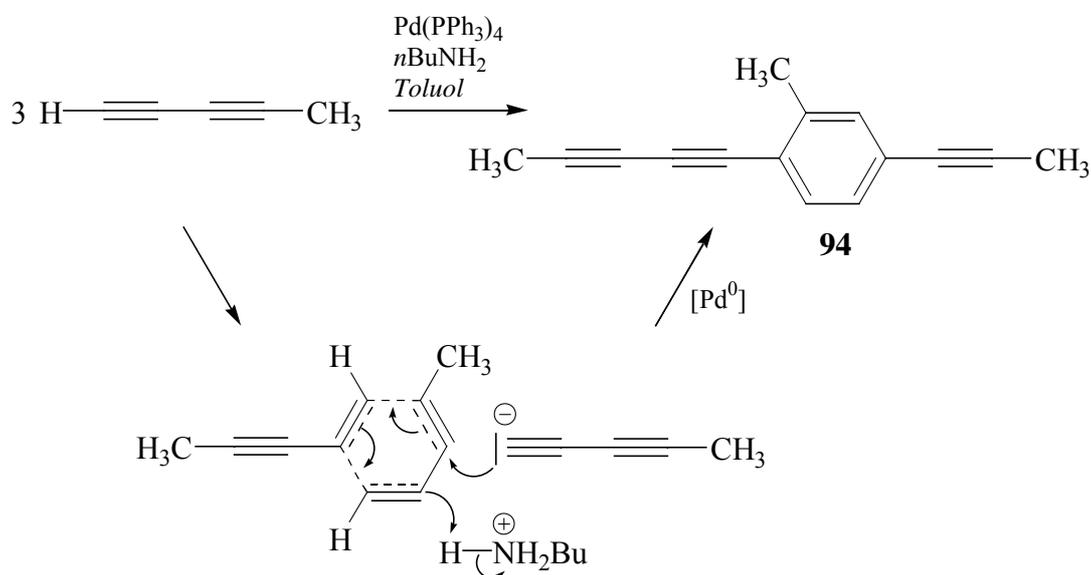
Ähnlich wie bei den Alkenen zeigt sich der ungesättigte Charakter der Alkine in zahlreichen glatt verlaufenden Additionsreaktionen.¹²⁶ Daneben kommt den als Reppe-Synthesen bekannten Umsetzungen des Acetylens große Bedeutung zu. Man unterscheidet vier von Reppe aufgefundene Hauptreaktionen der Acetylenchemie, und zwar die Ethinylierung, die Carbonylierung, die Vinylierung sowie die Cyclisierung. Die cyclisierende Polymerisation von Acetylen vollzieht sich unter dem Einfluß selektiv wirkender Katalysatoren und führt über einen bisher noch nicht vollständig geklärten Katalysemechanismus zu

¹²⁶ F. Bohlmann, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 82.

Cyclooligoolefinen. Besonders hervorzuheben sind die nickelkatalysierte Cyclotetramerisierung von Acetylen oder monosubstituierten Alkinen zu Cyclooctatetraen und die palladiumkatalysierte Cyclotrimerisierung, diese Cyclisierung liefert 88 % Benzol neben 12 % Styrol.¹²⁷

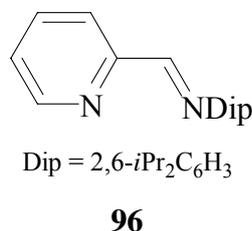
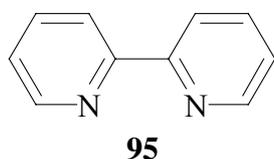


Dem hier vorliegenden Fall kann ein Mechanismus ähnlich der Cyclotrimerisierung zugrunde gelegt werden. Vermutlich treten zwei Pentadiene in dem unten angedeuteten cyclischen Übergangszustand in der Weise zusammen, dass sich eine acetylenische Einheit des ersten Diins und die beiden Dreifachbindungen des zweiten Moleküls gegenüberstehen. Die angedeutete formale [4+2]-Cycloaddition würde ein instabiles Kumulen generieren, das durch die simultane oder anschließend ablaufende Anlagerung des dritten Pentadiins stabilisiert wird. Bei diesem Schlüsselschritt kommt dem Amin als Säure-Base-Katalysator eine unterstützende Funktion zur C–H-Aktivierung zu.

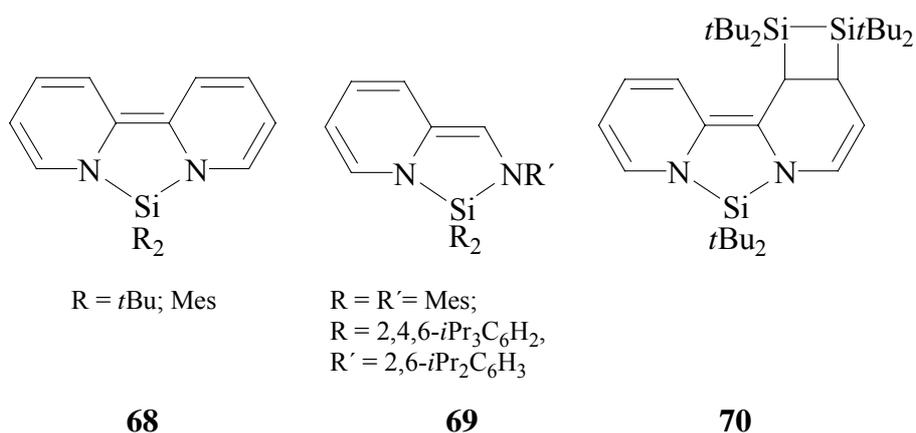


¹²⁷ W. Reppe et al., *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 717.

2.8 Silylen- und Disilenreaktionen mit einem Pyridin-2-carbaldimin



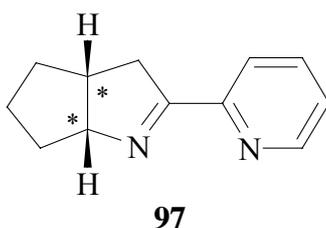
Das symmetrisch aufgebaute 2,2'-Bipyridyl **95** und dessen offenkettige, „halbgesättigte“ Modellverbindung, das Pyridin-2-carbaldimin **96**, verhalten sich in Anwesenheit von reaktiven Silylenen wie eine zweizählige Lewis-Base und reagieren zu [4+1]-Cycloadditionsverbindungen **68** oder **69**, in denen die beiden Stickstoffatome über eine Silyleneinheit verbrückt sind (s. Kap. 2.5).^{117,118} Die Heterocyclen verlieren dabei ihren aromatischen Charakter und werden in ein System von konjugierten Doppelbindungen umgewandelt. Der Verlust der Aromatizität sensibilisiert die Produkte **68** und **69** außerdem für den Angriff weiterer reaktiver Teilchen. Bei der Cophotolyse mit Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan beispielsweise, bei dessen Spaltung neben einem Silylen immer ein Disilen generiert wird, ergibt die Addition beider Photolyseprodukte die Verbindung **70**.¹²⁸



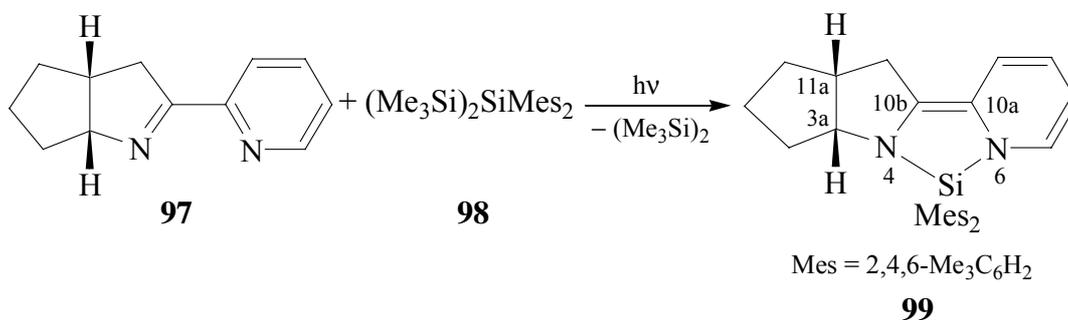
Mit dem chiralen Ketimin **97** stand ein weiteres Edukt dieser Verbindungsklasse zur Verfügung. Unter dem Einfluß der nichtplanaren bicyclischen Struktureinheit könnten die Substituenten am dreifach-koordinierten ungeladenen Stickstoffatom in eine pyramidale Position gedrängt und ein „Hindurchschwingen“ der Substituenten, d.h. eine schnelle

¹²⁸ a) M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem* **1988**, 354, C12-C16; b) M. Weidenbruch, A. Lesch, *J. Organomet. Chem* **1990**, 385, C47-C49.

Inversion der „Stickstoff-Pyramide“ verhindert werden. In diesem Fall kann das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom als vierter Substituent betrachtet werden, so dass in diesen Fällen ein asymmetrisches Stickstoffatom vorliegt. Obwohl die Konstitution des Adukts **70** sowohl spektroskopisch als auch analytisch gesichert werden konnte, ließen sich bislang noch keine geeigneten Einkristalle für eine vollständige Röntgenstrukturanalyse isolieren. Die veränderten Kristallisationseigenschaften der Modellverbindung **97** könnten dazu verhelfen, das Silylen- und Disilenaddukt vom Typ **70** in einkristalliner Form zu erhalten.



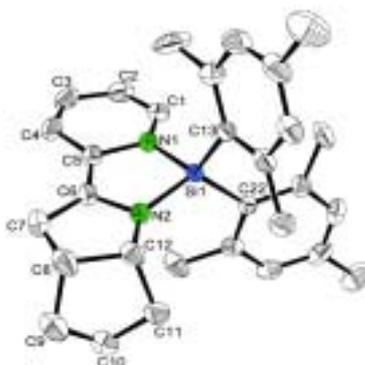
2.8.1 Photolyse von 2,2-Dimesityl-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan mit (all-*R*)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en



Um die zunächst unerwünschte Disilenaddition zu vermeiden, wurden zur Silylen-Erzeugung acyclische Trisilane genutzt und in Gegenwart von Imin **97** photolysiert. Unter diesen Bedingungen zerfällt das Trisilan **98** in chemisch inertes Hexamethyldisilan und Dimesitylsilylen, das bereitwillig mit **97** reagierte und eine tiefrote Lösung lieferte, aus der sich dunkelrote Kristalle in einer Ausbeute von 38 % kristallisieren ließen. Die Farbe sowie die extreme Luftempfindlichkeit dieser Kristalle wiesen darauf hin, dass der heteroaromatische Ring in **97** in ein System von konjugierten Doppelbindungen über die vermutete [4+1]-Cycloaddition mit dem Silylen umgewandelt worden war. Diese Vermutung wird durch die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten sowie durch das Massenspektrum und die Elementaranalyse bestätigt. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum neben den intensiveren Signalen der *ortho*- und *para*-ständigen Methylgruppen der Mesitylreste ein Kopplungsmuster fast

erster Ordnung für die Signale der Ringprotonen, deren Nachbarschaftsverhältnisse durch $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - sowie $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -COSY-Spektren wahrscheinlich gemacht wurden. Auf diese Weise konnten auch die Positionen der übrigen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome ermittelt werden, jedoch lassen sich die komplizierten Spinnmuster der übrigen Protonen aufgrund der starken Signalüberlagerungen nicht mehr nach den Regeln für Spektren erster Ordnung lösen und müssten durch Simulation analysiert werden. Zur vollständigen Konstitutionsermittlung wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Molekülstruktur von (all-*R*)-1,2,3,3a,11,11a-Hexahydro-5,5-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-cyclopenta[4',5']pyrrolo[1',2':3,4][1,3,2]diazasilolo[1,5-*a*]pyridin (99**) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)**



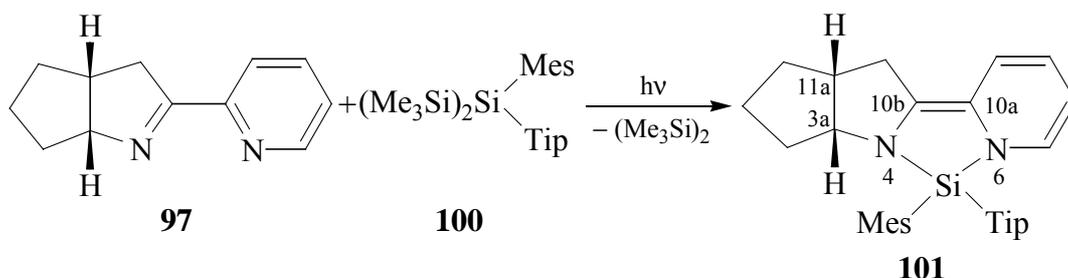
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

C1–C2	134,0(3)	N1–Si–N2	90,09(8)
C2–C3	145,1(4)	Si–N1–C5	110,90(14)
C3–C4	134,2(4)	N1–C5–C6	111,73(16)
C4–C5	144,0(3)	C5–C6–N2	114,89(19)
C5–C6	134,7(3)	C6–N2–Si	113,36(14)
C5–N1	144,5(2)		
C6–N2	140,6(3)		
N1–Si	175,59(16)		
N2–Si	174,04(17)		

Die Verbindung **99** kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die durchschnittlichen Werte für die konjugierten C–C-Einfach- und C=C-Doppelbindungslängen befinden sich im typischen Bereich für ein konjugiertes System. Die Substituenten sind nahezu planar an den

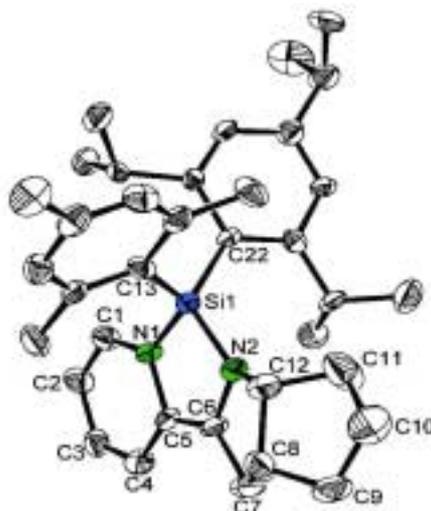
Stickstoffatomen angeordnet, so dass an beiden Heteroatomen keine neuen stereogenen Zentren erzeugt werden.

2.8.2 Photolyse von 2-Mesityl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan mit (all-*R*)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en



Um ein neues stereogenes Zentrum am Siliciumatom zu erzeugen, wurde als nächstes das 2-Mesityl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan **100** in Gegenwart von **97** photolysiert. Dieses Trisilan erzeugt bei Bestrahlung ein heteroleptisches Mesityl-(2,4,6-triisopropylphenyl)silylen. Wiederum wurden dunkelrote, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle aus der eingengten Reaktionslösung kristallisiert. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischen Daten und ein Spektrenvergleich mit der Verbindung **99** lassen erkennen, dass auch in diesem Fall eine [4+1]-Cycloaddition stattgefunden hatte, jedoch ist für jedes betreffende Atom einen doppelter Satz von Signallinien zu sehen. Demnach setzen sich die Kristalle aus einem 1:1-Gemisch der Diastereomere im Hinblick auf das stereogene Zentrum am Siliciumatom zusammen. Gesichert wurde dieser Befund durch die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse.

Molekülstruktur von (3*aR*,11*aR*,*RS*_{Si})-1,2,3,3*a*,11,11*a*-Hexahydro-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-5-(2,4,6-triisopropylphenyl)cyclopenta[4',5']pyrrolo[1',2':3,4]-[1,3,2]diazasilolo[1,5-*a*]pyridin (101**) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)**

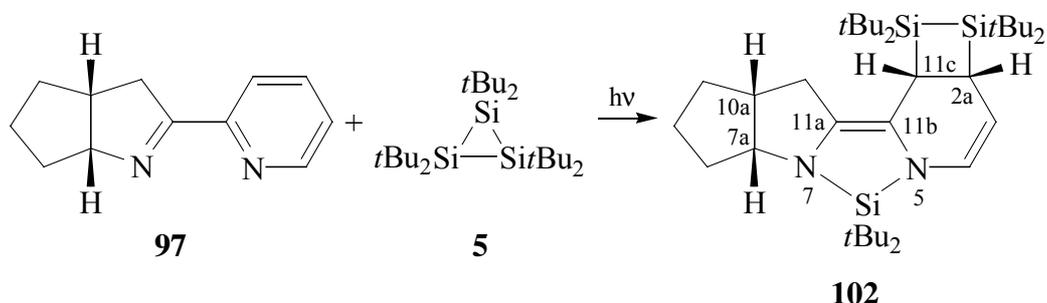


Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

C1–C2	136,6(9)	N1–Si–N2	89,8(3)
C2–C3	143,0(11)	Si–N1–C5	112,6(4)
C3–C4	135,8(10)	N1–C5–C6	109,9(6)
C4–C5	144,0(9)	C5–C6–N2	116,3(6)
C5–C6	133,7(9)	C6–N2–Si	111,3(4)
C5–N1	145,5(9)		
C6–N2	141,2(8)		
N1–Si	174,7(5)		
N2–Si	173,6(6)		

Die Verbindung **101** kristallisiert in der Raumgruppe *P1* mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die Bindungslängen und -winkel stimmen mit dem mesitylsubstituierten Analogon überein. Die Winkelsumme an N2 beträgt 353° und zeigt nur minimale Pyramidalisierung. Obwohl das Stickstoffatom in ein teilweise starres Molekülgerüst integriert ist, kann aufgrund der kleinen Inversionsbarrieren nicht davon ausgegangen werden, dass an dieser Position ein neues stereogenes Zentrum erzeugt worden ist.

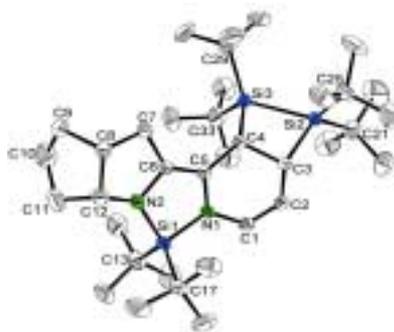
2.8.3 Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan mit (all-*R*)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en



Disilene, insbesondere Tetra-*tert*-butyldisilen, reagieren nur in Einzelfällen mit Alkenen unter Bildung von [2+2]-Cycloadditionsprodukten.¹²⁹ 2,2'-Bipyridyl hat sich dagegen als probater Reaktionspartner für diesen Reaktionstyp erwiesen (s.o.).¹¹¹ Die auffällige Empfindlichkeit der Moleküle **99** und **101** gegenüber Luft und Feuchtigkeit gab zudem Anlass zu der Vermutung, dass das ausgedehnte System konjugierter Doppelbindungen für die erhöhte Reaktivität der Verbindungen verantwortlich gemacht werden kann. Somit kann als gesichert gelten, dass ein Disilenmolekül erst im zweiten Schritt nach der erfolgreichen [4+1]-Cycloaddition des Silylens an das Carbaldimin an die aktivierte Doppelbindung addiert. Um diese Hypothese zu überprüfen wurde das Cyclotrisilan **5** mit Edukt **97** umgesetzt. Durch Kristallisation der eingedampften Lösung konnten aus der Mutterlauge farblose Kristalle in respektabler Ausbeute abgetrennt werden. Die analytischen und spektroskopischen Daten stimmen auch in diesem Fall mit der erwarteten Zielverbindung **102** überein. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt einige interessante Strukturmerkmale.

¹²⁹ R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 231.

Molekülstruktur von (11*c*S,2*a*R,7*a*R,10*a*R)-1,1,2,2,6,6-Hexa-*tert*-butyl-1,2,2*a*,7*a*,8,9,10,10*a*,11,11*c*-decahydrocyclopenta[4',5']pyrrolo[1',2':3,4][1,3,2]-diazasilolo[1,5-*a*][1,2]disilolo[3,4-*c*]pyridin (102) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)



Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (Standardabweichungen):

C1–C2	132,7(3)	N1–Si1–N2	91,59(8)
C2–C3	150,1(3)	Si1–N1–C5	110,10(13)
C3–C4	158,6(3)	N1–C5–C6	112,10(17)
C4–C5	149,7(3)	C5–C6–N2	116,52(19)
C5–C6	134,1(3)	C6–N2–Si1	108,83(13)
C5–N1	143,6(2)	C3–Si2–Si3	77,78(7)
C6–N2	142,6(2)	Si2–Si3–C4	74,74(7)
N1–Si1	176,61(16)	Si3–C4–C3	101,94(12)
N2–Si1	174,74(19)	C4–C3–Si2	98,37(13)
C3–Si2	193,6(2)		
C4–Si3	195,1(2)		
Si2–Si3	241,45(9)		

Die Cycloaddition des Disilens ist sowohl ein regio- als auch ein diastereoselektiver Prozess. Die Bindungen im Disilacyclobutanring sind aufgrund der Ringspannung und durch den Einfluss der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen gedehnt. Mit Winkelsummen von etwa 355° zeigen beide Stickstoffatome geringe Pyramidalisierung, die, aus den gleichen Gründen wie in Kapitel 2.8.2 besprochen, wohl nur eine geringe stereochemische Relevanz besitzen dürften. Auffällig sind dagegen die spezifischen Drehwerte ($[\alpha]_D^{20}$) der Verbindungen **99**, **101** und **102**, die etwa –477, –638 bzw. –328 betragen und damit deutlich von dem Wert der Ausgangsverbindung **97** mit 51 abweichen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Arbeitstechnik

Allgemeines

Alle im Folgenden aufgeführten Reaktionen wurden, soweit erforderlich, per Schlenktechnik in ausgeheizten Glasapparaturen unter Argon-Inertgasatmosphäre und mit getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Lösungsmittel

n-Hexan, *n*-Pentan, Toluol und Methylcyclopentan wurden über einer Natrium/Kalium-Legierung getrocknet und vor Gebrauch unter Stickstoffatmosphäre frisch destilliert.

Dimethoxyethan, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Natrium/Kalium-Legierung mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und unter Stickstoffatmosphäre destilliert.

Aceton wurde über Phosphor(V)-oxid getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert.

Triethylamin, *i*-Propylamin, Diethylamin, Tetramethylethyldiamin und Pyridin wurden mit Kaliumhydroxid versetzt, drei Tage unter Rückfluss erhitzt und im Argongegenstrom destilliert. Methanol wurde mit Magnesium getrocknet und anschließend über Molekularsieb 3 Å destilliert.

Perdeuteriertes Benzol und [D₈]Toluol wurden mit Kalium versetzt, unter Rückfluss erhitzt und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb 3 Å destilliert.

Photolysen

Die photochemischen Reaktionen wurden in einem 100 ml Photolysereaktor aus Borosilikatglas mit einem Tauchrohr aus Quarzglas durchgeführt. Als Lichtquelle stand eine Quecksilber-Hochdrucktauchlampe vom Typ „TQ 150“ (150 Watt) der Firma Heraeus GmbH, Hanau, zur Verfügung, deren Emissionsspektrum in einem Wellenlängenbereich zwischen 250 und 600 nm liegt. Soweit nicht anders beschrieben wurde die Lichtquelle während der Belichtungsdauer mit Wasser gekühlt und die Reaktionslösung mit einem Magnetrührer durchmischt. Als Lösungsmittel wurde ausnahmslos *n*-Hexan verwendet.

Dünnschicht- und Säulenchromatographie

Der Reaktionsverlauf wurde zum Teil dünnschichtchromatographisch verfolgt. Dafür wurde DC-Alufolie beschichtet mit „Kieselgel 60 F₂₅₄“ der Schichtdicke 0,2 mm der Firma Merck, Darmstadt, eingesetzt; als Laufmittel diente *n*-Hexan.

Für die säulenchromatographischen Trennungen wurde „Kieselgel 60“ der Firma Merck mit *n*-Hexan als Laufmittel benutzt.

3.2 Spektroskopie und Analysenmethoden

Schmelzpunktbestimmung

Für die Ermittlung der Schmelzpunkte wurde das Gerät „MelTemp“ der Firma Laboratory Devices, Cambridge (USA), verwendet. Die Bestimmung erfolgte in abgeschmolzenen Glaskapillaren.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Elektronenanregungsspektren wurden mit dem Spektrometer „ComSpec2HD“ aufgenommen. Die Messungen erfolgten über eine Faseroptik-Sonde.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von den Analytischen Laboratorien, D-51789 Lindlar, durchgeführt.

Infrarotspektroskopie

Für die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren stand das FT-IR-Gerät „Vector 22“ der Firma Bruker zur Verfügung; die Substanzen wurden als KBr-Presslinge vermessen. Zur Charakterisierung der Bandenintensitäten dienen die üblichen Abkürzungen:

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

Massenspektrometrie

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden mit den Geräten MAT 212 und MAT 95 der Firma Finnigan vorgenommen. Die Auswertung erfolgte mit dem Datensystem DEC PDP/11 der Firma Varian. Als Trägergas wurde Isobutan verwendet.

Kernresonanzspektroskopie

Zur Messung der ^1H -NMR- und der ^{13}C -NMR-Spektren wurden die Geräte „AM 300“ und „ARX 500“ der Firma Bruker verwendet. Die Messfrequenzen betragen für die ^1H -NMR-Spektren 300,133 bzw. 500,129 MHz, für die ^{13}C -NMR-Spektren 75,47 bzw. 125,77 MHz. Alle ^{13}C -Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt gemessen.

Die ^{29}Si -NMR-Spektren wurden von Herrn Prof. Dr. Marsmann in Paderborn auf dem Gerät „AMX 300“ der Firma Bruker angefertigt, die Senderfrequenz betrug 59,62 MHz. Als Lösungsmittel wurden Perdeuterobenzol und $[\text{D}_8]$ Toluol verwendet. Als interner Standard diente Tetramethylsilan. Die Auswertung erfolgte unter Angabe folgender Abkürzungen:

s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multipllett; C_p = primäres Kohlenstoffatom, C_s = sekundäres Kohlenstoffatom, C_t = tertiäres Kohlenstoffatom, C_q = quaternäres Kohlenstoffatom.

Röntgenstrukturanalysen

Für die Messungen wurde ein STOE-IPDS-Flächenzähler mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahler und Graphitmonochromator verwendet. Die Messung des 2-[3,5-Bis[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en-2-yl]phenyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-ens (s. Kap. 3.4.29) wurde mit einem Bruker-AXS-CCD-Flächenzähler mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahler und Graphitmonochromator durchgeführt. Geeignete Einkristalle wurden in einem inertem Öl (Perfluoralkylether der Firma ABCR, Karlsruhe) selektiert, in Glaskapillaren abgeschmolzen und bei 193 K vermessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXL-97¹³⁰ verfeinert. Die Ortep-Zeichnungen wurden mit dem Programm Ortep-III angefertigt.¹³¹

¹³⁰ G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen: Göttingen, Germany, **1997**.

¹³¹ L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.

3.3 Ausgangsverbindungen

1,2-Dibrombenzol

1,2-Dibrombenzol wurde von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen.

1,2-Dibrompropan

Es wurde 1,2-Dibrompropan der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, eingesetzt.

1,2-Diiodbenzol

Diese Substanz ist bei der Firma Lancaster, Morecambe, England, erhältlich.

1,3,5-Tribrombenzol

Diese Verbindung wurde von der Firma Acros, Geel, Belgien, bezogen.

1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-dien

Diese Verbindung ist bei der Firma ABCR, Karlsruhe, erhältlich. Vor Gebrauch wurde der Feststoff durch Sublimation gereinigt.

1,4-Dichlorbut-2-in

Diese Verbindung wurde von den Firmen Aldrich-Chemie und Lancaster bezogen.

1-Ethynylcyclohexen

Es wurde 1-Ethynylcyclohexen der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, verwendet.

Hexa-2,4-dien-1,6-diol

Dieses Diin wurde von den Firmen Fluka und Lancaster bezogen.

2-Ethynylpyridin

Das Alkin wurde von der Firma Lancaster, Morecambe, England, bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3,3-Dimethylbut-1-in

Diese Substanz ist bei der Firma Lancaster, Morecambe, England, erhältlich.

Chlortrimethylsilan

Das Silan wurde von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen.

***cis*-1,2-Dichlorethylen**

Dieses Edukt wurde von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen.

Dimethylacetylendicarboxylat

Dieser Diester wurde von der Firma Lancaster, Morecambe, England, bezogen.

Mesitylbromid

Mesitylbromid wurde von der Firma Fluka, Deisenhofen, bezogen. Der Einsatz erfolgte ohne weitere Reinigung.

Methylithium·Lithiumbromid-Komplexlösung

Die 1,5 M Lösung in Diethylether wurde von der Firma Aldrich-Chemie, Steinheim, bezogen.

***n*-Butyllithium**

Die 1,6 M Lösung in *n*-Hexan wurde von der Firma Chemetall GmbH, Frankfurt/Main bezogen.

***tert*-Butyllithium**

Die 15 %ige Lösung in *n*-Pentan wurde von der Firma Chemetall GmbH, Frankfurt/Main bezogen.

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)

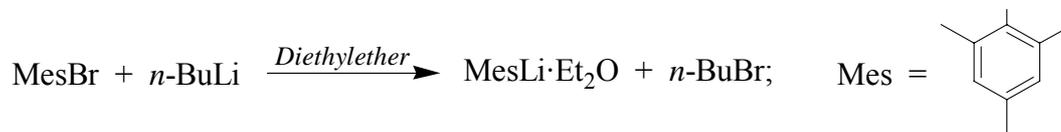
Diese Verbindung ist bei dem Unternehmen ABCR, Karlsruhe, erhältlich.

***trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II)**

Diese Verbindung ist bei dem Unternehmen ABCR, Karlsruhe, erhältlich.

3.3.1 Synthese von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)trisilan^{132,8}

2,4,6-Trimethylphenyllithium·Diethylether



Eine Lösung von 52,8 g (265,2 mmol) Brommesitylen in 250 ml Diethylether wurde in einem 1 l Dreihalsrundkolben vorgelegt und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 250 ml einer 1,6 molaren (400 mmol) *n*-Butyllithiumlösung versetzt. Aus der zunächst klaren Lösung entstand bereits nach kurzer Zeit farbloses Mesityllithium. Nach beendeter Zugabe wurde über Nacht weitergerührt und die Suspension durch Filtration aufgetrennt. Um die löslichen Begleitprodukte zu extrahieren, wurde der Filterkuchen in 200 ml *n*-Hexan aufgenommen, abfiltriert und im Vakuum getrocknet; Ausbeute: 85 %.

Dichlorbis(2,4,6-trimethylphenyl)silan



Zu einer Suspension von 37,6 g (187,8 mmol) 2,4,6-Trimethylphenyllithium·Diethylether und 100 ml Toluol wurde bei 0 °C eine Lösung von 15,1 g (88,9 mmol) Tetrachlorsilan in 20 ml Toluol über einen Zeitraum von 45 min getropft. Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 18 h unter Rückfluss erhitzt.

Zur Aufarbeitung wurde unlösliches Lithiumchlorid abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert und die Lösungsmittel aus den vereinigten Filtraten im Vakuum abdestilliert. Das flüchtige Nebenprodukt Trichlormesitylsilan wurde aus dem hellgelben Rückstand im Hochvakuum bei ~80 °C abgetrennt. Durch Umkristallisation aus 90 ml *n*-Hexan konnte das farblose Produkt in einer Ausbeute von 20,83 g (70 %) isoliert werden.

Ep.: 118 °C

¹³² S. S. Ziegler, I. M. Johnson, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 187.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

1,98 (s, 6H, *p*-Me)

2,45 (s, 12H, *o*-Me)

6,58 (s, 4H, Aryl-H)

1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)trisilan¹³³



Zu einer Suspension von 1,72 g (247,8 mmol) Lithium in 100 ml THF wurden unter Eiskühlung nacheinander 13,42 g (123,5 mmol) Chlortrimethylsilan zügig und eine Lösung von 20,83 g (29,64 mmol) Dichlordimesitylsilan in 100 ml THF tropfenweise gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam aufgetaut und über Nacht weitergerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel durch *n*-Hexan ersetzt und überschüssiges Lithium sowie ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert. Abschließende Kristallisation aus *n*-Hexan ergab 22,94 g (90 %) farbloses Trisilan.

Fp.: 168-170 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

0,24 (s, 18H, *t*Bu)

2,11 (s, 6H, *p*-Me)

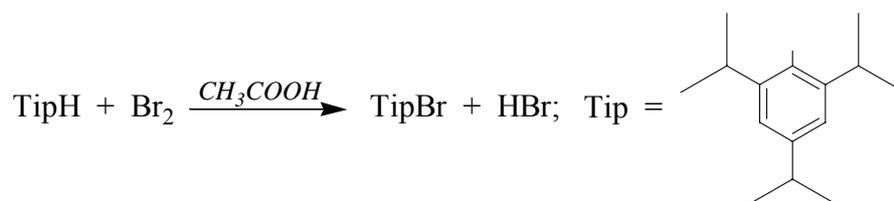
2,27 (s, breites Signal, 12H, *o*-Me)

6,58 (s, 4H, Aryl-H)

¹³³ R. P. Tan, G. R. Gillette, H. B. Yokelson, R. West, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 19.

3.3.2 Synthese von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-2-(2,4,6-trimethylphenyl)trisilan

1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol¹³⁴



Zu einer abgedunkelten Lösung von 100 g (489,4 mmol) 1,3,5-Triisopropylbenzol in 500 ml Eisessig wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 79,1 g (495 mmol) Brom in 150 ml Eisessig langsam über 12 h getropft. Der Ansatz wurde weitere zwei Tage im Dunkeln gerührt und anschließend wurden 500 ml Eiswasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand fraktionierend im Vakuum destilliert. Das Produkt destillierte bei 80-90 °C/0,05 mbar als farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 105,34 g (76 %).

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

1,17 (d, 6H, ³J = 6,6 Hz, *p*-iPr)

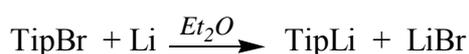
1,20 (d, 12H, ³J = 6,6 Hz, *o*-iPr)

2,72 (sept, 1H, *p*-iPr)

3,61 (sept, 2H, *o*-iPr)

7,01 (s, 2H, Aryl-H)

2,4,6-Triisopropylphenyllithium



Unter Eiskühlung wurde eine Lösung von 10,5 g (37,1 mmol) 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol in 30 ml Diethylether zu 1,1 g (158,5 mmol) kleingeschnittenem Lithium in 50 ml Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 15 h gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und das Lösungsmittel gegen 50 ml Toluol ausgetauscht.

¹³⁴ G. M. Whitesides, M. Eisenhut, W. M. Bünting, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5398.

Trichlor(2,4,6-trimethylphenyl)silan

9,50 g (47,4 mmol) 2,4,6-Trimethylphenyllithium·Diethylether (s. 3.2.1) wurden in 100 ml Toluol suspendiert. Unter Eiskühlung wurde langsam eine Lösung von 8,06 g (47,4 mmol) Tetrachlorsilan in 20 ml Toluol hinzugegeben. Dann wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt.

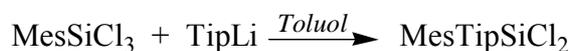
Unlösliches Lithiumchlorid wurde abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert und die Lösungsmittel der vereinigten Filtrate im Vakuum abdestilliert. Das farblose Trichlormesitylsilan ließ sich aus dem hellgelben Rückstand im Hochvakuum bei etwa 100 °C abdestillieren; Ausbeute: 9,26 g (77 %).

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

1,90 (s, 3H, *p*-Me)

2,46 (s, 6H, *o*-Me)

6,50 (s, 2H, Aryl-H)

Dichlor(2,4,6-triisopropylphenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)silan¹³⁵

Unter Eiskühlung wurde eine Lösung von 9,2 g (36,3 mmol) Trichlor(2,4,6-trimethylphenyl)silan in 100 ml Toluol zu einer Suspension von 2,4,6-Triisopropylphenyllithium in Toluol (s.o.) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weitergerührt. Das Lithiumchlorid wurde abfiltriert und der Filterkuchen mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden eingeeengt und flüchtige Nebenprodukte im Hochvakuum bei etwa 90 °C abdestilliert. Anschließende Kristallisation aus *n*-Hexan ergab das farblose Silan in einer Ausbeute von 12,93 g (80 %).

Fp.: 75-77°C

¹³⁵ C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1987**, *6*, 1156.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ [ppm]:

1,08 (d, 12H, *o*-iPr, 3J 7)

1,24 (d, 6H, *p*-iPr, 3J 7)

2,25 (s, 3H, *p*-Me)

2,41 (s, 6H, *o*-Me)

2,88 (sept, 1H, *p*-iPr, 3J 7)

3,66 (sept, 2H, *o*-iPr, 3J 7)

6,81 (s, 2H, Mes-H)

7,01 (s, 2H, Tip-H)

1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)trisilan¹³⁶



Zu einer Suspension von 2,8 g (403,4 mmol) kleingeschnittenem Lithium in 100 ml THF wurden bei 0 °C 25,0 g (230,1 mmol) Chlortrimethylsilan zügig getropft und das Gemisch anschließend mit einer Lösung von 12,9 g (29,0 mmol) Dichlor(2,4,6-triisopropylphenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)silan in 50 ml THF tropfenweise versetzt. Der Reaktionsansatz wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 18 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch *n*-Pentan ersetzt und die unlöslichen Komponenten abfiltriert. Anschließende Kristallisation aus *n*-Pentan ergab das farblose Trisilan in einer Ausbeute von 10,86 g (72 %).

Fp.: 128-129 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz), δ [ppm]:

0,28 (s, 18H, SiMe₃)

0,90 (d, breites Signal, 6H, *o*-iPr)

1,20 (d, 6H, *p*-iPr)

1,42 (d, 6H, *o*-iPr)

2,07 (s, 3H, *p*-Me)

2,58 (s, breites Signal, 3H, *o*-Me)

2,77 (sept, 1H, *p*-iPr)

3,16 (sept, 1H, *o*-iPr)

¹³⁶ R. S. Archibald, Y. van den Winkel, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 67.

3,49 (sept, 1H, *o*-iPr)

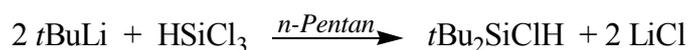
6,71 (s, breites Signal, 2H, Tip-H)

7,03 (s, 1H, Mes-H)

7,15 (s, 1H, Mes-H)

3.3.3 Synthese von 1,1-Di-*tert*-butyl-*trans*-2,3-dimethylsiliran¹³⁷

Di-*tert*-butylchlorsilan¹³⁸



1,0 l einer 15 %igen *tert*-Butyllithiumlösung (1,6 mol) wurde in einem 2 l Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter vorgelegt und langsam mit 108,36 g (0,8 mol) Trichlorsilan versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde über Nacht weitergerührt und danach unlösliches Lithiumchlorid abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und die vereinigten Lösungsmittel wurden im Vakuum abdestilliert. Durch fraktionierende Destillation wurden 77 g (54 %) Di-*tert*-butylchlorsilan erhalten.

Kp.: 168 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ [ppm]:

1,08 (s, 18H, *t*Bu)

4,23 (s, 1H, SiH)

Di-*tert*-butylsilan¹³⁹



Eine siedende Suspension von 3,68 g (97,0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ml Diethylether wurde tropfenweise mit 44,47 g (248,74 mmol) Di-*tert*-butylchlorsilan versetzt und anschließend weitere zwei Tage unter Rückfluss erhitzt.

Die Salze sowie nicht umgesetztes Lithiumaluminiumhydrid wurden abfiltriert, der Ether im Vakuum abgezogen und das farblose Di-*tert*-butylchlorsilan aus dem Rückstand durch fraktionierende Destillation abgetrennt; Ausbeute: 27,5 g (77 %).

¹³⁷ W. A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol 2, N. Auner und U. Klingebiel (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, 209.

¹³⁸ M. Weidenbruch, W. Peter, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 670; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 642.

¹³⁹ M. Weidenbruch, A. Schäfer, R. Rankers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 195, 171.

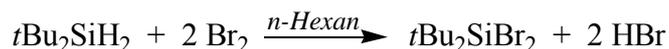
Kp.: 129 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ [ppm]:

1,03 (s, 18H, *t*Bu)

3,65 (s, 2H, SiH)

Dibromdi-*tert*-butylsilan



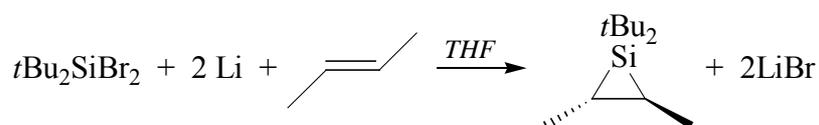
In einem abgedunkelten 1 l Dreihalsrundkolben wurden zu einer Lösung von 24,6 g (170,4 mmol) Di-*tert*-butylsilan in 300 ml *n*-Hexan bei –30 °C unter guter Durchmischung 62,2 g (389,2 mmol) Brom langsam getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die rotbraune Lösung weitere zwei Stunden bei gleicher Temperatur gerührt, danach auf Raumtemperatur erwärmt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgetrennt. Sublimation des Rückstands bei 50 °C/0,01 mbar lieferte das Produkt als farblosen, wachsartigen Feststoff in einer Ausbeute von 45,86 g (89 %).

Fp.: 68 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz), δ [ppm]:

1,06 (s, 18H, *t*Bu)

1,1-Di-*tert*-butyl-*trans*-2,3-dimethylsiliran²⁷



In einem 100 ml Dreihalsrundkolben wurden 1,95 g (280,9 mmol) kleingeschnittenes Lithium in 40 ml THF vorgelegt und bei –78 °C 33,3 g (593,5 mmol) *trans*-But-2-en aufkondensiert. Anschließend wurde eine Lösung von 22 g (72,8 mmol) Dibromdi-*tert*-butylsilan in 20 ml THF hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 4,5 h im Ultraschallbad bei 0 °C aktiviert. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel gegen 100 ml *n*-Hexan getauscht, überschüssiges Lithium sowie unlösliches Lithiumbromid abfiltriert und eingeeengt. Durch fraktionierende Vakuumdestillation konnte das Produkt als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 6,17 g (43 %) isoliert werden.

Kp.: 46 °C/1,6 mbar

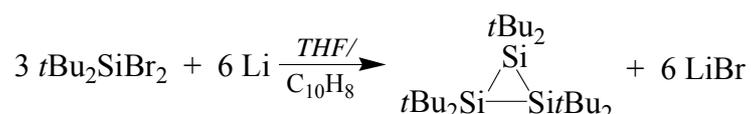
¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

0,63 (m, 2H, CH)

1,08 (s, 18H, *t*Bu)

1,46 (m, 6H, Me)

3.3.4 Synthese von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan^{23,140}



Zu einer Suspension von 1,14 g (165,50 mmol) Lithiumspänen in 150 ml THF wurden unter Eiskühlung zunächst 2,12 g (ca. 20 mol-%) Naphthalin und anschließend 25 g (82,75 mmol) Dibromdi-*tert*-butylsilan (s. Kap. 3.3.3) hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und weitergerührt. Das THF wurde gegen *n*-Pentan ersetzt und unlösliches Lithiumbromid abfiltriert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels wurde Naphthalin zwei Stunden im Hochvakuum bei ca. 80 °C absublimiert. Der Rückstand wurde nochmals in 200 ml *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und auf 80 ml eingengt. Aus der hellgelben Lösung konnten nach wiederholter Kristallisation bei –25 °C insgesamt 7,6 g (65 %) Cyclotrisilan isoliert werden.

Fp.: 182 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

1,41 (s, 54H, *t*Bu)

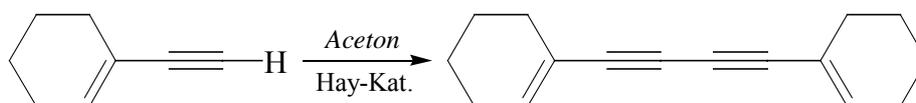
¹⁴⁰ W. A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol 2, N. Auner und U. Klingebiel (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996, 210.

3.4 Durchführung der Versuche

3.4.1 Hay-Katalysator¹⁴¹

Unter Luftausschluß wurde 1,0 g (15,7 mmol) Kupfer(I)-chlorid zu einer Lösung aus 2,3 ml (15,7 mmol) TMEDA in 20 ml Aceton gegeben und das Gemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde abfiltriert und unter Inertgas aufbewahrt.

3.4.2 Synthese von 1-[4-(1-Cyclohexen-1-yl)buta-1,3-diinyl]-1-cyclohexen



In 100 ml Aceton wurden zunächst 5 g (47 mmol) 1-Ethynyl-1-cyclohexen gelöst, die Lösung dann mit 5 ml Hay-Katalysator versetzt und unter guter Durchmischung 1 h lang Sauerstoff eingeleitet. Nach Reaktionsende wurde der Ansatz mit 100 ml 2 M Salzsäurelösung versetzt und mehrmals mit 100-ml-Portionen Diethylether extrahiert. Die Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether am Rotationsverdampfer abgetrennt und das Produkt durch Sublimation gereinigt; Ausbeute: 3,42 g (69 %).

Ep.: 58 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz), δ [ppm]:

1,19 (m, 2H, CH₂)

1,25 (m, 2H, CH₂)

1,69 (m, 2H, CH₂)

2,00 (m, 2H, CH₂)

6,12 (m, 1H, CH)

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

21,44; 22,26; 25,89; 28,98 (C_s, CH₂)

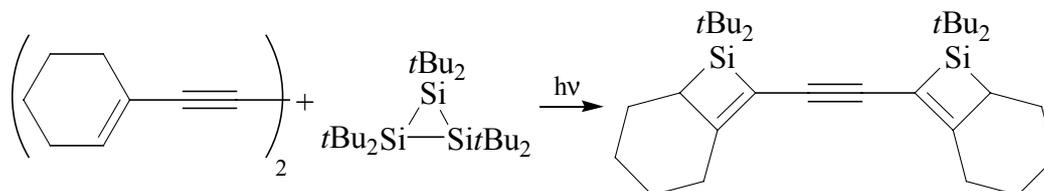
73,06; 83,28 (C_q, C≡C)

120,54 (C_q)

137,98 (C_t, CH)

¹⁴¹ R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4601.

3.4.3 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von 1-[4-(1-Cyclohexen-1-yl)-1,3-butadiinyl]-1-cyclohexen



Eine Lösung von 0,55 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (1,3 mmol) und 0,14 g 1,7-Octadien-3,5-diin (0,67 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde 4 h bei Raumtemperatur photolysiert. Das Lösungsmittel wurde nach Reaktionsende im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen. Durch Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten nach mehreren Tagen 0,24 g (73 %) farblose Kristalle isoliert werden.

8-[[7,7-Bis(1,1-dimethylethyl)-7-silabicyclo[4.2.0]oct-8-en-8-yl]ethinyl]-7,7-bis(1,1-dimethylethyl)-7-silabicyclo[4.2.0]oct-8-en

Fp.: 174-176 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz), δ [ppm]:

1,15 (s, 18H, *t*Bu)

1,21 (s, 18H, *t*Bu)

1,17-1,35 (m, 4H, CH_2)

1,57-1,63 (m, 4H, CH_2)

1,65-1,73 (m, 4H, CH_2)

1,80 (m, 2H, CH_2)

1,91 (m, 2H, CH_2)

2,94 (dd, 2H, 6-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:

20,78; 21,17 (C_q , *t*Bu)

26,90; 27,26; 29,00 (C_s , CH_2)

28,25; 29,40 (C_p , *t*Bu)

31,27; 31,31 (C_t , 6-C)

91,59 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)

120,08 (C_q , 8-C)

168,88 (C_q , 1-C)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

19,39

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

494 $[\text{M-H}]^+$ (100)

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

1602 (m, C=C)

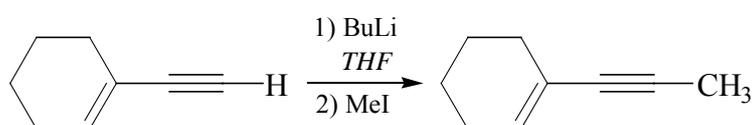
Elementaranalyse:

berechnet ($\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{Si}_2$) C: 77,66 % H: 11,00 %

gefunden C: 77,47 % H: 11,17 %

3.4.4 Synthese von (6-Cyclohexylidenhexa-2,4-diinyliden)cyclohexan

1-(1-Propinyl)cyclohex-1-en¹⁴²



Zu der auf -40 bis -50 °C gekühlten Lösung von 5 g (47 mmol) 1-Ethynylcyclohex-1-en in 200 ml THF wurden zunächst 30 ml (48 mmol) *n*-Butyllithiumlösung und anschließend 6,84 g (3 ml; 48,2 mmol) Iodmethan langsam getropft. Der Reaktionsansatz wurde eine Stunde lang gerührt und dann in 200 ml einer verdünnten Ammoniumchloridlösung überführt. Nach mehrmaliger Extraktion mit *n*-Pentan wurden die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das Produkt schließlich über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert; Ausbeute: 5,2 g (90 %).

Kp.: ~ 50 °C/15 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

1,28-1,45 (m, 4H, CH_2)

1,64 (s, 3H, CH_3)

1,84 (m, 2H, CH_2)

2,14 (m, 2H, CH_2)

6,08 (breites Signal, 2H, CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

3,19 (C_p , Me)

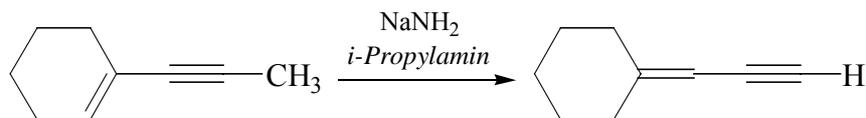
21,93; 22,71; 25,71; 30,00 (C_s , CH_2)

82,23; 82,83 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)

121,91 (C_q)

132,74 (C_t , CH)

¹⁴² L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 42.

2-Propinyldicyclohexan¹⁴³

Abweichend von der Literaturvorschrift wurden 150 ml *iso*-Propylamin mit 2,34 g (60,0 mmol) Natriumamid versetzt und unter guter Durchmischung wurden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5,2 g (43,3 mmol) 1-(1-Propynyl)cyclohex-1-en hinzugesetzt. Nach zwei Stunden wurden 100 ml eines hochsiedenden Petrolethers zugefügt und das Amin bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum abgetrennt. Der Rückstand wurde mit 100 ml Diethylether versetzt und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Eisbad) wurden vorsichtig 150 ml einer verdünnten Ammoniumchloridlösung hinzugesetzt. Nachdem sich der gesamte Feststoff gelöst hatte, wurden die Phasen getrennt und die wässrige Schicht mehrmals mit *n*-Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Bestandteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeengt und das Produkt durch Destillation gereinigt; Ausbeute: 4,11 g (79 %).

Kp.: $\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ mbar}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

1,26 (m, 4H, CH_2)

1,38 (m, 2H, CH_2)

1,84 (m, 2H, CH_2)

2,40 (m, 2H, CH_2)

2,75 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$)

5,19 (s, 1H, CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

26,33; 27,60; 28,32; 31,74; 35,88 (C_s , CH_2)

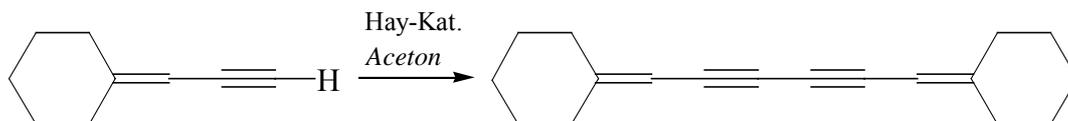
79,67 (C_t , $\text{C}\equiv\text{CH}$)

81,60 (C_q , $\text{C}\equiv\text{CH}$)

101,61 (C_t , $\text{C}=\text{CH}$)

157,23 (C_q , $\text{C}=\text{CH}$)

¹⁴³ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 239.

(6-Cyclohexylidenhexa-2,4-diinyliden)cyclohexan

In 100 ml Aceton wurden 4,11 g (34,2 mmol) 2-Propinylidencyclohexan gelöst und mit 5 ml Hay-Katalysator versetzt. Der Reaktionsansatz wurde auf ca. 30 °C erwärmt und unter guter Durchmischung Sauerstoff über einen Zeitraum von einer Stunde eingeleitet. Nach Reaktionsende wurde der Ansatz auf 100 ml einer 2 M Salzsäurelösung geschüttet und das entstandene Gemisch dreimal mit 100-ml-Portionen Diethylether extrahiert. Die Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und das farblose Produkt aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute: 2,56 g (63 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

1,23-1,35 (m, 12H, CH_2)

1,81 (m, 4H, CH_2)

2,35 (m, 4H, CH_2)

5,24 (s, 2H, CH)

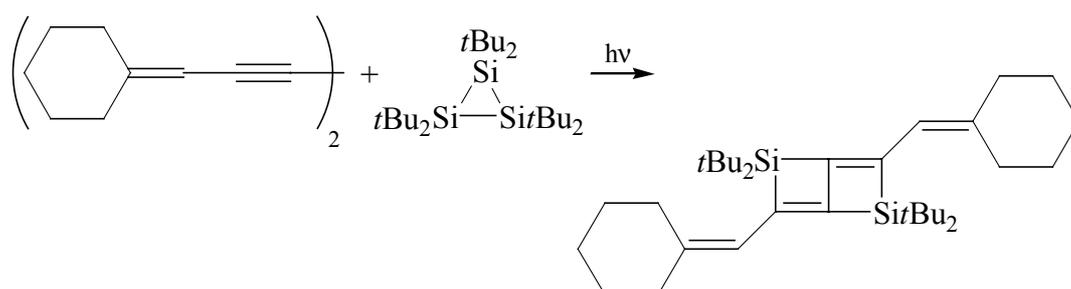
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

26,25; 27,73; 28,37; 32,22; 36,02 (C_s , CH_2)

77,36; 79,93 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)

101,88 (C_t , $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$)

159,82 (C_q , $\underline{\text{C}}=\text{CH}$)

3.4.5 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von (6-Cyclohexyliden-2,4-hexadiinyliden)cyclohexan

Eine Lösung von 1,02 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (2,4 mmol) und 0,28 g 1,7-Octadien-3,5-diin (1,2 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde 4 h bei Raumtemperatur belichtet. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 ml Toluol gelöst. Bei -30 °C kristallisierten nach mehreren Tagen 0,18 g (29 %) farblose Kristalle aus der dunkelbraunen Lösung.

3,6-Bis(cyclohexylidenmethyl)-2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien

Fp.: 240-243 °C

 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz), δ [ppm]:1,25 (s, 36H, *t*Bu)1,38-1,46 (m, 8H, CH_2)1,48-1,52 (m, 4H, CH_2)2,15 (m, 4H, CH_2)2,35 (m, 4H, CH_2)

6,29 (s, 2H, CH)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:21,20 (C_q , *t*Bu)26,93; 28,33; 28,83; 31,03; 37,85 (C_s , CH_2)29,04 (C_p , *t*Bu)125,65 (C_t , C=CH)142,48 (C_q , C=CH)149,75; 178,47 (C_q , C=C) $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

39,03

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:523 [M]⁺ (100)IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

1622 (m, C=C)

Elementaranalyse:berechnet ($\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Si}_2$) C: 78,08 % H: 11,12 %

gefunden C: 77,80 % H: 11,00 %

Es wurde versucht, die Mutterlauge über präparative HPLC weiter aufzutrennen:

- Säule: 10 % Se 30 auf Chromosorb W-AW, 200 × 0,8 cm

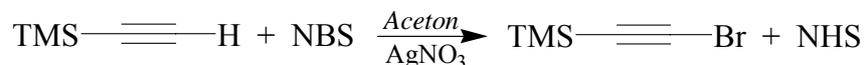
- Mobile Phase: *n*-Hexan, 4 ml/min, 40 bar

- Detektion: DAD, Wellenlänge 220-380 nm

Es wurden drei Fraktionen gesammelt und die Lösungsmittel abdestilliert. Zurück blieben farblose bis hellgelbe Öle, die NMR-spektroskopisch untersucht wurden. In allen Fällen ließen die Befunde jedoch eine eindeutige Identifizierung aufgrund der geringen Substanzmengen nicht zu: In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren waren keine Signale zu erkennen, wohingegen die ^1H - und $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren keine charakteristischen Verschiebungen aufzeigten.

3.4.6 Synthese von 2,2,11,11-Tetramethyldodeca-3,5,7,9-tetraen

(2-Bromethinyl)trimethylsilan^{144,145}



Zu der abgedunkelten Lösung von 9,5 g (96,7 mmol) Ethinyltrimethylsilan in 100 ml Aceton wurden 20,66 g (116,17 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 1,09 g (6,4 mmol) AgNO₃ hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 250 ml Eiswasser gegeben. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit 100-ml-Portionen Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen wurden jeweils zweimal mit Wasser und mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen. Anschließend wurde die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wurde aus dem Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert (Kp.: ~87 °C); Ausbeute: 12,16 g (71 %).

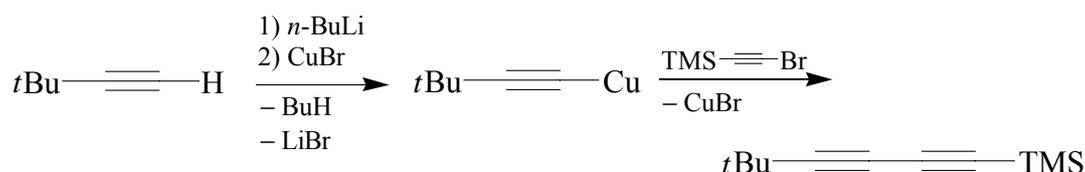
¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]: ¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

0,03 (s, 9H, SiMe₃)

-0,36 (C_p, SiMe₃)

62,30; 87,10 (C_q, C≡C)

(5,5-Dimethylhexa-1,3-diinyl)trimethylsilan



Zu der auf -78 °C gekühlten Lösung von 10,63 g (60,0 mmol) 3,3-Dimethylbut-1-in in 100 ml THF wurden unter kräftigem Rühren 38,5 ml (61,6 mmol) einer 1,6 M *n*-Butyllithiumlösung langsam getropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz weitere 30 min bei gleicher Temperatur gerührt und anschließend mit 8,75 g (61,0 mmol) Kupfer(I)-bromid versetzt. Das Kältebad wurde entfernt und die viskose Mischung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde THF durch 120 ml Pyridin ersetzt und bei Raumtemperatur (Wasserbad) 10,62 g (60 mmol) (Bromethinyl)trimethylsilan so langsam hinzugetropft, dass die Temperatur unter 50 °C blieb. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht weitergerührt und danach auf 250 ml einer eisgekühlten 6 M Salzsäurelösung

¹⁴⁴ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1988, 149.

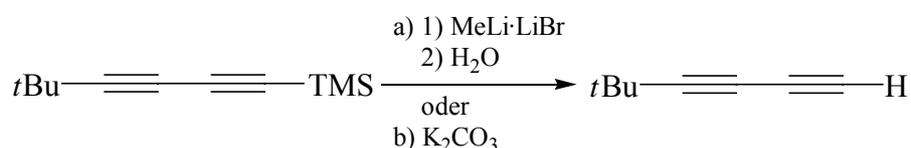
¹⁴⁵ T. Nishikawa, S. Shibuya, S. Hosokawa, M. Isobe, *Synlett* 1994, 485.

gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige mehrmals mit jeweils 70-ml-Portionen *n*-Hexan ausgeschüttelt und die vereinigten Extrakte je zweimal mit 30 ml verdünnter Salzsäure (6 M), mit 25 ml einer gesättigten NaHCO₃-Lösung und 35 ml einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Aus dem braunen Rückstand ließ sich das reine, farblose Produkt durch Sublimation im Hochvakuum bei ~50 °C in einer Ausbeute von 7,81 g (73 %) isolieren.

Fp.: 95-97 °C

<u>¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:</u>
0,07 (s, 9H, SiMe ₃)	-0,39 (C _p , SiMe ₃)
0,99 (s, 9H, <i>t</i> Bu)	28,02; (C _q , <i>t</i> Bu)
	30,26 (C _p , <i>t</i> Bu)
	65,62; 84,42; 87,52; 89,81 (C _q , C≡C)

5,5-Dimethylhexa-1,3-diin^{146,147}



5 g (28,0 mmol) (5,5-Dimethyl-1,3-hexadiinyl)trimethylsilan wurden in 70 ml Diethylether gelöst, mit 19 ml (28,5 mmol) einer 1,5 M Methyllithium-Lithiumbromid-Komplexlösung versetzt und über Nacht gerührt. Der Reaktionsansatz wurde dann mit 150 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung gequenchet. Nach Trennung der Phasen und mehrfacher Extraktion der wässrigen Phase mit 60-ml-Portionen *n*-Pentan wurden die vereinigten organischen Extrakte über Magnesiumsulfat getrocknet und danach am Rotationsverdampfer bei 20 °C/400 mbar auf etwa 20 ml eingengt. Das Produkt wurde schließlich aus dem Rückstand durch Vakuumdestillation abgetrennt (Ölbadtemperatur maximal 40 °C); Ausbeute: ca. 60-70 %.

¹⁴⁶ M. I. Bruce, P. J. Low, A. Werth, B. W. Shelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1551.

¹⁴⁷ A. Bähr, A. S. Droz, M. Püntener, U. Neidlein, S. Anderson, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81.

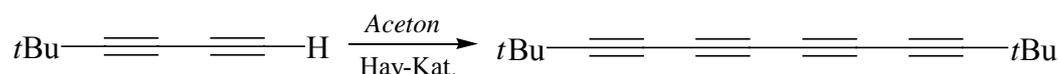
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

0,96 (s, 9H, *t*Bu)

1,51 (s, 1H, CH)

(Anmerkung: Eine einfachere Syntheseroute, ausgehend von 1,4-Dichlorbut-2-in, NaNH_2 und *tert*-Butylbromid in flüssigem Ammoniak wird in der Literatur¹⁴⁸ beschrieben.)

2,2,11,11-Tetramethyldodeca-3,5,7,9-tetraen¹⁴⁹



In 100 ml Aceton wurden 4,0 g (37,7 mmol) 5,5-Dimethylhexa-1,3-diin gelöst und unter Rühren mit 4 ml Hay-Katalysator versetzt. Der Reaktionsansatz wurde im offenen Kolben über Nacht gerührt, anschließend in 100 ml einer 2 M Salzsäurelösung überführt und die wässrige Lösung dreimal mit 100-ml-Portionen Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden vorsichtig filtriert (Glasfritte), über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abgetrennt, wobei eine Wasserbadtemperatur von 30 °C nicht überschritten werden sollte. Der Rückstand wurde in siedendem Methanol gelöst, heiß filtriert und mehrere Stunden bei -70 °C gelagert. Der farblose Feststoff wurde schließlich abfiltriert, bei 0 °C im Hochvakuum getrocknet und bei -30 °C gelagert; Ausbeute: 2,26 g (57 %).

Fp.: 88 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

0,89 (s, 18H, *t*Bu)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

28,13 (C_q , *t*Bu)

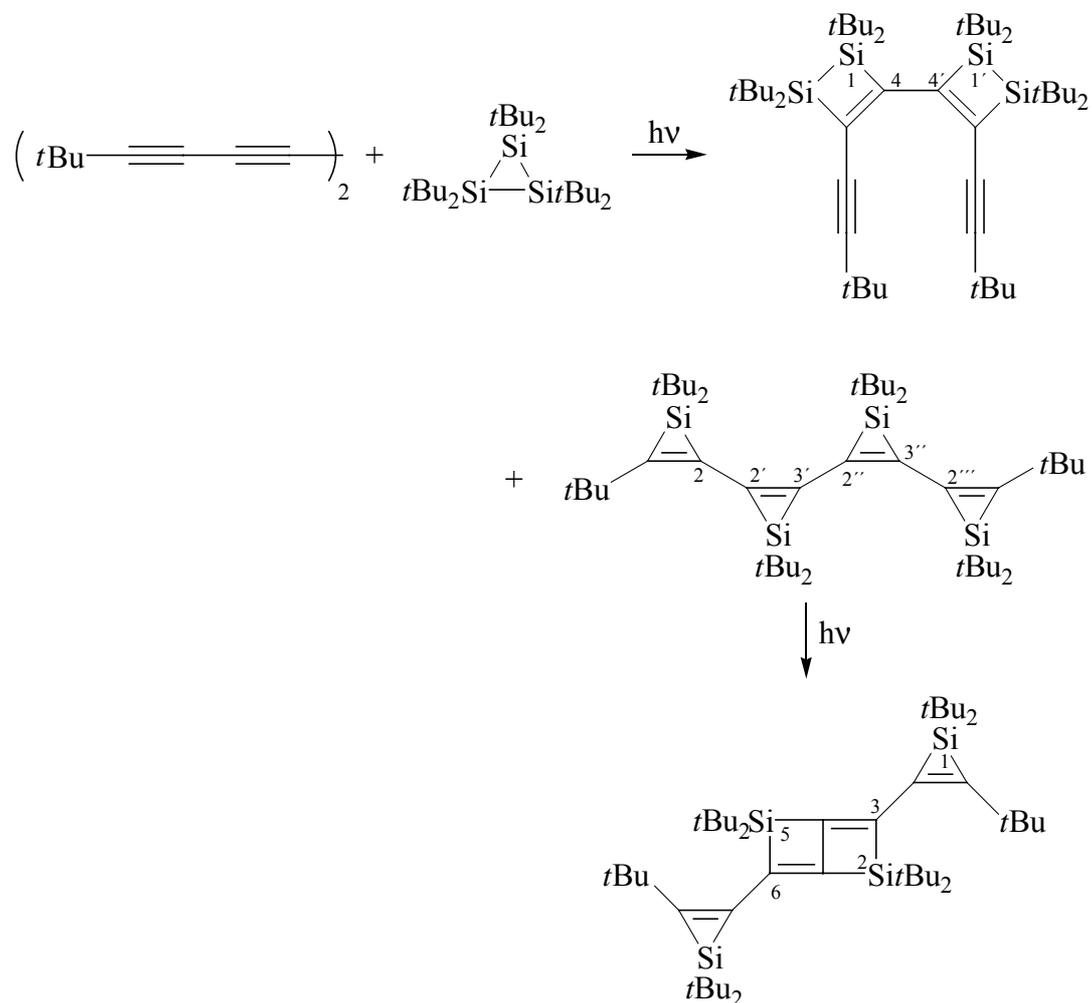
29,94 (C_p , *t*Bu)

62,49; 62,60; 65,33; 87,91 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)

¹⁴⁸ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, **1988**, 51, 53, 60.

¹⁴⁹ F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 657.

3.4.7 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von 2,2,11,11-Tetramethyldodeca-3,5,7,9-tetrain



Eine Lösung von 1,4 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (3,5 mmol) und 0,37 g Tetrayn (1,8 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde 7 h bei Raumtemperatur belichtet. Die grün-braune Lösung wurde auf 10 ml eingengt und mehrere Wochen bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Es wurde ein Gemisch aus drei Komponenten erhalten, die durch fraktionierende Kristallisation in der folgenden Reihenfolge isoliert wurden.

3,6-Bis[1,1,3-tri-*tert*-butyl-1*H*-silacyclopropen]-2,2,5,5-tetra-*tert*-butyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien

Kristallisation aus *n*-Hexan bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ lieferte 0,10 g (7,1 %) eines farblosen Feststoffs. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus Toluol erhalten.

Ep.: 248-251 $^\circ\text{C}$

<u>$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6, 500 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6, 125 MHz), δ [ppm]:</u>
1,20 (s, 36H, <i>t</i> Bu)	21,49; 21,95; 35,33 (C_q , <i>t</i> Bu)
1,32 (s, 36H, <i>t</i> Bu)	28,90; 30,98; 31,85 (C_p , <i>t</i> Bu)
1,37 (s, 18H, <i>t</i> Bu)	148,19 (C_q , <i>t</i> Bu-C=C)
	150,25 (C_q , C=C)
<u>$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6, 59,6 MHz), δ [ppm]:</u>	155,40 (C_q , C=C)
-65,46	171,29 (C_q , <i>t</i> Bu-C=C)
37,65	

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

778 $[\text{M}]^+$ (100)

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

1632 (s, C=C)

Elementaranalyse:

berechnet ($\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{Si}_4$)	C: 73,95 %	H: 11,64 %
gefunden	C: 73,69 %	H: 11,78 %

4,4'-Bis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)-1,1,1',1',2,2,2',2'-octa-*tert*-butyl-1H,1'H,2H,2'H-3,3'-bis(disilacyclobuten)

Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/DME (3:1) bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0,14 g (10 %) des farblosen Produktes erhalten. Die Kristallisation aus Methylcyclopentan lieferte geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse.

Fp.: 237 $^\circ\text{C}$

<u>$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6, 300 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6, 125 MHz), δ [ppm]:</u>
1,25 (s, 18H, <i>t</i> Bu)	28,88 (C_q , <i>t</i> Bu)
1,42 (s, 36H, <i>t</i> Bu)	31,13 (C_p , <i>t</i> Bu)
1,46 (s, 36H, <i>t</i> Bu)	31,90-32,69 (nicht aufgelöst)
	82,81; 112,69 (C_q , C \equiv C)
<u>$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6, 59,6 MHz), δ [ppm]:</u>	148,32; 178,09 (C_q , C=C)
23,16	
40,74	

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

778 [M]⁺ (100), 721 [M-*t*Bu]⁺ (85)

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

1632 (m, C=C), 2175 (w, C≡C)

Elementaranalyse:

berechnet (C₄₈H₉₀Si₄) C: 73,95 % H: 11,64 %

gefunden C: 73,63 % H: 11,81 %

**1,1,3,1',1',1'',1'',1''',1''',1''',3'''-Deca-*tert*-butyl-1*H*,1'*H*,1''*H*,1'''*H*-
[2,2';3',2'';3'',2''']quater(silacyclopropen)**

Kristallisation aus einer geringen Menge an *n*-Hexan bei -25 °C lieferte 0,12 g (8 %) farblose Kristalle.

Fp.: 147-150 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

1,22 (s, 36H, *t*Bu)

1,28 (s, 36H, *t*Bu)

1,33 (s, 18H, *t*Bu)

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

21,94; 22,47; 35,29 (C_q, *t*Bu)

30,48; 30,79; 31,21 (C_p, *t*Bu)

136,46; 144,70; 146,94; 153,39 (C_q, C=C)

²⁹Si-NMR (C₆D₆, 59,6 MHz), δ [ppm]:

-62,69

-61,56

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

778 [M]⁺ (100), 721 [M-*t*Bu]⁺ (9)

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

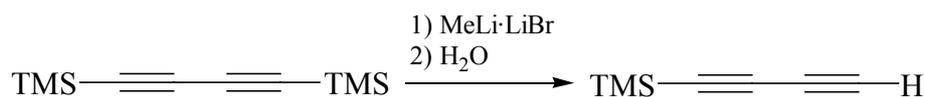
1636 (m, C=C)

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan), $\lambda_{\max}(\epsilon)$ [nm]:

269 (25270)

Elementaranalyse:

berechnet (C ₄₈ H ₉₀ Si ₄)	C: 73,95 %	H: 11,64 %
gefunden	C: 73,77 %	H: 11,74 %

3.4.8 Synthese von Trimethyl[8-(trimethylsilyl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]silan**1,3-Butadienyltrimethylsilan**¹⁴⁷

In 70 ml Diethylether wurden 5,0 g (25,7 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-dien gelöst und mit 18 ml (27 mmol) Methyllithium·Lithiumbromid-Komplexlösung versetzt. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht gerührt und anschließend mit 150 ml einer gesättigten NH₄Cl-Lösung versetzt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mehrmals mit 60-ml-Portionen *n*-Pentan ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Extrakte über MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei 20 °C/400 mbar auf etwa 20 ml eingengt und der Rückstand im Vakuum fraktionierend destilliert (Ölbadtemperatur maximal 40 °C); Ausbeute: 2,0 g (65 %).

<u>¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:</u>
0,00 (s, 9H, SiMe ₃)	-0,75 (C _p , SiMe ₃)
1,45 (s, 1H, C≡CH)	67,25 (C _q , CH)
	68,72; 84,53; 88,55 (C _q , C≡C)

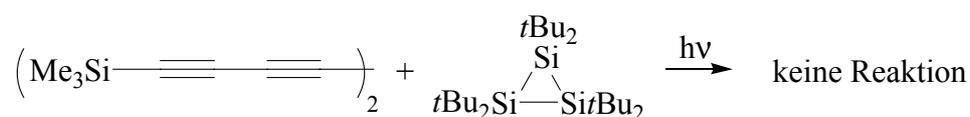
Trimethyl[8-(trimethylsilyl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]silan^{71c)}

In 100 ml Aceton wurden 4,2 g (34,4 mmol) Buta-1,3-dienyltrimethylsilan gelöst und mit 4 ml Hay-Katalysator versetzt. Der Reaktionsansatz wurde im offenen Kolben über Nacht gerührt, anschließend mit 100 ml einer 2 M Salzsäurelösung gequench und die wässrige Phase mehrmals mit 100-ml-Portionen Diethylether extrahiert. Die vereinigten hellgelben Etherphasen wurden vorsichtig filtriert (Glasfritte) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde am Rotationsverdampfer entfernt (Wasserbadtemperatur maximal 30 °C), der Rückstand in ca. 50 ml siedendem Methanol gelöst, heiß filtriert und die Lösung bei -70 °C gelagert. Bereits nach wenigen Stunden kristallisierte das gelbe Produkt aus, das abfiltriert

und bei 0 °C im Hochvakuum getrocknet wurde. Der Feststoff ist sehr wärmeempfindlich und sollte bei –30 °C oder tieferen Temperaturen aufbewahrt werden; Ausbeute: 2,12 g (51 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:	$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:
–0,04 (s, 18H, SiMe ₃)	–0,91 (C _p , SiMe ₃)
	62,81; 63,11; 88,48; 88,60 (C _q , C≡C)

3.4.9 Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit Trimethyl[8-(trimethylsilyl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]silan



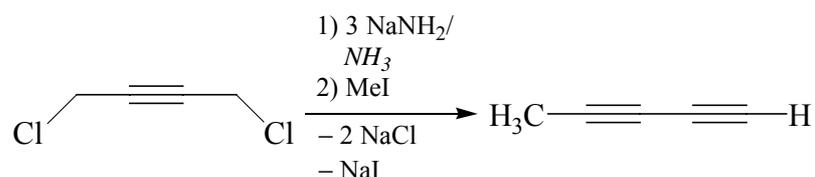
Die Lösung von 1,57 g (3,7 mmol) $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ und 0,36 g Tetrain (1,5 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde bei –5 °C photolysiert. Die Silylenreaktion verlief deutlich langsamer als die Zersetzung des lichtinstabilen Tetrains, sodass bereits nach wenigen Minuten die anfangs gelbe Lösung tiefbraun wurde und die Abscheidung eines dunklen Feststoffs beobachtet werden konnte. Die Reaktion wurde daraufhin nach kurzer Zeit abgebrochen.

3.4.10 Synthese von Deca-2,4,6,8-tetrain

Natriumamid¹⁵⁰

In einen 1 l Dreihalsrundkolben wurden ca. 550 ml Ammoniak einkondensiert und mit 0,25 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ als Redoxkatalysator versetzt. Anschließend wurden 23,4 g (1,018 mol) Natrium portionsweise in kleinen Stückchen hinzugefügt und es wurde vor jeder weiteren Zugabe immer solange gewartet, bis die blaue Lösung grau geworden war und keine Wasserstoffentwicklung mehr beobachtet werden konnte (Blasenzähler). Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension weitere 30 min gerührt und ohne weitere Aufarbeitung wie folgt beschrieben umgesetzt.

¹⁵⁰ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. I, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 449.

Penta-1,3-diin¹⁵¹

Zu der auf -40 bis -50 °C gekühlten Suspension von ca. 1 mol Natriumamid in 500 ml Ammoniak wurden unter guter Durchmischung (KPG-Rührer) 41,73 g (339,3 mmol) 1,4-Dichlorbut-2-in über einen Zeitraum von 45 min getropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz weitere 15 min gerührt und tropfenweise mit 52,0 g (366,4 mmol) Iodmethan über einen Zeitraum von etwa 30 min versetzt. Nach weiteren 15 min wurde das Kältebad entfernt, 200 ml Mesitylen hinzugegeben und gewartet, bis Ammoniak vollständig verdampft war. Die braune Suspension wurde auf 1 l Eiswasser geschüttet, und nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Schicht sechsmal mit Mesitylen extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden zunächst mit verdünnter Salzsäurelösung, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Pentadiin ließ sich durch Vakuumdestillation aus der Lösung abtrennen und wurde abschließend in einer Kurzwegdestillationsapparatur über eine kurze Vigreuxkolonne destilliert; Ausbeute: 12 g (55 %). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur instabil und wurde unter Inertgas bei -30 °C aufbewahrt.

Kp.: 42 °C/~100 mbar

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

1,35 (s, 3H, CH₃)

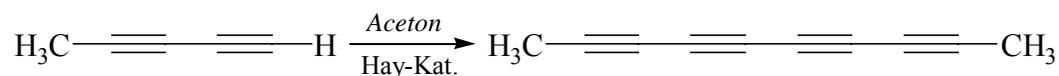
1,50 (s, 1H, CH)

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

3,28 (C_p, CH₃)

64,36; 64,65; 68,90; 74,22 (C_q, C≡C)

¹⁵¹ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 44.

Deca-2,4,6,8-tetraen¹⁵²

1,8 g (28,1 mmol) Penta-1,3-diin wurden in 100 ml Aceton gelöst, dann mit 5 ml Hay-Katalysator versetzt und unter kräftiger Durchmischung Sauerstoff für 30 min eingeleitet. Die Reaktion wurde mit 100 ml 2 M Salzsäurelösung gequenchet und dreimal mit 100-ml-Portionen Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Der farblose bis hellbraune, wärmeempfindliche Feststoff wurde in einer Ausbeute von 1,05 g (58 %) erhalten und unter Argonatmosphäre bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

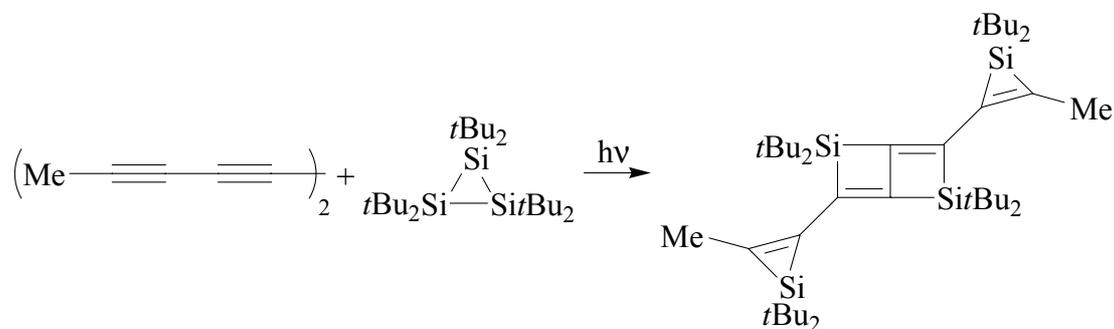
¹H-NMR (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

1,13 (s, 6H, CH_3)

¹³C-NMR (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

3,61 (C_p , CH_3)

60,78; 62,29; 65,57; 76,62 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)

3.4.11 Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit Deca-2,4,6,8-tetraen

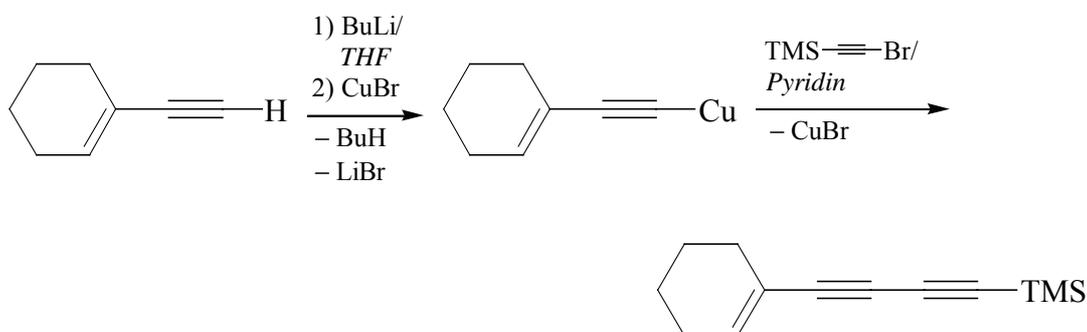
Die Suspension von 1,31 g (3,1 mmol) $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ und 0,16 g Tetraen (1,3 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ belichtet. Die Photolyse wurde nach 7 Stunden beendet, die Lösung auf ca. 5 ml eingengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach mehreren Wochen bildeten sich geringe Mengen eines farblosen Feststoffs, dessen spektroskopische Befunde, insbesondere die Verschiebungen im ²⁹Si-NMR-Spektrum, auf die Entstehung von 3,6-Bis[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-methylsilacycloprop-2-en-2-yl]-2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien hindeuteten. Aufgrund der geringen Substanzmengen und

¹⁵² J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2014.

der schlechten Löslichkeit war eine vollständige Charakterisierung der Verbindung jedoch nicht möglich.

3.4.12 Synthese von 1-[8-(1-Cyclohexen-1-yl)octa-1,3,5,7-tetraïnyl]cyclohex-1-en

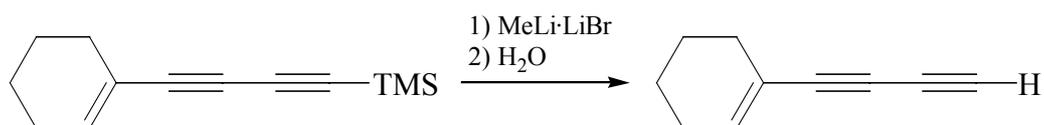
[4-(1-Cyclohexen-1-yl)buta-1,3-diïnyl]trimethylsilan



Die auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 7 g (66 mmol) 1-Ethynyl-1-cyclohexen in 150 ml THF wurde unter kräftiger Durchmischung mit 41,6 ml (66,6 mmol) einer 1,6 M *n*-Butyllithiumlösung langsam versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend das Kältebad entfernt und 9,5 g (66,2 mmol) Kupfer(I)-bromid zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Die viskose Mischung wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur kräftig gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und durch 120 ml Pyridin ersetzt. Bei Raumtemperatur (Wasserbad) wurden 11,69 g (66,0 mmol) (Bromethinyl)trimethylsilan so langsam hinzugetropft, dass die Temperatur unter $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ blieb. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und daraufhin mit 250 ml einer eisgekühlten 6 M Salzsäurelösung versetzt. Die organische Schicht wurde abgetrennt, die wässrige Phase mehrmals mit 80 ml *n*-Hexan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit 30 ml verdünnter Salzsäure (6 M) und anschließend mit 25 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung sowie mit 35 ml einer gesättigten NaCl -Lösung gewaschen. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Aus dem Rückstand konnte das reine, farblose Produkt durch Sublimation im Hochvakuum bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Ausbeute von 8,67 g (65 %) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:	$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:
0,07 (s, 9H, SiMe_3)	-0,35 (C_p , SiMe_3)
1,24 (m, 4H, CH_2)	21,41; 22,22; 25,96; 28,74 (C_s , CH_2)
1,71 (m, 2H, CH_2)	73,04; 79,34; 89,21; 89,62 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)
1,92 (m, 2H, CH_2)	119,90 (C_q)
6,09 (m, 1H, CH)	139,28 (C_t , CH)

1-(Buta-1,3-diinyl)cyclohex-1-en

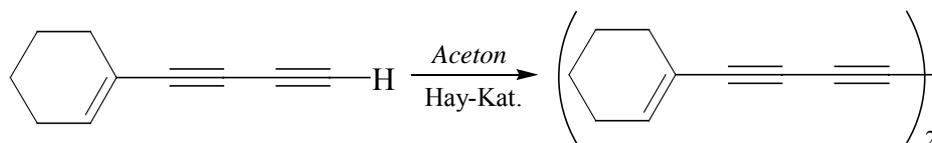


8,6 g (42,5 mmol) [4-(1-Cyclohexen-1-yl)buta-1,3-diinyl]trimethylsilan wurden in 70 ml Diethylether gelöst, mit 29 ml (43,5 mmol) einer 1,5 M Methyllithium-Lithiumbromid-Komplexlösung versetzt und über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 150 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung überführt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mehrfach mit 80-ml-Portionen *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur auf ca. 20 ml eingeeengt ($p = 400$ mbar). Das Produkt wurde schließlich im Vakuum fraktionierend destilliert; Ausbeute: 3,3 g (60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

0,07 (s, 9H, SiMe_3)
1,16 (m, 4H, CH_2)
1,63 (m, 2H, CH_2)
1,86 (m, 2H, CH_2)
6,08 (m, 1H, CH)

1-[8-(1-Cyclohexen-1-yl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]cyclohex-1-en



Die Lösung von 3 g (23,0 mmol) 1-(Buta-1,3-diynyl)cyclohex-1-en und 5 ml Hay-Katalysator in 100 ml Aceton wurde auf ca. 30 °C erwärmt und unter guter Durchmischung 1 h lang Sauerstoff eingeleitet. Nach Reaktionsende wurde der Reaktionsansatz in 100 ml einer 2 M Salzsäurelösung überführt und das Gemisch dreimal mit je 100-ml Diethylether extrahiert. Die Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert und das rotbraune Produkt aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute: 2,28 g (77 %).

Fp.: 103 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz), δ [ppm]:

1,09-1,17 (m, 8H, CH_2)

1,60 (m, 4H, CH_2)

1,81 (m, 4H, CH_2)

6,06 (m, 2H, CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:

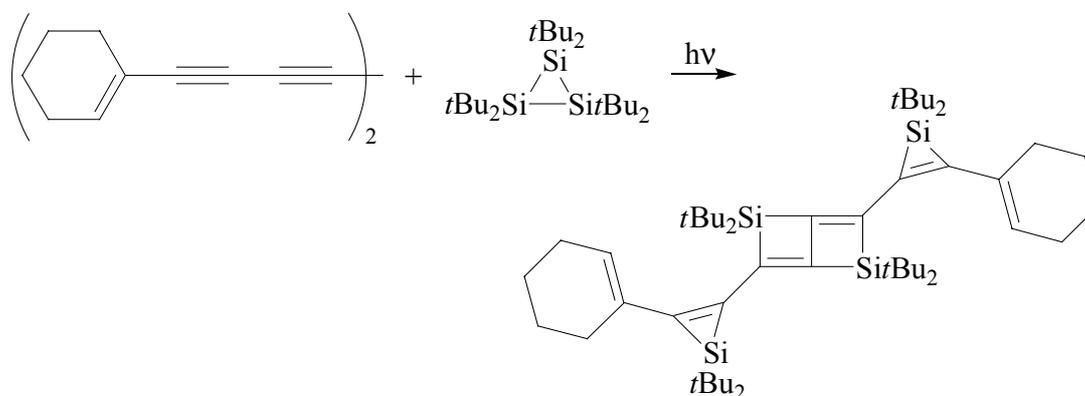
21,12; 21,95; 26,01; 28,27 (C_s , CH_2)

64,57; 67,37; 73,07; 80,23 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)

119,31 (C_q)

141,76 (C_t , CH)

3.4.13 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von 1-[8-(1-Cyclohexen-1-yl)octa-1,3,5,7-tetraenyl]cyclohex-1-en



Eine Lösung von 1,55 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (3,6 mmol) und 0,38 g (1,5 mmol) Tetrain in 80 ml *n*-Hexan wurde 6 h bei etwa 0 °C photolysiert. Das Lösungsmittel wurde nach beendeter Reaktion im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 3 ml *n*-Hexan aufgenommen. Durch

Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ließen sich nach mehreren Tagen 0,18 g (15 %) hellgelbe Kristalle isolieren.

3,6-Bis[3-(1-cyclohexen-1-yl)-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)silacycloprop-2-en-2-yl]-2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien

Fp.: ab ca. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde der Feststoff dunkelbraun;
bei etwa $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die dunkle Masse flüssig

<u>$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6, 500 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6, 125 MHz), δ [ppm]:</u>
1,22 (s, 36H, <i>t</i> Bu)	21,45; 22,30; 22,81; 23,43; 26,32; 30,13 (C_q , <i>t</i> Bu; C_s , CH_2)
1,32 (s, 36H, <i>t</i> Bu)	28,79; 30,89 (C_p , <i>t</i> Bu)
1,56 (m, 4H, CH_2)	129,27; 134,75; 148,11; 148,70; 150,59; 174,99 (C_q , $\text{C}=\text{C}$)
1,70 (m, 4H, CH_2)	
2,13 (m, 4H, CH_2)	
2,49 (m, 4H, CH_2)	
6,04 (m, 2H, C–H)	

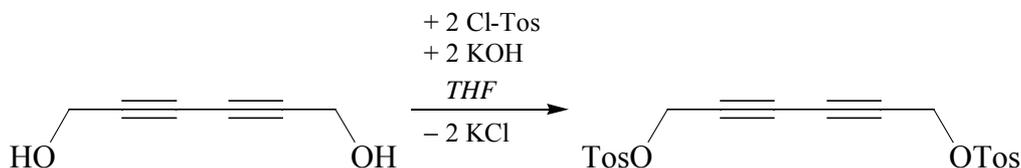
$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:
–64,88
39,19

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:
827 $[\text{M}]^+$ (100)

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:
1644 (w, $\text{C}=\text{C}$)

3.4.14 Synthese von 1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-1,3,5-triin und Octa-2,4,6-triin¹⁰⁶

1,6-Bis(*p*-toluolsulfonyloxy)hexa-2,4-diin^{107a)}



Zu dem Gemisch von 25 g (227,0 mmol) Hexa-2,4-diin-1,6-diol und 88,30 g (463,2 mmol) Toluolsulfonylchlorid in 1 l THF wurde bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise über einen Zeitraum von 1 h eine kalte Lösung ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) von 25,5 g (454 mmol) Kaliumhydroxid in 80 ml Wasser getropft. Nach 2 h wurden weitere 10,2 g (181,6 mmol) KOH in 80 ml Wasser in gleicher Weise zugefügt. Der Reaktionsansatz wurde anschließend eine Stunde bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach auf 500 ml Eiswasser geschüttet. Dabei bildete sich ein blassroter Feststoff, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurde; Ausbeute: 79,81 g (84 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

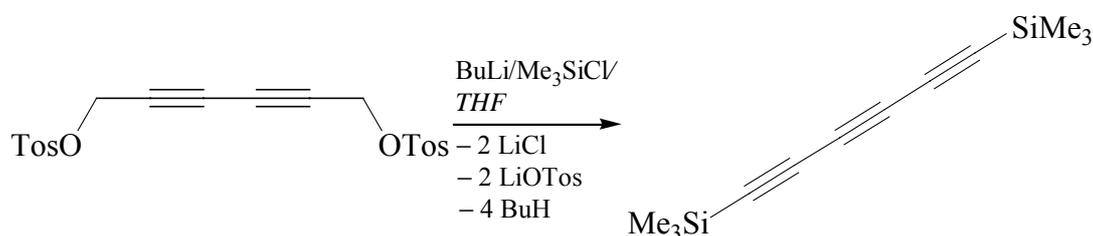
1,88 (s, 6H, Me)

4,14 (s, 4H, CH_2)

6,71 (d, 4H, Aryl-H)

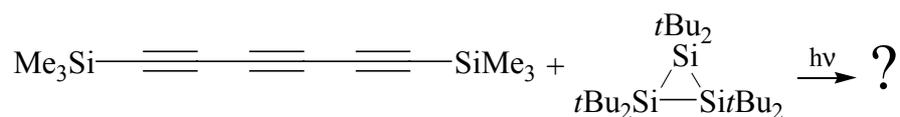
7,62 (d, 4H, Aryl-H)

1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-1,3,5-triin



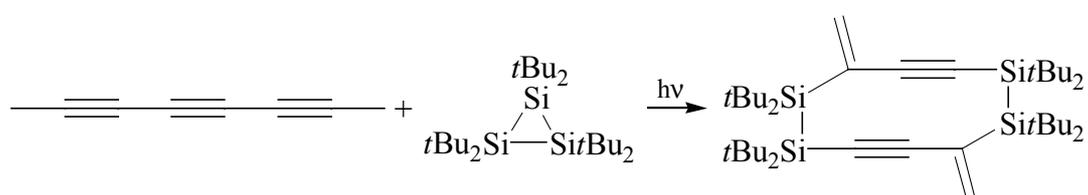
Zu einer Lösung von 13,3 g (31,8 mmol) 1,6-Bis(*p*-toluolsulfonyloxy)hexa-2,4-diin und 17,3 g (159,2 mmol) Chlor(trimethyl)silan in 150 THF wurden bei etwa $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 91,5 ml (146,4 mmol) *n*-Butyllithiumlösung über einen Zeitraum von drei Stunden getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das braune Reaktionsgemisch auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit 200 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung versetzt. Zur Aufarbeitung wurde mehrmals mit 80-ml-Portionen Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über

3.4.15 Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 1,6-Bis(trimethylsilyl)hexa-1,3,5-triin



Die Lösung von 1,36 g (3,2 mmol) $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ und 0,46 g (2,1 mmol) des Triins in 80 ml *n*-Hexan wurde 7 h bei 0 °C photolysiert. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Weder präparativ durch Kristallisation, Säulenchromatographie oder Kurzwegdestillation noch spektroskopisch ließ sich ein einheitliches Produkt in dem braunen Rückstand eindeutig identifizieren.

3.4.16 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von Octa-2,4,6-triin



Eine Lösung von 1,00 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (2,3 mmol) und 0,12 g Octa-2,4,6-triin (1,18 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde 5 h bei -5 °C bestrahlt. Die Lösung wurde anschließend auf 5 ml eingengt. Bei 4 °C kristallisierten nach ca. zwei Wochen 15 mg (2 %) farblose Kristalle aus.

1,1,2,2,6,6,7,7-Octakis(1,1-dimethylethyl)-5,10-dimethylen-1,2,6,7-tetrasilacyclodeca-3,8-diin

Fp.: 339 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]: $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

1,27-1,54 (Signalhäufungen, 36 H, <i>t</i> Bu)	28,92 (C_q , <i>t</i> Bu)
1,38 (s, 36H, <i>t</i> Bu)	31,38; 31,70; 32,37 (C_p , <i>t</i> Bu)
5,91 (d, 2H, CH_2 , 2J 2,25)	129,25 (C_q)
6,33 (d, 2H, CH_2 , 2J 2,25)	137,46 (C_s , CH_2)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

0,88
-6,69

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

669 [M]⁺ (100), 611 [M-C₄H₁₀]⁺ (70)

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

2110 (s, C≡C), 1637 (m, C=C)

Elementaranalyse:

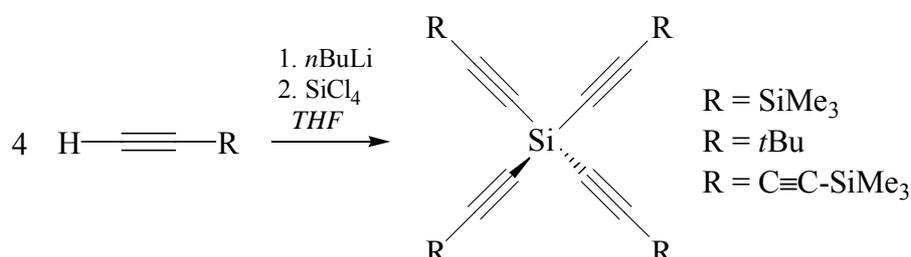
berechnet (C ₄₀ H ₇₆ Si ₄)	C: 71,77 %	H: 11,44 %
gefunden	C: 69,71 %	H: 11,15 %

Es wurde versucht, die Mutterlauge durch präparative HPLC weiter aufzutrennen:

- Säule: 10 % Se 30 auf Chromosorb W-AW, 200 × 0,8 cm
- Mobile Phase: *n*-Hexan, 4 ml/min, 40 bar
- Detektion: DAD, Wellenlänge 220-380 nm

Es wurden drei Fraktionen gesammelt und die Lösungsmittel abdestilliert. Zurück blieben farblose bis hellgelbe Öle, die NMR-spektroskopisch untersucht wurden. In allen Fällen ließen die Befunde jedoch eine eindeutige Identifizierung aufgrund der geringen Substanzmengen nicht zu: In den ¹³C-NMR-Spektren waren keine Signale zu erkennen, wohingegen die ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektren keine charakteristischen Verschiebungen aufzeigten.

3.4.17 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Tetrakis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]silan, Tetrakis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)silan und Tetrakis[4-(trimethylsilyl)buta-1,3-diinyl]silan



In 100 ml THF wurden etwa 20 mmol des jeweiligen Acetylens vorgelegt und bei -30 bis -40 °C 12,8 ml (20,5 mmol) *n*-BuLi langsam hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 1 h bei gleicher Temperatur gerührt, anschließend wurde der Reaktionsansatz auf 0 °C erwärmt (Eisbad) und weitere 30 min gerührt. Die Lösung von 0,83 g (4,9 mmol) Tetrachlorsilan in 5 ml THF wurde daraufhin langsam hinzugegeben, das Kältebad entfernt und über Nacht weitergerührt.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel gegen *n*-Hexan ausgetauscht, die unlöslichen Salze abfiltriert und das Produkt aus *n*-Hexan kristallisiert.

Tetrakis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]silan (R = SiMe₃)

Farbloser Feststoff; Ausbeute: 1,57 g (77 %)

Fp.: 172 °C

<u>¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:</u>
-0,04 (s, 36H, SiMe ₃)	-0,86 (C _p , SiMe ₃)
	104,69; 117,66 (C _q , C≡C)

Tetrakis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)silan (R = *t*Bu)

Farbloser Feststoff; Ausbeute: 0,93 g (54 %)

<u>¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:</u>
1,03 (s, 36H, <i>t</i> Bu)	28,32 (C _q , <i>t</i> Bu)
	30,33 (C _p , <i>t</i> Bu)
	77,96; 116,24 (C _q , C≡C)

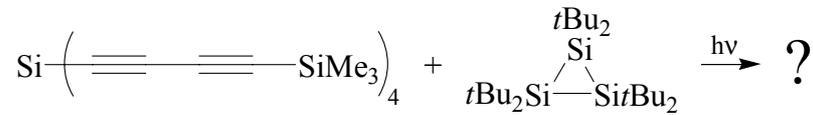
Tetrakis[4-(trimethylsilyl)buta-1,3-diynyl]silan (R = C≡C-SiMe₃)

Hellbrauner Feststoff; Ausbeute: 0,80 g (32 %)

Fp.: 186-188 °C (ab ca. 140 °C verfärbt sich die Substanz braun)

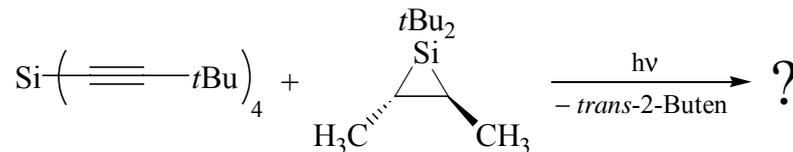
<u>¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:</u>
-0,04 (s, 36H, SiMe ₃)	-1,41 (C _p , SiMe ₃)
	73,51; 87,72; 90,33; 91,18 (C _q , C≡C)

3.4.18 Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit Tetrakis[4-(trimethylsilyl)buta-1,3-diinyl]silan



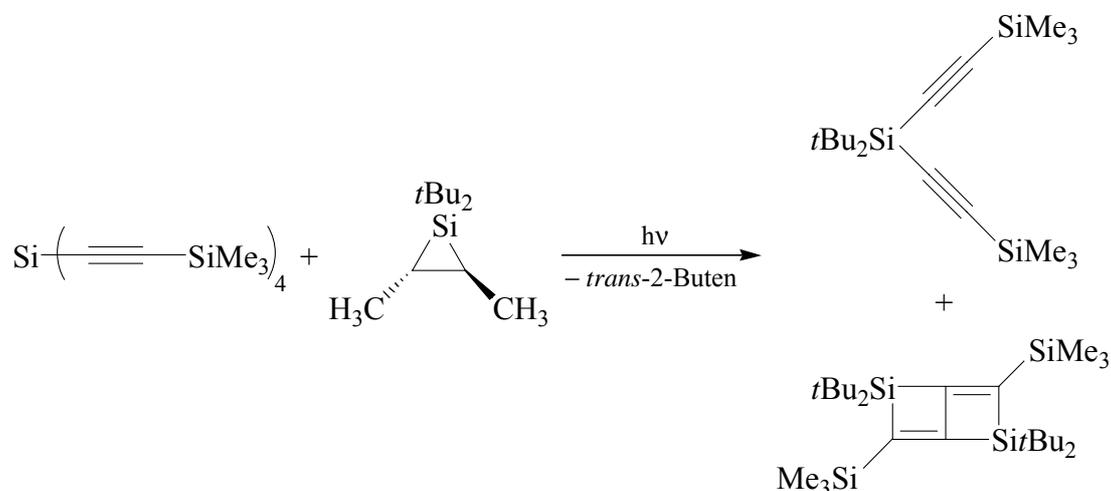
Die Lösung von 1,53 g (3,6 mmol) $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ und 0,46 g (0,9 mmol) Tetrakis(diinyl)silan in 80 ml *n*-Hexan wurde bei 0 °C photolysiert. Dabei nahm die zuvor gelbe Lösung bereits nach kurzer Zeit eine dunkelbraune Farbe an. Während der Photolyse hatte sich auf der Lampe ein dunkler Belag abgeschieden, der keinen Lichtdurchtritt mehr gestattete. Deshalb wurde nach etwa einer Stunde Belichtungsdauer die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch verworfen.

3.4.19 Versuchte Umsetzung eines Di-*tert*-butylsilirans mit Tetrakis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)silan



Die Lösung von 1,34 g (6,8 mmol) des Silirans und 0,79 g (2,2 mmol) des Tetraalkinylsilans in 80 ml *n*-Hexan wurde 6 h bei Raumtemperatur photolysiert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte nach dieser Zeit eine nahezu völlige Umsetzung des Silirans an. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Weder durch Kristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln noch über Kurzwegdestillation ließ sich ein Produkt aus dem öligen Rückstand abtrennen. Auch aus den NMR-Spektren ließ sich keine Verbindung eindeutig identifizieren.

3.4.20 Photolyse von 1,1-Di-*tert*-butyl-*trans*-2,3-dimethylsiliran in Gegenwart von Tetrakis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]silan



Die Lösung von 0,83 g (4,18 mmol) des Silirans und 0,87 g (2,09 mmol) des Tetraalkinylsilans in 80 ml *n*-Hexan wurde 7½ h bei Raumtemperatur bestrahlt. Die hellbraune Lösung wurde auf etwa 10 ml eingeeengt und das überschüssige Tetraalkinylsilan bei –25 °C auskristallisiert (0,28 g). Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und die flüchtigen Bestandteile wurden im Hochvakuum bei ca. 80 °C Ölbadtemperatur abdestilliert. Das Destillat wurde in wenig *n*-Hexan aufgenommen und mehrere Tage auf –70 °C gekühlt, wobei aus der Lösung 0,19 g (43 %) farbloses Di-*tert*-butylbis(3-trimethylsilylethynyl)silan kristallisierten.

Der Destillationsrückstand wurde in 3 ml *n*-Hexan aufgenommen und über eine 3 cm dicke Kieselschicht filtriert, dann eingeeengt und wiederum aus wenig *n*-Hexan zur Kristallisation gebracht. Bei –30 °C bildeten sich nach einer Woche 0,06 g (10 %) hellgelbe Kristalle von 2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien.

Di-*tert*-butylbis(3-trimethylsilylethynyl)silan

Fp.: 35 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

0,08 (s, 18H, CH₃)

1,28 (s, 18H, *t*Bu)

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

–0,29 (C_p, CH₃)

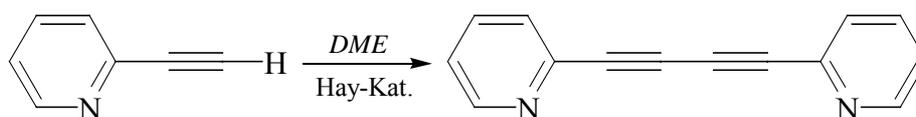
19,36 (C_q, *t*Bu)

27,94 (C_p, *t*Bu)

108,26; 116,79 (C_q, C≡C)

2,2,5,5-Tetra-*tert*-butyl-3,6-bis(trimethylsilyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien

Ep.: 269-272 °C

 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:0,23 (s, 18H, CH_3)1,15 (s, 18H, *t*Bu) $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:0,15 (C_p , CH_3)20,89 (C_q , *t*Bu)28,50 (C_p , *t*Bu)162,66; 196,19 (C_q , $\text{C}=\text{C}$)**3.4.21 Synthese von 2-[4-(2-Pyridinyl)buta-1,3-diinyl]pyridin^{155,156}**

5 g (48,5 mmol) 2-Ethynylpyridin in 20 ml DME wurden bei 30-35 °C über einen Zeitraum von zehn Minuten zu einer Lösung von 0,96 g (9,7 mmol) CuCl und 1,47 g (1,89 ml; 12,65 mmol) Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in 50 ml DME getropft. In diese Lösung wurde anschließend unter starkem Rühren Sauerstoff 45 min lang eingeleitet. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand auf eine Säule (\varnothing 4 cm) mit 50 g neutralem Aluminiumoxid gegeben. Das farblose Produkt wurde mit Benzol eluiert und nach Abtrennen des Lösungsmittels aus Benzol umkristallisiert; Ausbeute: 3,91 g (79 %).

Ep.: 122-123 °C

 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

6,45 (m, 1H, Aryl-H)

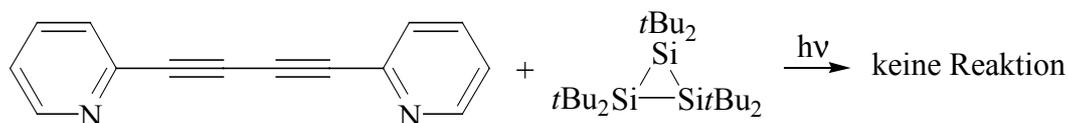
6,77 (m, 1H, Aryl-H)

6,96 (d, 1H, Aryl-H)

8,28 (d, 1H, Aryl-H)

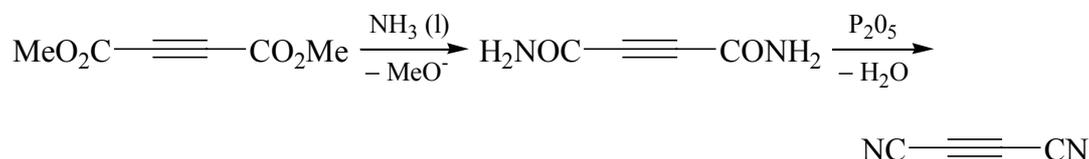
 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:73,36; 82,04 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)123,47; *; 135,54; 150,54 (C_t , Aryl-C)142,34 (C_q , Aryl-C)*(von C_6D_6 überlagert)¹⁵⁵ U. Fritzsche, S. Hunig, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 47, 4831.¹⁵⁶ M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, M. Munakata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4357.

3.4.22 Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 2-[4-(2-Pyridinyl)buta-1,3-diinyl]pyridin



Die Lösung von 0,97 g (2,3 mmol) $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ und 0,23 g Diin (1,1 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde bei Raumtemperatur photolysiert. Die Silylenreaktion verlief deutlich langsamer als die lichtinduzierte Zersetzung des Diins, sodass bereits nach wenigen Minuten die anfangs gelbe Lösung dunkelbraun bis schwarz wurde. Die Reaktion wurde daraufhin abgebrochen.

3.4.23 Synthese von Dicyanoacetylen¹⁵⁷



Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Lösung von 10 g (70,4 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat in 30 ml Diethylether langsam in 200 ml flüssigen Ammoniak gegeben. Die Mischung wurde 8 h lang bei gleicher Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht (Ethanolbad), wobei Ammoniak verdampfte. Der Rückstand wurde zunächst mit 50 ml siedendem Ethanol und danach mit der gleichen Menge heißem Methanol extrahiert. Nachdem die vereinten Extrakte auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurde das feste Acetylendicarboxamid abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute: 6,47 g (82 %).

In einen 500 ml Dreihalsrundkolben wurden 21 g (73,9 mmol) P_4O_{10} in 100 ml frisch destilliertes Sulfolan gegeben. Die Apparatur wurde sorgfältig mit Argon gespült, danach wurde die Suspension von 6,47 g (57,7 mmol) des Bisamids in 100 ml Sulfolan in kleinen Portionen bei $110\text{ }^\circ\text{C}/25\text{ mbar}$ unter kräftiger Durchmischung hinzugefügt. Das Reaktionsgefäß war über ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr mit einer auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Kühlfalle verbunden, in die sich Dicyanoacetylen als farblose Nadeln abschied; Ausbeute: 1,4 g (40 %).

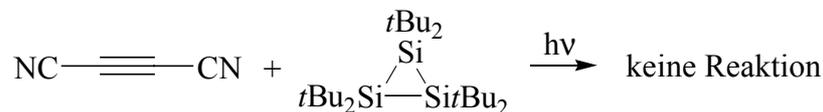
¹⁵⁷ P. J. Stang, F. Diederich, *Modern Acetylenic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995, S. 60.

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

53,73 (C_q , $\text{C}\equiv\text{N}$)

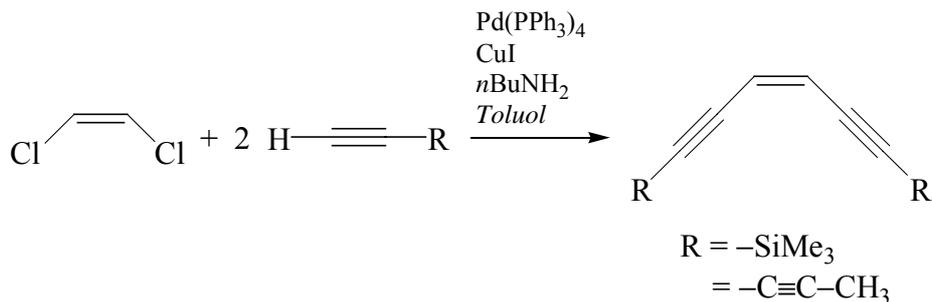
103,03 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)

3.4.24 Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit Dicyanoacetylen



Die Lösung von 0,67 g (1,6 mmol) $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ und 0,1 g des Acetylens (1,3 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde bei Raumtemperatur photolysiert. Bereits nach kurzer Zeit wurde die anfangs gelbe Lösung dunkelbraun, die Reaktion wurde daraufhin abgebrochen und nicht weiter aufgearbeitet.

3.4.25 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1,6-Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin^{158,159} und (Z)-6-Dodecen-2,4,8,10-tetrain



In 100 ml Toluol wurden 1,29 g (13,3 mmol) *cis*-1,2-Dichlorethylen, 2,98 g (40,8 mmol) *n*-Butylamin, 0,90 g (0,77 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und 0,34 g (1,8 mmol) Kupfer(I)-iodid vorgelegt. Anschließend wurden 28,3 mmol des Acetylens mit einer Spritze durch ein Septum langsam hinzugegossen. Während der leicht exothermen Reaktion verdunkelte sich die Farbe der Lösung. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht gerührt und anschließend mit einer Ammoniumchloridlösung gequenchet. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Schicht zweimal mit Diethylether extrahiert, die organischen Komponenten vereinigt, zweimal mit einer Ammoniumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und das Produkt von dem Rückstand durch Flashchromatographie abgetrennt; als Laufmittel wurde *n*-Hexan verwendet.

¹⁵⁸ K. P. C. Vollhardt, L. S. Winn, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 709.

¹⁵⁹ D. Chemin, G. Linstrumelle, *Tetrahedron* **1994**, 50, 5335.

(Z)-6-Dodecen-2,4,8,10-tetraen wurde zusätzlich aus *n*-Hexan umkristallisiert.

1,6-Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin (R = SiMe₃)

Dunkelgelbes Öl; Ausbeute: 2,85 g (97 %)

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

0,23 (s, 18H, SiMe₃)

5,86 (s, 2H, CH)

(Z)-6-Dodecen-2,4,8,10-tetraen (R = C≡C-CH₃)

Ausbeute: 0,83 g (41 %)

Fp.: 85 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

1,27 (s, 6H, CH₃)

5,37 (s, 2H, CH)

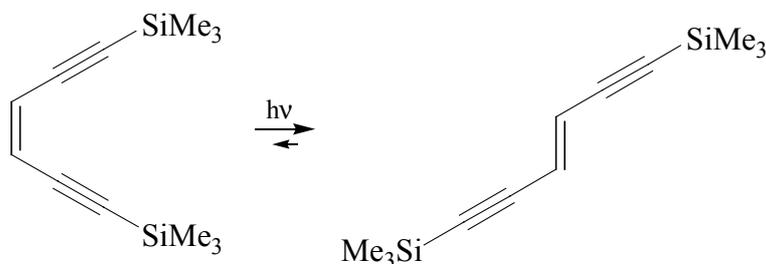
¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

3,99 (C_p, CH₃)

65,35; 72,11; 83,69; 84,29 (C_q, C≡C)

121,42 (C_t, CH)

3.4.26 Photolyse von Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin



Eine Lösung von 0,41 g (1,9 mmol) Trimethyl[(Z)-6-(trimethylsilyl)-3-hexen-1,5-diinyl]silan in 80 ml *n*-Hexan wurde 4 h bei Raumtemperatur belichtet. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Im ¹H-NMR-Spektrum war zu erkennen, dass sich das Edukt zu etwa 60 % in das *E*-Isomer umgelagert hatte.

1,6-Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin

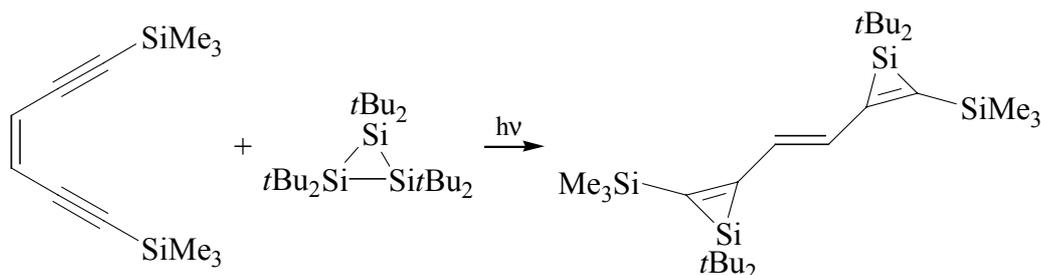
¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

0,23 (s, 18H, SiMe₃)

5,86 (s, 2H, =CH)

1,6-Bis(trimethylsilyl)-(E)-3-hexen-1,5-diin $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:0,30 (s, 18H, SiMe_3)

5,45 (s, 2H, =CH)

3.4.27 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)-(Z)-3-hexen-1,5-diin

Eine Lösung von 1,00 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (2,3 mmol) und 0,67 g Trimethyl[(Z)-6-(trimethylsilyl)-3-hexen-1,5-diinyl]silan (2,3 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Die Lösung wurde anschließend auf 5 ml eingeeengt und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach wenigen Tagen ließen sich 0,88 g (76 %) gelbe Kristalle isolieren.

2-[(E)-2-[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en-2-yl]ethenyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-enFp.: 109 $^\circ\text{C}$ $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:*0,29 (s, 18H, CH_3)1,09 (s, 36H, *t*Bu)

7,27 (s, 2H, CH)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:*0,37 (C_p , CH_3)21,04 (C_q , *t*Bu)30,48 (C_p , *t*Bu)134,58; 162,09; 172,18 (C_q) $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

-71,83

-12,59

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:561 [$\text{M}+\text{C}_4\text{H}_9$] $^+$ (100), 505 [MH] $^+$ (70)

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

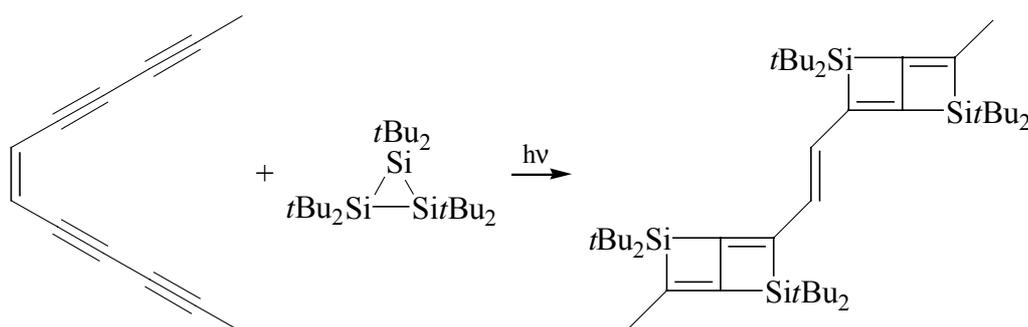
1561 (s, C=C)

Elementaranalyse:

berechnet ($\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{Si}_4$) C: 66,58 % H: 11,17 %

gefunden C: 66,42 % H: 11,30 %

3.4.28 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von (Z)-6-Dodecen-2,4,8,10-tetraen



Eine Lösung von 1,00 g $t\text{Bu}_6\text{Si}_3$ (2,3 mmol) und 0,18 g (Z)-6-Dodecen-2,4,8,10-tetraen (1,2 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Die Lösung wurde anschließend auf 5 ml eingengt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Nach wenigen Tagen konnten 39 mg (5 %) hellgelbe Kristalle aus der Lösung isoliert werden.

2,2,5,5-Tetrakis(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-6-[(E)-2-[2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien-3-yl]ethenyl]-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien

Fp.: $>400\text{ }^\circ\text{C}$ (die Kristalle verfärben sich bei steigender Temperatur dunkelbraun)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

1,16 (s, 36H, *t*Bu)

1,21 (s, 36H, *t*Bu)

2,00 (s, 6H, CH_3)

6,33 (s, 2H, CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

20,61 (C_p , CH_3)

28,40; 28,54 (C_p , *t*Bu)

135,37; 151,74; 155,14; 177,98 (C_q)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

36,70

38,89

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

720 [M]⁺ (100)

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

1629, 1654 (s, C=C)

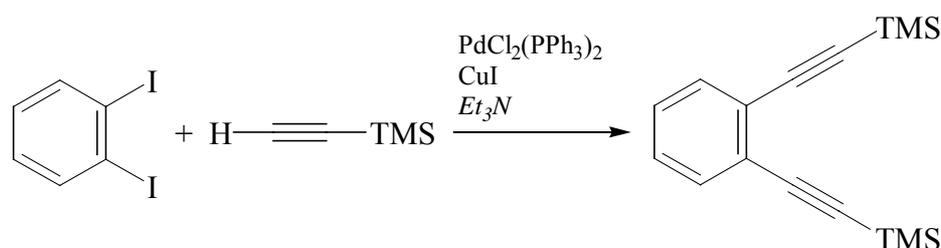
Elementaranalyse:

berechnet (C₄₄H₈₀Si₄) C: 73,25 % H: 11,18 %

gefunden C: 72,60 % H: 11,15 %

3.4.29 Synthese von 1,2-Bis(ethinyl)benzol^{148,160,161}

1,2-Bis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]benzol



In 150 ml Triethylamin wurden unter Rühren 1,48 g (4,5 mmol) 1,2-Diiodbenzol, 158 mg (5 mol-%) PdCl₂(PPh₃)₂, 43 mg (5 mol-%) CuI und 4 g (40,5 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen gegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschließend wurden die unlöslichen Bestandteile über Kieselgel abfiltriert und die löslichen Komponenten aus dem Filterkuchen mit 50 ml *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten Lösungsmittel wurden im Vakuum abgezogen, der dunkle Rückstand in 80 ml *n*-Pentan aufgenommen, wiederum über Kieselgel filtriert und eingeeengt. Es ließen sich 1,1 g (91 %) eines hellgelben Öls isolieren, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

0,28 (s, 18H, SiMe₃)

6,70 (q, 2H, Aryl-H, ³J 5,8; ⁴J 3,3)

7,34 (q, 2H, Aryl-H, ³J 5,8; ⁴J 3,3)

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

0,12 (C_p, SiMe₃)

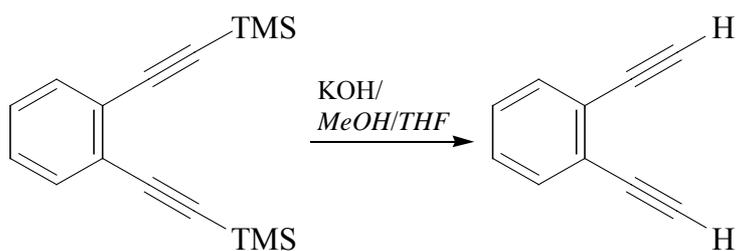
98,62; 104,28 (C_q, C≡C)

126,44 (C_q, Aryl)

132,55 (C_t, Aryl)

¹⁶⁰ Q. Zhou, P. J. Carrol, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1294.

¹⁶¹ M. F. Semmelhack, T. Neu, F. Foubelo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, Vol. 33, 23, 3277.

1,2-Bis(ethinyl)benzol

In einer Mischung aus 50 ml Methanol und 10 ml THF wurden 2 g (7,5 mmol) 1,2-Bis(2-(trimethylsilyl)ethinyl)benzol gelöst und mit einer verdünnten Kaliumhydroxidlösung (ca. 0,5 g KOH in 2 ml H₂O) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 100 ml Wasser hinzugefügt und mit verdünnter HCl-Lösung neutralisiert. Das Gemisch wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die Etherphasen wurden mit einer gesättigten NaCl-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel diente ein CH₂Cl₂/Hexan-Gemisch (1/8). Nach einer kurzen Vorfraktion folgte das Produkt als gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wurde bei 35°C/350 mbar abdestilliert und das Produkt durch Destillation über eine Kurzwegdestillationsapparatur mit Vigreuxkolonne in einer Ausbeute von 0,91 g (96 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

2,97 (s, 2H, C≡CH)

6,71 (ddd, 2H, Aryl-H)

7,27 (ddd, 2H, Aryl-H)

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

81,83 (C_t, CH)

82,12 (C_q, C≡C)

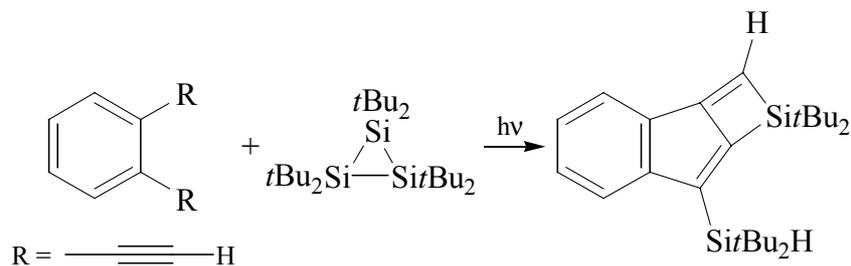
125,72 (C_q, Aryl)

132,80 (C_t, Aryl)

*

*Ein C_q-Signal der Arylgruppen wird durch das Lösungsmittel C₆D₆ überlagert.

3.4.30 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von 1,2-Diethinylbenzol



Eine Lösung von 1,00 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (2,3 mmol) und 0,3 g 1,2-Diethinylbenzol (2,4 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde 5 h bei Raumtemperatur belichtet. Die Lösung wurde auf etwa 5 ml eingengt und an Kieselgel säulenchromatographisch aufgetrennt, als Laufmittel wurde *n*-Hexan verwendet. Die 1. Fraktion enthielt nicht umgesetztes $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$, anschließend folgte das Produkt nach einer kurzen Zwischenfraktion als hellgelbe Lösung. Es wurde bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in wenig *n*-Hexan aufgenommen und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Bereits nach wenigen Stunden schieden sich gelbe Kristalle aus der Lösung ab. Die Ausbeute betrug ca. 90 mg (9 %). Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus CDCl_3 bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

7-[Bis(1,1-dimethylethyl)silyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-1*H*-indeno[2,1-*b*]silenol

Fp.: 211-212 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

1,14 (s, 18H, *t*Bu)

1,20 (s, 18H, *t*Bu)

4,20 (s, 1H, Si-H)

7,02 (m, 1H, Aryl-H)

7,20 (m, 1H, Aryl-H)

7,35 (s, 1H, C-H)

7,52 (m, 1H, Aryl-H)

7,58 (m, 1H, Aryl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:

19,97; 21,07 (C_q , *t*Bu)

28,69; 30,10 (C_p , *t*Bu)

122,69; 123,80; 124,44; 129,39 (C_t , Aryl)

133,91; 138,11 (C_q , Aryl)

141,70 (C_t , CH)

154,89; 164,48; 172,54 (C_q)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

13,3 (Si-H ; gekoppelt : d, 1J 186,8 Hz)

26,2

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

467 [M + C₄H₁₀]⁺ (100), 411 [M]⁺ (88)

IR (KBr), ν [cm⁻¹]:

2108 (s, Si-H), 1653, 1604 (m, breit, C=C), 1508 (s, C=C-Aromat)

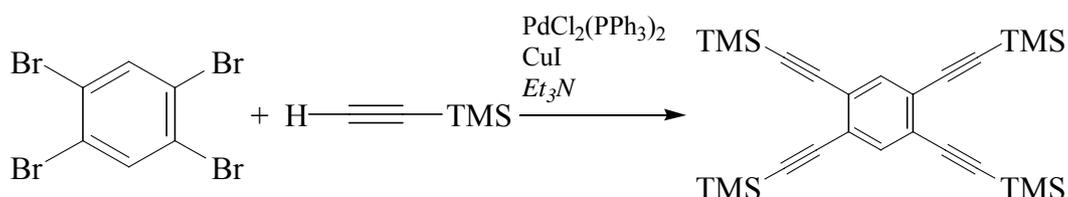
Elementaranalyse:

berechnet (C₂₆H₄₂Si₂) C: 76,02 % H: 10,31 %

gefunden C: 75,75 % H: 10,27 %

3.4.31 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(ethinyl)benzol

1,2,4,5-Tetrakis(2-(trimethylsilyl)ethinyl)benzol



Zu der Suspension von 2,0 g (5,08 mmol) 1,2,4,5-Tetrabrombenzol, 0,50 g (0,72 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂, 0,27 g (1,44 mmol) CuI in 200 ml Triethylamin wurden 2,50 g (25,5 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen gegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei 40 °C gerührt, anschließend mit weiteren 1,5 g des Acetylens versetzt und 24 h bei 50-60 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel gegen 100 ml *n*-Pentan ausgetauscht, die Lösung über Kieselgel filtriert, eingengt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es ließen sich 2,09 g (89 %) eines farblosen Pulvers isolieren, das ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

0,24 (s, 36H, CH₃)

7,57 (s, 2H, Aryl-H)

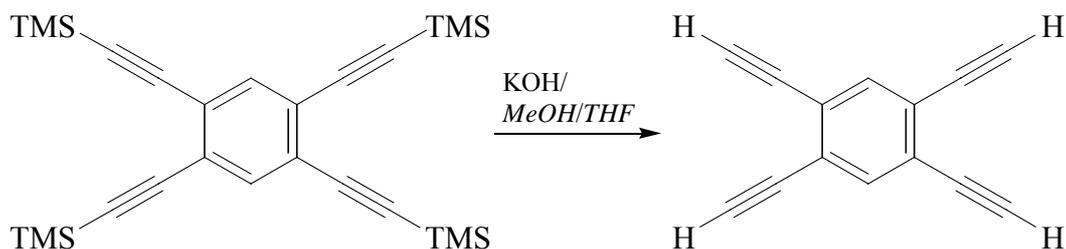
¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

-0,05 (C_p, CH₃)

101,01; 102,91 (C_q, C≡C)

126,00 (C_q, Aryl)

136,55 (C_t, Aryl)

1,2,4,5-Tetrakis(ethinyl)benzol

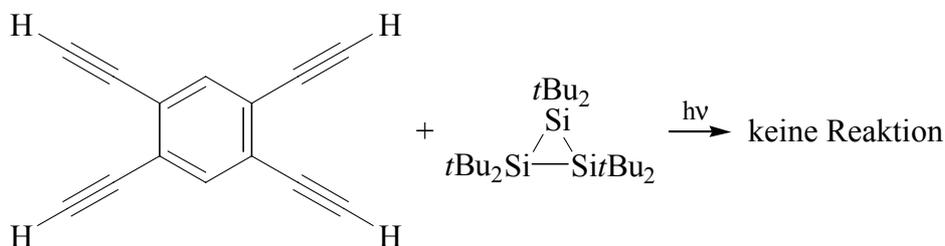
In einem Gemisch aus 100 ml Methanol und 20 ml THF wurden 2,09 g (4,5 mmol) 1,2,4,5-Tetrakis(2-(trimethylsilyl)ethinyl)benzol gelöst und mit einer Kaliumhydroxidlösung (4 Pellets in 2 ml H₂O) versetzt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, mit 100 ml Wasser verdünnt und mit einer 2 M HCl-Lösung neutralisiert. Das Produkt wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherphasen zunächst mit einer gesättigten NaCl-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden gegen Toluol ausgetauscht, über eine kurze Aluminiumoxidschicht (ca. 4 cm) filtriert und die farblose Lösung bis zur Trockene eingengt. Das farblose Produkt wurde abschließend aus Toluol kristallisiert; Ausbeute: 0,73 g (93 %).

Fp.: Der Feststoff beginnt bei ca. 100 °C zu verkohlen und zersetzt sich bei 115 °C explosionsartig.

¹H-NMR (D₈-Toluol, 300 MHz), δ [ppm]:

2,90 (s, 4H, C≡CH)

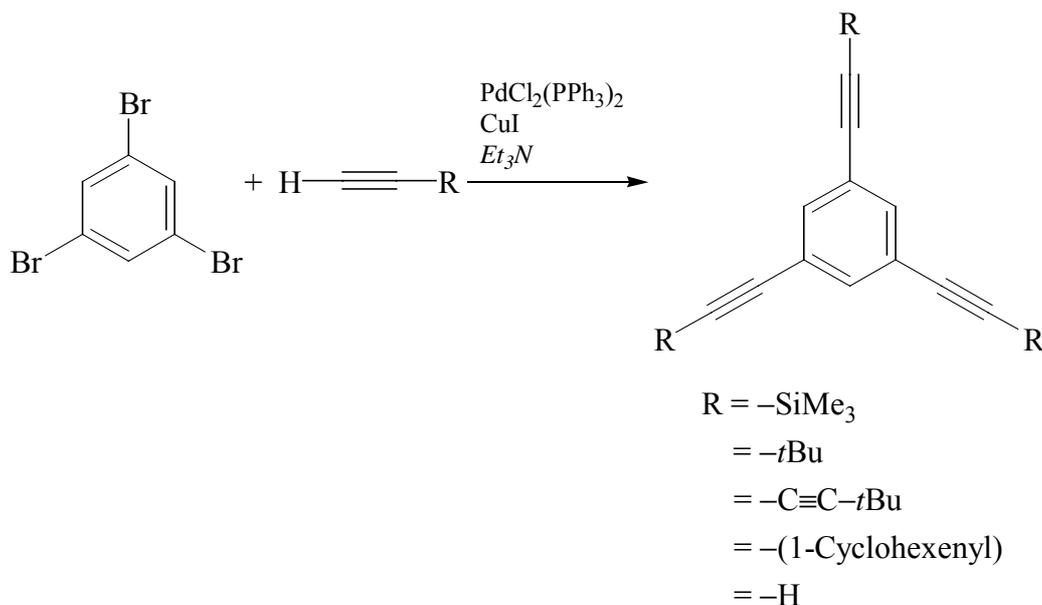
7,42 (s, 2H, Aryl-H)

3.4.32 Versuchte Umsetzung von (tBu₂Si)₃ mit 1,2,4,5-Tetrakis(ethinyl)benzol

Eine Lösung von 1,10 g (tBu₂Si)₃ (2,6 mmol) und 0,23 g (1,3 mmol) Tetraethynylbenzol in 80 ml *n*-Hexan wurde 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Auf der Lampe hatte sich ein hellbrauner Film abgeschieden, vermutlich aufgrund eines Zersetzungsproduktes des Alkinylnbenzols. Die Lösung wurde auf etwa 5 ml eingengt und an Kieselgel

säulenchromatographisch aufgetrennt, als Laufmittel diente *n*-Hexan. Es ließ sich lediglich unumgesetztes (*t*Bu₂Si)₃ zurückgewinnen.

3.4.33 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1,3,5-Tris(2-trimethylsilylethynyl)benzol, 1,3,5-Tris(3,3-dimethylbut-1-ynyl)benzol, 1,3,5-Tris(5,5-dimethylhexa-1,3-diynyl)benzol, 1,3,5-Tris(1-cyclohexen-1-ylethynyl)benzol und 1,3,5-Tris(ethynyl)benzol^{162,163}



Zu der Suspension von 1,50 g (4,77 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol, 0,50 g (0,72 mmol) PdCl₂(PPh₃)₂ und 0,27 g (1,44 mmol) CuI in 200 ml Triethylamin wurden 14,5 mmol des jeweiligen Acetylens gegeben. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurden nochmals 8 mmol des jeweiligen Acetylens hinzugefügt und weitere 30 h bei etwa 60 °C gerührt. Nach Reaktionsende wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, die unlöslichen Bestandteile über eine kurze Schicht Aluminiumoxid abfiltriert und der Filterkuchen mit 50 ml *n*-Pentan extrahiert. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan als Laufmittel chromatographisch aufgetrennt. Die letzte Fraktion wurde eingeeengt und aus dem blassgelben Rückstand durch Kristallisation aus Essigsäureethylester das reine Produkt isoliert.

¹⁶² R. Boese, J. R. Green, J. Mittendorf, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1643; *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1643.

¹⁶³ P. M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2906.

1,3,5-Tris[2-(trimethylsilyl)ethynyl]benzol (R = SiMe₃)¹⁶⁴Ausbeute: 1,50 g (86 %)Fp.: 75 °C

<u>¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:</u>
0,17 (s, 27H, SiMe ₃)	-0,18 (C _p , SiMe ₃)
7,55 (s, 3H, Aryl-H)	95,85; 103,79 (C _q , C≡C)
	124,35 (C _q , Aryl)
	135,29 (C _t , Aryl)

1,3,5-Tris(3,3-dimethylbut-1-ynyl)benzol (R = *t*Bu)Ausbeute: 1,23 g (81 %)Fp.: 163 °C

<u>¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:</u>
1,18 (s, 27H, <i>t</i> Bu)	28,01 (C _q , <i>t</i> Bu)
7,57 (s, 3H, Aryl-H)	30,91 (C _p , <i>t</i> Bu)
	78,74; 99,24 (C _q , C≡C)
	124,98 (C _q , Aryl)
	134,03 (C _t , Aryl)

1,3,5-Tris(5,5-dimethylhexa-1,3-diynyl)benzol (R = C≡C-*t*Bu)^{162,165}Ausbeute: 0,82 g (44 %)Fp.: 187-188 °C

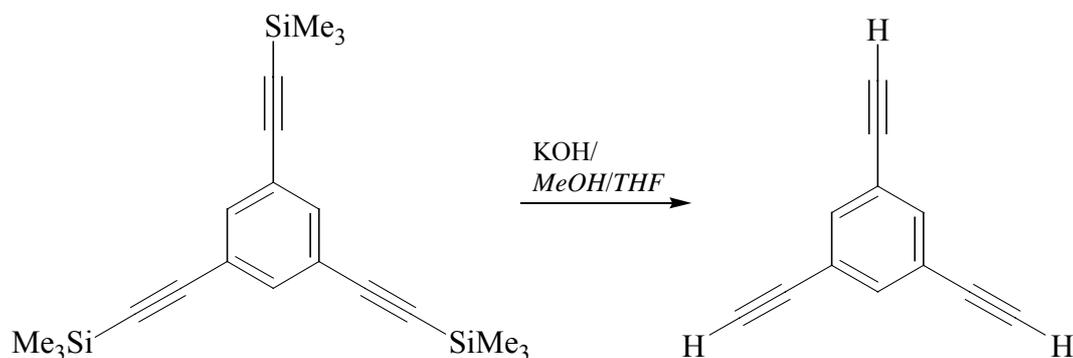
<u>¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:</u>	<u>¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:</u>
1,04 (s, 27H, <i>t</i> Bu)	28,33 (C _q , <i>t</i> Bu)
7,23 (s, 3H, Aryl-H)	30,29 (C _p , <i>t</i> Bu)
	64,78; 74,46; 76,64; 93,11 (C _q , C≡C)
	123,64 (C _q , Aryl)
	136,12 (C _t , Aryl)

¹⁶⁴ E. Weber, M. Hecker, E. Koepf, W. Orlić, M. Czugler, I. Csöregi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1988**, 1251.¹⁶⁵ S. Takahashi, K. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Nagihara, *Synthesis* **1980**, 627.

1,3,5-Tris(1-cyclohexen-1-ylethynyl)benzol (R = 1-Cyclohexenyl)Ausbeute: 1,39 g (75 %) $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:1,27-1,43 (2*m, 12H, CH_2)1,83 (m, 6H, CH_2)2,13 (m, 6H, CH_2)

6,16 (m, 3H, CH)

7,61 (s, 3H, Aryl-H)

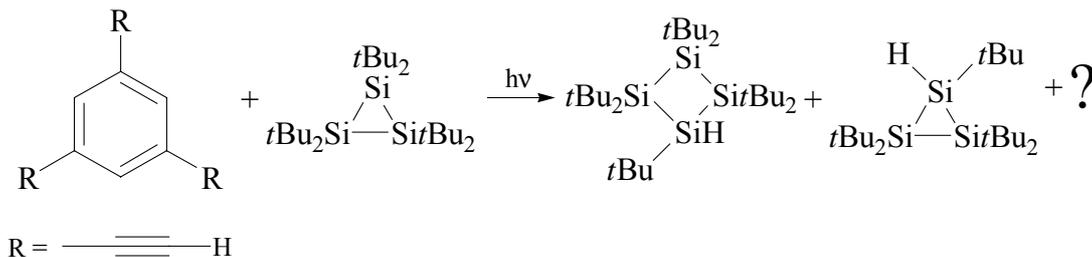
 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:21,69; 22,50; 25,88; 29,40 (C_s , CH_2)86,30; 92,90 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)121,14 (C_q)125,21 (C_q , Aryl)133,79 (C_t , CH)135,61 (C_t , Aryl)**1,3,5-Tris(ethynyl)benzol (R = H)**

Zu einer Mischung aus 50 ml Methanol und 10 ml THF wurden 2,3 g (6,3 mmol) 1,3,5-Tris(2-(trimethylsilyl)ethynyl)benzol gefügt und mit einer Kaliumhydroxid-lösung (ca. 0,7 g KOH in 2 ml H_2O) versetzt. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend zu 100 ml Wasser gegeben und mit einer verdünnten HCl-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert und die vereinigten Extrakte zunächst mit einer gesättigten NaCl-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und das farblose Produkt durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt.

Ausbeute: 0,88 g (94 %)Fp.: 94 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:	$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:
2,55 (s, 3H, $\text{C}\equiv\text{CH}$)	79,10 (C_t , CH)
7,42 (s, 3H, Aryl-H)	81,69 (C_q , $\text{C}\equiv\text{C}$)
	123,50 (C_q , Aryl)
	135,76 (C_t , Aryl)

3.4.34 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von 1,3,5-Triethinylbenzol



Eine Lösung von 1,00 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (2,3 mmol) und 0,18 g (1,2 mmol) 1,3,5-Triethinylbenzol in 80 ml *n*-Hexan wurde 5 h bei Raumtemperatur belichtet. Die Reaktionslösung wurde auf wenige ml eingengt und das überschüssige Cyclotrisilan an Kieselgel säulenchromatographisch abgetrennt; als Laufmittel diente *n*-Hexan. Von der Produktfraktion wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in ca. 3 ml *n*-Hexan aufgenommen und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Nach einer Woche kristallisierten 59 mg (5 %) farbloses Hepta-*tert*-butylcyclotetrasilan.

Die Lösung wurde weiter eingengt und anschließend auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur bildeten sich nach mehreren Wochen 11 mg (1 %) farbloses Penta-*tert*-butylcyclotrisilan.

Hepta-*tert*-butylcyclotetrasilan

Ep.: Die Kristalle zerplatzen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$; bei $135\text{ }^\circ\text{C}$ liegt ein weißes Pulver vor, das zwischen $270\text{--}310\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:	$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_8\text{-Toluol}$, 75 MHz), δ [ppm]:
1,32 (s, 9H, <i>t</i> Bu)	22,47; 24,09; 25,28; 25,50; 28,23 (C_q , <i>t</i> Bu)
1,41 (s, 18H, <i>t</i> Bu)	32,27; 33,34; 34,62; 34,92; 36,13 (C_p , <i>t</i> Bu)
1,44 (s, 9H, <i>t</i> Bu)	
1,46 (s, 9H, <i>t</i> Bu)	
1,47 (s, 18H, <i>t</i> Bu)	
4,12 (s, 1H, SiH)	

Penta-*tert*-butylcyclotrisilan

Ep.: 125-127°C (dunkelgelb)

 $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:1,28 (s, 9H, *t*Bu)1,31 (s, 18H, *t*Bu)1,42 (s, 18H, *t*Bu)

3,97 (s, 1H, SiH)

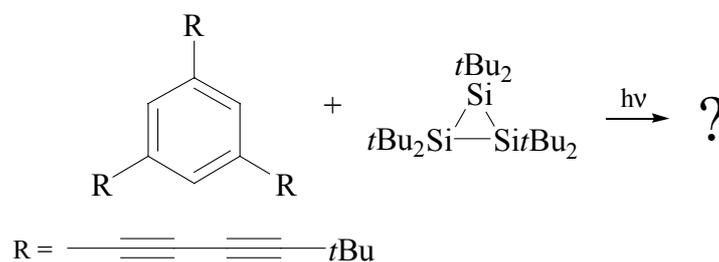
 $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:20,13; 22,98; 24,33 (C_q , *t*Bu)32,40; 33,50; 34,67 (C_p , *t*Bu) $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

-5,77

-66,91

MS (EI), m/z [%]:370 $[\text{M}]^+$ (9), 314 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ (7), 258 $[\text{M}-2\times\text{C}_4\text{H}_8]^+$ (4), 215 (6), 202 $[\text{M}-3\times\text{C}_4\text{H}_8]^+$ (7), 187 (8), 173 (10), 155 (23), 142 $[\text{Si}t\text{Bu}_2]^+$ (22), 129 (21), 114 (20), 99 (24), 84 (20)IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

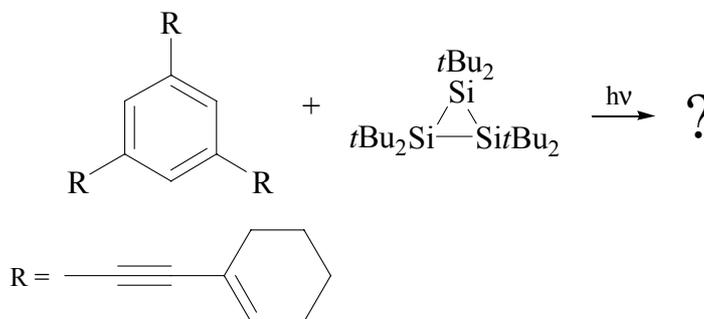
2086 (s, Si-H)

3.4.35 Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 1,3,5-Tris(5,5-dimethylhexa-1,3-diinyl)benzol

Eine Lösung von 1,31 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (3,07 mmol) und 0,39 g (1,0 mmol) des Aromaten in 80 ml *n*-Hexan wurde 6 1/2 h bei Raumtemperatur belichtet. Nach dieser Zeit zeigte das $^1\text{H-NMR}$ eine fast vollständige Umsetzung des Cyclotrisilans an. Aus der roten Lösung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wurde erfolglos versucht, ein Produkt aus verschiedenen Solvenzien und Lösungsmittelgemischen zu kristallisieren. Auch die NMR-

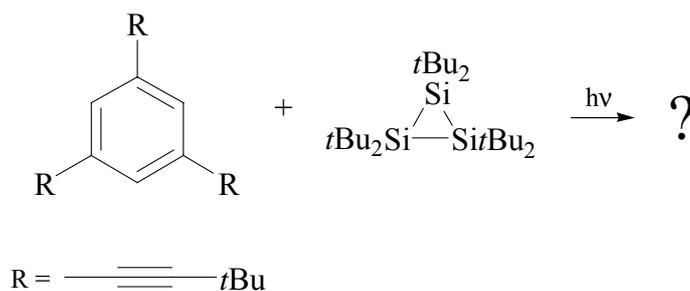
spektroskopischen Befunde ließen keine Rückschlüsse auf die Art der entstandenen Verbindungen zu.

3.4.36 Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 1,3,5-Tris(1-cyclohexen-1-ylethynyl)benzol



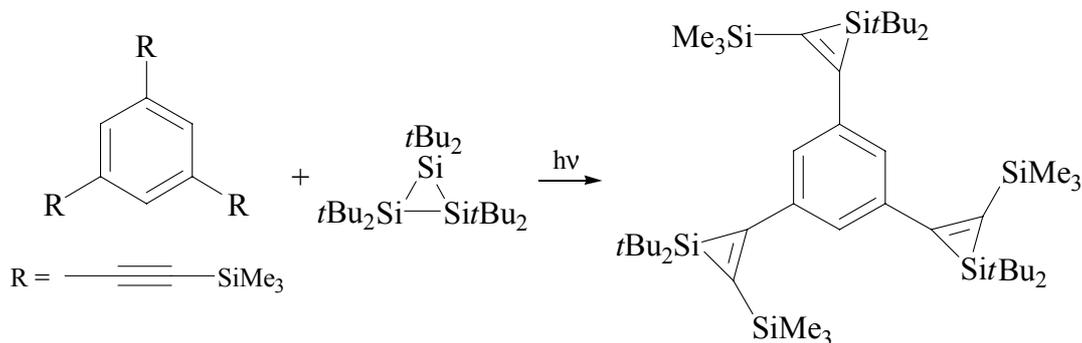
Eine Lösung von 1,03 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (2,4 mmol) und 0,31 g (0,8 mmol) des Aromaten in 80 ml *n*-Hexan wurde 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Nach dieser Zeit zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine fast vollständige Reaktion des Cyclotrisilans an. Die Aufarbeitung der hellbraunen Lösung erfolgte wie gewohnt durch Abtrennen der flüchtigen Komponenten im Vakuum und versuchte Kristallisation aus den gängigen Lösungsmitteln. Es ließ sich jedoch kein Feststoff aus der Lösung isolieren, und auch die NMR-spektroskopischen Daten brachten keine verwertbaren Resultate.

3.4.37 Versuchte Umsetzung von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ mit 1,3,5-Tris(3,3-dimethylbut-1-ynyl)benzol



Eine Lösung von 0,89 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (2,1 mmol) und 0,25 g (0,8 mmol) des Aromaten in 80 ml *n*-Hexan wurde 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Die flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Aus dem hellbraunen Rückstand ließ sich weder durch Kristallisation noch über Kurzwegdestillation ein Produkt abtrennen. Ebenso lieferten die NMR-Spektren keine auswertbaren Ergebnisse.

3.4.38 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von 1,3,5-Tris(trimethylsilylethinyl)benzol



Eine Lösung von 1,00 g $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ (2,3 mmol) und 0,30 g 1,3,5-Tris(trimethylsilylethinyl)benzol (0,82 mmol) in 80 ml *n*-Hexan wurde 5 h bei Raumtemperatur belichtet. Das Lösungsmittel wurde gegen 5 ml Toluol ausgetauscht. Aus der Lösung kristallisierten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 0,46 g (71 %) farblose Kristalle.

2-[3,5-bis[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en-2-yl]phenyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en

Fp.: $244\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz), δ [ppm]:

0,42 (s, 27H, SiMe_3)

1,15 (s, 54H, *t*Bu)

7,93 (s, 3H, Aryl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75 MHz), δ [ppm]:

0,74 (C_p , SiMe_3)

21,19 (C_q , *t*Bu)

30,67 (C_p , *t*Bu)

130,17 (C_t , Aryl)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

$-13,46$

$-71,53$

137,90 (C_q , Aryl)

158,37; 174,11 (C_q)

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

1581 (m), 1551 (s, C=C)

Elementaranalyse:

berechnet ($\text{C}_{45}\text{H}_{84}\text{Si}_6$)

C: 68,10 %

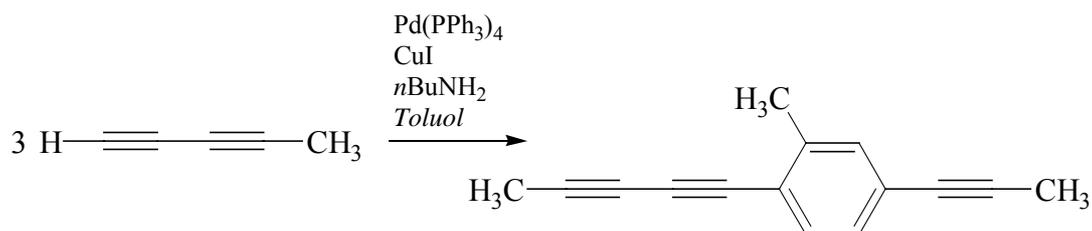
H: 10,67 %

gefunden

C: 67,69 %

H: 10,93 %

3.4.39 Bildung von 2-Methyl-1-(1,3-pentadiinyl)-4-(1-propinyl)benzol



In 60 ml Toluol wurden 1,37 g (18,7 mmol) *n*-Butylamin, 0,41 g (0,35 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 0,16 g (0,84 mmol) Kupfer(I)-iodid vorgelegt. Anschließend wurde die Lösung mit 0,85 g (13,3 mmol) Penta-1,3-diin versetzt. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht gerührt und dann mit 100 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung gequenchet. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte zweimal mit einer Ammoniumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand über Säulenflashchromatographie aufgetrennt. Als Laufmittel wurde *n*-Hexan/Diethylether (10:1) verwendet. Das farblose Produkt wurde anschließend abdestilliert und aus *n*-Hexan kristallisiert. Die Ausbeute betrug 0,28 g (33 %).

2-Methyl-1-(1,3-pentadiinyl)-4-(1-propinyl)benzol

Ep.: 67 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz), δ [ppm]:

1,43 (s, 3H, CH₃)

1,65 (s, 3H, CH₃)

2,19 (s, 3H, CH₃)

7,07 (dd, 1H, Aryl-H)

7,12 (s, 1H, Aryl-H)

7,21 (d, 1H, Aryl-H, ³J 4,7)

¹³C-NMR (C₆D₆, 75 MHz), δ [ppm]:

4,00; 4,03; 20,36 (C_p, CH₃)

65,35; 73,44; 80,25; 80,29; 81,85; 88,18 (C_q, C≡C)

121,58; 125,10 (C_q, Aryl-C)

129,09; 132,86; 133,13 (C_t, Aryl-C)

141,83 (C_q, Aryl-C)

MS (CI, Ammoniak), m/z [%]:

210 [M+NH₃]⁺ (100), 193 [M]⁺ (19)

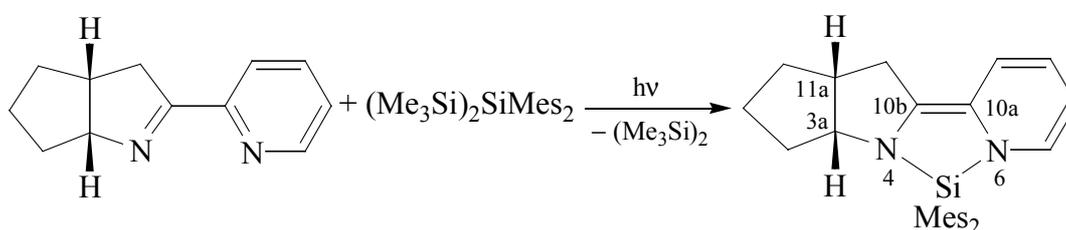
IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

3057 (w), 3027 (w) (Aryl-H); 2957 (w), 2915 (s), 2835 (w) ($-\text{CH}_3$); 2242 (vs), 2226 (vs), 2148 (s) ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1597 (s) ($\text{C}=\text{C}$ -Aromat)

Elementaranalyse:

berechnet ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}$)	C: 93,71 %	H: 6,29 %
gefunden	C: 93,74 %	H: 6,37 %

3.4.40 Photolyse von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-trisilan in Gegenwart von (all-*R*)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en



1 g (2,4 mmol) des acyclischen Trisilans und 0,45 g (2,4 mmol) des Imins wurden in *n*-Hexan (80 ml) gelöst und 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Die rote Lösung wurde im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt, mehrere Tage auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und das Produkt (0,4 g; 38 %) in Form dunkelroter Kristalle isoliert.

(all-*R*)-1,2,3,3a,11,11a-Hexahydro-5,5-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-cyclopenta[4',5']pyrrolo[1',2':3,4][1,3,2]diazasilolo[1,5-*a*]pyridin

Fp.: 148 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz), δ [ppm]:

1,19–1,45 (m, 6H, 1-H₂ 2-H₂ 3-H₂)
 2,03 (dd, 1H, 11-H, 2J 15,4; 3J 6,0)
 2,07 (s, 3H, *p*-CH₃)
 2,09 (s, 3H, *p*-CH₃)
 2,34 (s, 6H, *o*-CH₃)
 2,43 (s, 6H, *o*-CH₃)
 2,53 (dd, 1H, 11-H, 2J 15,4; 3J 9,5)
 2,61 (m, 1H, 11a-H)
 3,81 (ddd, 1H, 3a-H, $^3J_{3a,3}$ 3,7; $^3J_{3a,3}$ 7,0; $^3J_{3a,11a}$ 14,1)

4,88 (ddd, 1H, 8-H, $^3J_{8,7}$ 7,2; $^3J_{8,9}$ 5,5; $^4J_{8,10}$ 0,9)
 5,44 (dd, 1H, 9-H, $^3J_{9,10}$ 10,0; $^3J_{9,8}$ 5,5)
 5,94 (dd, 1H, 10-H, $^3J_{10,9}$ 10,0; $^4J_{10,8}$ 0,9)
 6,13 (dd, 1H, 7-H, $^3J_{7,8}$ 7,2; $^4J_{7,9}$ 0,9)
 6,69 (s, 4H, Aryl-H)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:

21,06; 21,10 (C_p , $p\text{-CH}_3$)	118,06 (C_q , 10b-C)
23,94; 24,06 (C_p , $o\text{-CH}_3$)	119,96 (C_t , 10-C)
25,01; 32,63; 34,20 (C_s , 1-C 2-C 3-C)	122,42 (C_q , 10a-C)
30,68 (C_s , 11-C)	129,70 (C_t , Aryl-C)
46,84 (C_t , 11a-C)	132,60 (C_t , 7-C)
63,75 (C_t , 3a-C)	133,45; 139,23; 139,47; 142,55; 142,94 (C_q , Aryl-C)
103,11 (C_t , 8-C)	
116,64 (C_t , 9-C)	

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

-17,71

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

452 [M] $^+$ (100)

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

1604 (vs), 1632 (m, C=C)

Elementaranalyse:

berechnet ($\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}$)	C: 79,59 %	H: 8,02 %	N: 6,19 %
gefunden	C: 79,40 %	H: 8,20 %	N: 6,00 %

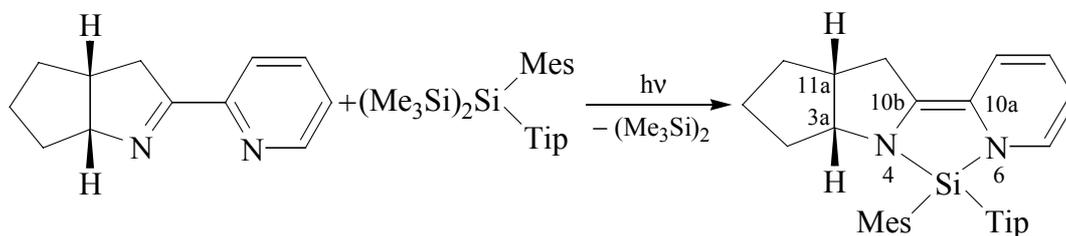
Drehwert (n -Hexan), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$:

- 476,67 ($c = 0,03$, n -Hexan)

UV/Vis-Spektrum (n -Hexan), $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ [nm]:

456 (1520)

3.4.41 Photolyse von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(2,4,6-triisopropylphenyl)-2-(2,4,6-trimethylphenyl)trisilan in Gegenwart von (all-*R*)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en



Die Lösung des acyclischen Trisilans (1,3 g, 2,6 mmol) und des Imins (0,49 g, 2,6 mmol) in 80ml *n*-Hexan wurde 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Die tiefrote Reaktionslösung wurde im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt und mehrere Tage auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die dunkelroten Kristalle (0,6 g; 43 %) enthielten ein 1:1-Gemisch der Diastereomere im Hinblick auf das stereogene Zentrum am Siliciumatom.

(3*aR*,11*aR*,*RS*_{Si})-1,2,3,3*a*,11,11*a*-Hexahydro-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-5-(2,4,6-triisopropylphenyl)cyclopenta[4',5']pyrrolo[1',2':3,4][1,3,2]diazasilolo[1,5-*a*]pyridin
 Ep.: 128 °C

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz), δ [ppm]:

1,14 (d, 6H, *i*-Pr, 3J 6,5)

1,19 (d, 6H, *i*-Pr, 3J 7,1)

1,21 (d, 6H, *i*-Pr, 3J 7,2)

1,22 (d, 12H, *i*-Pr, 3J 7,2)

1,24 (d, 6H, *i*-Pr, 3J 6,6)

1,26–1,29; 1,30–1,34; 1,40–1,45; 1,49–1,59 (m, 12H, 1-H₂ 2-H₂ 3-H₂)

2,02–2,07 (m, 2H, 11-H)

2,05 (s, 3H, *p*-CH₃)

2,07 (s, 3H, *p*-CH₃)

2,38 (s, 12H, *o*-CH₃)

2,52–2,63 (m, 3H, 11*a*-H 11-H)

2,69 (m, 1H, 11*a*-H)

2,77 (sept, 2H, *i*-Pr, 3J 6,7)

3,47 (sept, 4H, *i*-Pr, 3J 6,6)

3,76 (ddd, 1H, 3*a*-H, $^3J_{3*a*,3}$ 3,8; $^3J_{3*a*,3}$ 7,2; $^3J_{3*a*,11*a}}*$ 14,2)

3,93 (ddd, 1H, 3a-H, $^3J_{3a,3}$ 5,0; $^3J_{3a,3}$ 7,0; $^3J_{3a,11a}$ 14,1)
4,90 (ddd, 1H, 8-H, $^3J_{8,7}$ 7,5; $^3J_{8,9}$ 5,5; $^4J_{8,10}$ 0,9)
4,95 (ddd, 1H, 8-H, $^3J_{8,7}$ 7,5; $^3J_{8,9}$ 5,5; $^4J_{8,10}$ 0,9)
5,42 (dd, 1H, 9-H, $^3J_{9,10}$ 9,5; $^3J_{9,8}$ 5,2)
5,45 (dd, 1H, 9-H, $^3J_{9,10}$ 9,2; $^3J_{9,8}$ 5,4)
5,90 (dd, 1H, 10-H, $^3J_{10,9}$ 9,6; $^4J_{10,8}$ nicht aufgelöst)
5,94 (dd, 1H, 10-H, $^3J_{10,9}$ 9,7; $^4J_{10,8}$ nicht aufgelöst)
6,32 (dd, 1H, 7-H, $^3J_{7,8}$ 7,5; $^4J_{7,9}$ 0,8)
6,35 (dd, 1H, 7-H, $^3J_{7,8}$ 7,4; $^4J_{7,9}$ 0,8)
6,65 (s, 2H, Aryl-H)
6,66 (s, 2H, Aryl-H)
7,15 (s, 4H, Aryl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125 MHz), δ [ppm]:

21,04; 21,08 (C_p , $p\text{-CH}_3$)
24,03 (C_p , $i\text{-Pr}$)
24,15 (C_p , $o\text{-CH}_3$)
24,83; 24,88; 25,15; 25,25 (C_p , $i\text{-Pr}$)
30,88; 31,17 (C_s , 11-C)
32,07; 32,61; 33,88; 34,04; 34,12; 35,25 (C_s , CH_2)
34,61; 34,62 (C_t , $i\text{-Pr}$)
46,50; 46,90 (C_t , 11a-C)
63,31; 64,08 (C_t , 3a-C)
103,17; 103,27 (C_t , 8-C)
116,54; 116,71 (C_t , 9-C)
118,28 (C_q , 10b-C)
119,93; 119,99 (C_t , 10-C)
121,66; 121,75 (C_t , Aryl-C)
122,66; 122,72 (C_q , 10a-C)
129,46; 129,51 (C_t , Aryl-C)
132,84 (C_t , 7-C)
131,63; 133,39; 134,17; 138,65; 139,00; 141,58; 142,16; 150,96; 151,27; 154,17; 154,68 (C_q , Aryl-C)

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

-17,77

-16,85

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

536 $[\text{M}]^+$ (20)

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

1602 (vs), 1638 (w, C=C)

Elementaranalyse:

berechnet ($\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Si}$)	C: 80,54 %	H: 9,01 %	N: 5,22 %
gefunden	C: 80,32 %	H: 9,18 %	N: 5,17 %

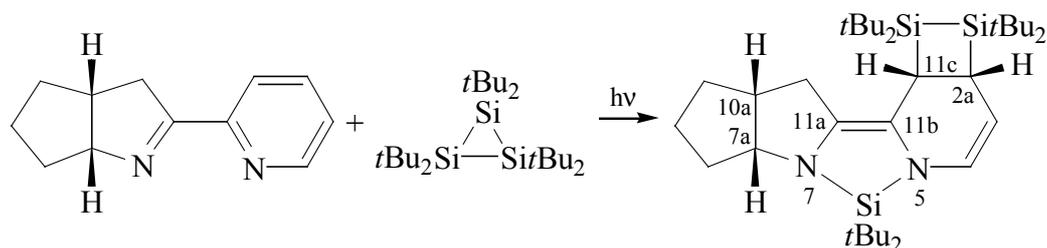
Drehwert (n -Hexan), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$:

- 638 ($c = 0.03$)

UV/Vis-Spektrum (n -Hexan), $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ [nm]:

466 (1220)

3.4.42 Photolyse von $(t\text{Bu}_2\text{Si})_3$ in Gegenwart von (all- R)-3-Pyridin-2-yl-azabicyclo[3.3.0]oct-2-en



Die Lösung des Cyclotrisilans (1,0 g, 2,3 mmol) und des Imins (0,43 g, 2,3 mmol) in 80 ml n -Hexan wurde 6 h bei Raumtemperatur belichtet. Anschließend wurde der Reaktionsansatz auf 5 ml eingengt und einige Tage bei -30 °C aufbewahrt. Das Produkt (0,58 g; 41 %) wurde in Form farbloser Kristalle isoliert.

(11cS,2aR,7aR,10aR)-1,1,2,2,6,6-Hexa-*tert*-butyl-1,2,2a,7a,8,9,10,10a,11,11c-decahydrocyclopenta[4',5']pyrrolo[1',2':3,4][1,3,2]diazasilolo[1,5-*a*][1,2]disileto[3,4-*c*]pyridin

Fp.: 273 °C

¹H-NMR (C₆D₆, 500 MHz), δ [ppm]:

1,11 (s, 9H, *t*Bu)
1,19 (s, 9H, *t*Bu)
1,24 (s, 9H, *t*Bu)
1,31 (s, 9H, *t*Bu)
1,34 (s, 9H, *t*Bu)
1,42 (s, 9H, *t*Bu)
1,36–1,46 (m, 2H, 9-H 10-H)
1,51–1,62 (m, 3H, 8-H 10-H)
1,69–1,76 (m, 1H, 9-H)
2,10 (ddd, 1H, 11-H, ²*J* 18,7; ³*J*_{11,10a} 11,0; *J* 1,4)
2,58–2,66 (m, 2H, 10a-H 11-H)
2,86 (ddd, 1H, 2a-H, ³*J*_{2a,11c} 10,4; ³*J*_{2a,3} 2,2; ⁴*J*_{2a,4} 3,3)
2,94 (d, 1H, 11c-H, *J* 10,4)
3,93 (m, 1H, 7a-H)
4,85 (dd, 1H, 3-H, ³*J*_{3,4} 7,7; ³*J*_{3,2a} 2,2)
6,23 (dd, 1H, 4-H, ³*J*_{4,3} 7,7; ⁴*J*_{4,2a} 3,3)

¹³C-NMR (C₆D₆, 125 MHz), δ [ppm]:

22,37; 22,41; 22,63; 23,57; 25,22; 25,44; 26,75; 27,13; 32,78; 35,62 (C_s, CH₂; C_t, CH; C_q, *t*Bu)
27,74; 28,55 (C_p, *t*Bu)
31,40; 31,56; 32,91; 32,99 (C_p, *t*Bu)
32,29 (C_s, 11-C)
46,56 (C_t, 10a-C)
63,77 (C_t, 7a-C)
97,52 (C_t, 3-C)
111,59 (C_q)*
128,28 (C_t, 4-C)

*Das zweite C_q-Signal wird vermutlich durch das Lösungsmittel C₆D₆ überlagert.

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 59,6 MHz), δ [ppm]:

3,19

26,76

43,77

MS (CI, Isobutan), m/z [%]:

612 $[\text{M}-\text{H}]^+$ (100)

IR (KBr), ν [cm^{-1}]:

1618 (w), 1653 (w), 1677 (vs, C=C)

Elementaranalyse:

berechnet ($\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{Si}_3$)	C: 70,51 %	H: 11,17 %	N: 4,56 %
gefunden	C: 70,67 %	H: 11,02 %	N: 4,52 %

Drehwert (*n*-Hexan), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$:

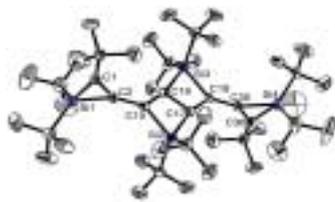
-328,1 ($c = 0,53$)

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan), $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ [nm]:

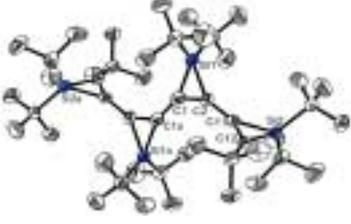
275 (8005)

3.5 Kristall- und Messdaten sowie Orts- und Auslenkungsparameter zu den Röntgenstrukturanalysen

3.5.1 Röntgenstrukturanalyse von 3,6-Bis[1,1,3-tri-*tert*-butyl-1*H*-silacyclopropen]-2,2,5,5-tetra-*tert*-butyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien

Summenformel	$C_{48}H_{90}Si_4$	
Molmasse	779,56 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 15,9676(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,4427(6)$ Å $\beta = 111,464(5)^\circ$ $c = 19,9608(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$	
Volumen	$5173,9(4)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1,001 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,143 mm ⁻¹	
F(000)	1736	
Kristallgröße	0,61 x 0,43 x 0,23 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,34 bis 25,90°	
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$; $-21 \leq k \leq 21$; $-22 \leq l \leq 22$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	38226	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0854]	9474	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4451	
Vollständigkeit für $\theta = 25,90^\circ$	94,1 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9679 und 0,9179	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9474 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F ²	0,821	
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0625; wR2 = 0,1434	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,1261; wR2 = 0,1666	

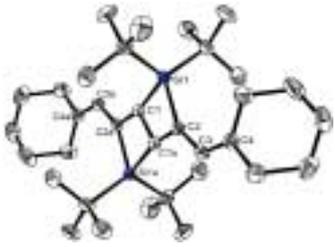
3.5.3 Röntgenstrukturanalyse von 1,1,3,1',1',1'',1'',1''',1''',3'''-Deca-*tert*-butyl-1*H*,1'*H*,1''*H*,1'''*H*-[2,2';3',2'';3'',2''']-quater(silacyclopropen)

Summenformel	$C_{48}H_{90}Si_4$	
Molmasse	779,56 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P \bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9,7134(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,579(10)^\circ$ $b = 11,5680(9) \text{ \AA}$ $\beta = 108,411(9)^\circ$ $c = 13,3447(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 110,980(9)^\circ$	
Volumen	$1315,50(18) \text{ \AA}^3$	
Z	1	
Dichte (berechnet)	0,984 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,140 mm ⁻¹	
F(000)	434	
Kristallgröße	0,22 x 0,16 x 0,12 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,32 bis 26,07°	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$; $-14 \leq k \leq 14$; $-16 \leq l \leq 16$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	16086	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0804]	4788	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2629	
Vollständigkeit für $\theta = 26,07^\circ$	92,1 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9833 und 0,9697	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4788 / 0 / 235	
Goodness-of-fit on F ²	0,841	
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0476; wR2 = 0,0918	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,1008; wR2 = 0,1049	
Größtes Maximum und Minimum	594 und -314 e/nm ³	

3.5.4 Röntgenstrukturanalyse von 8-[[7,7-Bis(1,1-dimethylethyl)-7-silabicyclo[4.2.0]oct-8-en-8-yl]ethinyl]-7,7-bis(1,1-dimethylethyl)-7-silabicyclo[4.2.0]oct-8-en

Summenformel	C ₃₂ H ₅₄ Si ₂	
Molmasse	494,93 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	
Zelldimensionen	a = 13,1174(5) Å α = 90° b = 47,404(2) Å β = 90° c = 10,255(4) Å γ = 90°	
Volumen	6376(3) Å ³	
Z	8	
Dichte (berechnet)	1,031 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,128 mm ⁻¹	
F(000)	2192	
Kristallgröße	0,41 x 0,40 x 0,32 mm ³	
Gemessener θ-Bereich	2,56 bis 25,89°	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16; -58 ≤ k ≤ 58; -12 ≤ l ≤ 12	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12266	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0506]	3098	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2762	
Vollständigkeit für θ = 25,89°	99,6 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9601 und 0,9493	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3098 / 1 / 154	
Goodness-of-fit on F ²	0,978	
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0315; wR2 = 0,0767	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0372; wR2 = 0,0785	
Absolute Strukturparameter	-0,02(10)	
Größtes Maximum und Minimum	160 und -140 e/nm ³	

3.5.5 Röntgenstrukturanalyse von 3,6-Bis(cyclohexylidenmethyl)-2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-1(6),3-dien

Summenformel	$C_{34}H_{58}Si_2$	
Molmasse	522,98 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 11,0550(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17,9892(9)$ Å	$\beta = 96.543(7)^\circ$
	$c = 8,4091(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1661,43(17)$ Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,045 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,126 mm ⁻¹	
F(000)	580	
Kristallgröße	0,50 x 0,24 x 0,11 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,17 bis 25,91°	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$; $-22 \leq k \leq 22$; $-9 \leq l \leq 9$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12194	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0562]	3023	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2061	
Vollständigkeit für $\theta = 25,91^\circ$	93,4 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9863 and 0,9397	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3023 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F ²	0,861	
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0336; wR2 = 0,0723	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0592; wR2 = 0,0780	
Größtes Maximum und Minimum	287 und -147 e/nm ³	

3.5.6 Röntgenstrukturanalyse von 1,1,2,2,6,6,7,7-Octakis(1,1-dimethylethyl)-5,10-dimethylen-1,2,6,7-tetrasilacyclodeca-3,8-diin

Summenformel	$C_{40}H_{76}Si_4$	
Molmasse	669,37 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 11,0844(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 19,5735(7)$ Å $\beta = 98,670(3)^\circ$ $c = 19,5787(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$	
Volumen	$4199,3(2)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1,059 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,166 mm ⁻¹	
F(000)	1488	
Kristallgröße	0,60 x 0,50 x 0,43 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,13 bis 25,89°	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$; $-23 \leq k \leq 24$; $-22 \leq l \leq 23$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31930	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0511]	7719	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	6300	
Vollständigkeit für $\theta = 25,89^\circ$	94,7 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9319 und 0,9067	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7719 / 0 / 464	
Goodness-of-fit on F ²	1,035	
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0579; wR2 = 0,1464	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0710; wR2 = 0,1527	
Größtes Maximum und Minimum	1309 und -352 e/nm ³	
Bemerkung	Die asymm. Einheit enthält zwei halbe Moleküle. Das zweite Molekül (Si3 – C40) ist fehlgeordnet	

und wurde mit dem Besetzungsfaktor $\frac{3}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ auf zwei Positionen verfeinert.

3.5.7 Röntgenstrukturanalyse von 2-[(E)-2-[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en-2-yl]ethenyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en

Summenformel	$C_{28}H_{56}Si_4$	
Molmasse	505,09 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P \bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 7,7683(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 96,979(8)^\circ$ $b = 10,0800(7) \text{ \AA}$ $\beta = 94,730(8)^\circ$ $c = 12,0377(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 111,425(7)^\circ$	
Volumen	$862,72(10) \text{ \AA}^3$	
Z	1	
Dichte (berechnet)	$0,972 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0,185 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	280	
Kristallgröße	$0,55 \times 0,44 \times 0,37 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2,56 bis $25,93^\circ$	
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8; -12 \leq k \leq 12; -14 \leq l \leq 14$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10486	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0393]	3110	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2566	
Vollständigkeit für $\theta = 25,94^\circ$	92,2 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9347 und 0,9050	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3110 / 0 / 145	
Goodness-of-fit on F^2	1,022	
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0289; wR_2 = 0,0765$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0370; wR_2 = 0,0790$	

Größtes Maximum und Minimum 260 und -145 e/nm^3

3.5.8 Röntgenstrukturanalyse von 2,2,5,5-Tetrakis(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-6-[(E)-2-[2,2,5,5-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien-3-yl]ethenyl]-2,5-disilabicyclo[2.2.0]hexa-3,6-dien

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{Si}_4$	
Molmasse	721,46 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P \bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 8,7423(7) \text{ Å}$ $\alpha = 113,124(9)^\circ$ $b = 11,6824(9) \text{ Å}$ $\beta = 91,046(10)^\circ$ $c = 13,7924(11) \text{ Å}$ $\gamma = 109,724(9)^\circ$	
Volumen	$1200,81(16) \text{ Å}^3$	
Z	1	
Dichte (berechnet)	$0,998 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0,150 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	400	
Kristallgröße	$0,25 \times 0,20 \times 0,12 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2,04 bis $25,99^\circ$	
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10$; $-14 \leq k \leq 14$; $-16 \leq l \leq 16$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15240	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0453]	4373	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2909	
Vollständigkeit für $\theta = 25,99^\circ$	92,7 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9823 and 0,9636	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4373 / 0 / 214	
Goodness-of-fit on F^2	0,951	
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0415$; $wR_2 = 0,1008$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0684$; $wR_2 = 0,1095$	
Größtes Maximum und Minimum	368 and -287 e/nm^3	

3.5.9 Röntgenstrukturanalyse von 2-[3,5-bis[1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en-2-yl]phenyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-3-(trimethylsilyl)silacycloprop-2-en

Summenformel	$C_{45}H_{84}Si_6$	
Molmasse	793,67 g/mol	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	1,54184 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zelldimensionen	$a = 14,9910(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 26,3400(15)$ Å $\beta = 90,092(4)^\circ$ $c = 55,045(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$	
Volumen	$21735(2)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	0,970 Mg/m ³	
Strahlung	Cu-K α ($\lambda = 1,54184$ Å)	
Absorptionskoeffizient	1,614 mm ⁻¹	
F(000)	7008	
Kristallgröße	0,30 x 0,25 x 0,20 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	5,84 bis 64,47°	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$; $-30 \leq k \leq 22$; $-62 \leq l \leq 62$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	34182	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0459]	11627	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	10039	
Vollständigkeit für $\theta = 25,94^\circ$	63,6 %	
Absorptionskorrektur	SADABS psi-scan (Bruker AXS)	
Max. und min. Transmission	0,7385 und 0,6432	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11627 / 0 / 922	
Goodness-of-fit on F ²	1,100	
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0679; wR2 = 0,1812	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0780; wR2 = 0,1877	
Größtes Maximum und Minimum	841 und -476 e/nm ³	

3.5.10 Röntgenstrukturanalyse von 1,1,2,2,3,3,4-Heptakis(1,1-dimethylethyl)-cyclotetrasilan

Summenformel	$C_{28}H_{64}Si_4$	
Molmasse	513,15 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	
Zelldimensionen	$a = 11,9038(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17,8291(7)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 15,3731(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$	
Volumen	$3262,7(2)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1,045 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,196 mm ⁻¹	
F(000)	1152	
Kristallgröße	0,65 x 0,44 x 0,34 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,28 bis 25,93°	
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$; $-21 \leq k \leq 21$; $-18 \leq l \leq 18$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22898	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0489]	3173	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2085	
Vollständigkeit für $\theta = 25,93^\circ$	99,5 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9362 und 0,8830	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3173 / 0 / 227	
Goodness-of-fit on F ²	0,990	
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0412; wR2 = 0,1148	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0635; wR2 = 0,1249	
Größtes Maximum und Minimum	587 und -405 e/nm ³	

3.5.11 Röntgenstrukturanalyse von 7-[Bis(1,1-dimethylethyl)silyl]-1,1-bis(1,1-dimethylethyl)-1*H*-indeno[2,1-*b*]silet

Summenformel	C ₂₆ H ₄₂ Si ₂ *CDCl ₃	
Molmasse	531,16 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 8,4052(6) Å α = 72,334(12)° b = 12,2900(14) Å β = 87,475(11)° c = 16,2456(16) Å γ = 71,056(11)°	
Volumen	1509,7(3) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,166 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,396 mm ⁻¹	
F(000)	568	
Kristallgröße	0,95 x 0,17 x 0,10 mm ³	
Gemessener θ-Bereich	2,57 bis 25,94°	
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9; -15 ≤ k ≤ 15; -19 ≤ l ≤ 19	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18457	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,1186]	5478	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	2506	
Vollständigkeit für θ = 25,94°	92,9 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9614 und 0,7046	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5478 / 0 / 293	
Goodness-of-fit on F ²	0,783	
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0518; wR2 = 0,0805	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,1320; wR2 = 0,0972	
Größtes Maximum und Minimum	239 und -238 e/nm ³	

3.5.12 Röntgenstrukturanalyse von (11c*S*,2a*R*,7a*R*,10a*R*)-1,1,2,2,6,6-Hexa-*tert*-butyl-1,2,2a,7a,8,9,10,10a,11,11c-decahydrocyclopenta[4',5']pyrrolo-[1',2':3,4][1,3,2]diazasilolo[1,5-*a*][1,2]disilolo[3,4-*c*]pyridin

Summenformel	C ₃₆ H ₆₈ N ₂ Si ₃	
Molmasse	613,19 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>C</i> 2	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 26,2381(15) Å α = 90° <i>b</i> = 9,2920(3) Å β = 105,905(7)° <i>c</i> = 16,1808(10) Å γ = 90°	
Volumen	3793,9(3) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Dichte (berechnet)	1,074 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,150 mm ⁻¹	
F(000)	1360	
Kristallgröße	0,72 x 0,26 x 0,12 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,34 bis 25,95°	
Indexbereich	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 30, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14144	
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> (int) = 0,0376]	6894	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	5698	
Vollständigkeit für $\theta = 25,95^\circ$	93,7 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9822 and 0,8995	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6894 / 1 / 370	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0,913	
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0351; <i>wR</i> ₂ = 0,0729	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0,0473; <i>wR</i> ₂ = 0,0762	
Absoluter Strukturparameter	-0,05(8)	
Größtes Maximum und Minimum	373 and -181 e/nm ³	

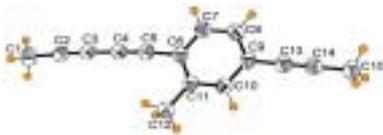
3.5.13 Röntgenstrukturanalyse von (all-*R*)-1,2,3,3a,11,11a-Hexahydro-5,5-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-cyclopenta[4',5']pyrrolo[1',2':3,4][1,3,2]di-azasilolo[1,5-*a*]pyridin

Summenformel	C ₃₀ H ₃₆ N ₂ Si	
Molmasse	452,70 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 7,5318(2) Å $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 13,3032(5) Å $\beta = 90^\circ$ <i>c</i> = 25,6712(5) Å $\gamma = 90^\circ$	
Volumen	2572,18(13) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Dichte (berechnet)	1,169 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,111 mm ⁻¹	
F(000)	976	
Kristallgröße	0,70 x 0,55 x 0,50 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,82 bis 25,97°	
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 9$; $-16 \leq k \leq 16$; $-29 \leq l \leq 28$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18649	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0443]	4806	
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	4434	
Vollständigkeit für $\theta = 25,97^\circ$	94,8 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9464 and 0,9261	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4806 / 0 / 298	
Goodness-of-fit on F ²	1,056	
Engültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0414; wR2 = 0,1121	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0455; wR2 = 0,1161	
Absoluter Strukturparameter	-0,01(12)	
Größtes Maximum und Minimum	310 and -279 e/nm ³	

3.5.14 Röntgenstrukturanalyse von (3aR,11aR,RS_{Si})-1,2,3,3a,11,11a-Hexahydro-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-5-(2,4,6-triisopropylphenyl)cyclopenta-[4',5']pyrrolo[1',2':3,4][1,3,2]diazasilolo[1,5-a]pyridin

Summenformel	C ₃₆ H ₄₈ N ₂ Si	
Molmasse	536,85 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 1	
Zelldimensionen	a = 9,7011(5) Å α = 96,862(8)° b = 11,7040(8) Å β = 100,249(7)° c = 14,5936(10) Å γ = 100,163(7)°	
Volumen	1585,37(17) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1,125 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,100 mm ⁻¹	
F(000)	584	
Kristallgröße	0,60 x 0,45 x 0,17 mm ³	
Gemessener θ-Bereich	2,11 bis 25,91°	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11; -14 ≤ k ≤ 14; -17 ≤ l ≤ 17	
Anzahl der gemessenen Reflexe	19376	
Unabhängige Reflexe [R(int) = 0,0722]	11412	
Beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)]	5634	
Vollständigkeit für θ = 25,91°	93,0 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9832 and 0,9424	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11412 / 3 / 703	
Goodness-of-fit on F ²	0,792	
Engültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0486; wR2 = 0,0874	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,1156; wR2 = 0,1025	
Absoluter Strukturparameter	-0,1(2)	
Größtes Maximum und Minimum	204 and -199 e/nm ³	

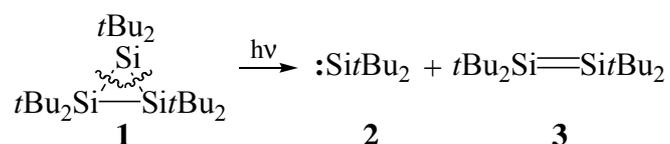
3.5.15 Röntgenstrukturanalyse von 2-Methyl-1-(1,3-pentadiinyl)-4-(1-propinyl)benzol

Summenformel	C ₁₅ H ₁₂	
Molmasse	192,29 g/mol	
Temperatur	193(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Zelldimensionen	<i>a</i> = 6,8624(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 12,1578(15) Å	$\beta = 90,530(8)^\circ$
	<i>c</i> = 13,5279(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1128,61(18) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1,131 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0,064 mm ⁻¹	
F(000)	408	
Kristallgröße	0,31 x 0,30 x 0,11 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2,25 bis 25,94°	
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$; $-14 \leq k \leq 14$; $-16 \leq l \leq 16$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	9102	
Unabhängige Reflexe [<i>R</i> (int) = 0,0779]	2084	
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1027	
Vollständigkeit für $\theta = 25,94^\circ$	94,5 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0,9930 und 0,9805	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	2084 / 0 / 184	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0,792	
Engültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0364; <i>wR</i> 2 = 0,0730	
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0,0935; <i>wR</i> 2 = 0,0847	
Größtes Maximum und Minimum	129 und -119 e/nm ³	

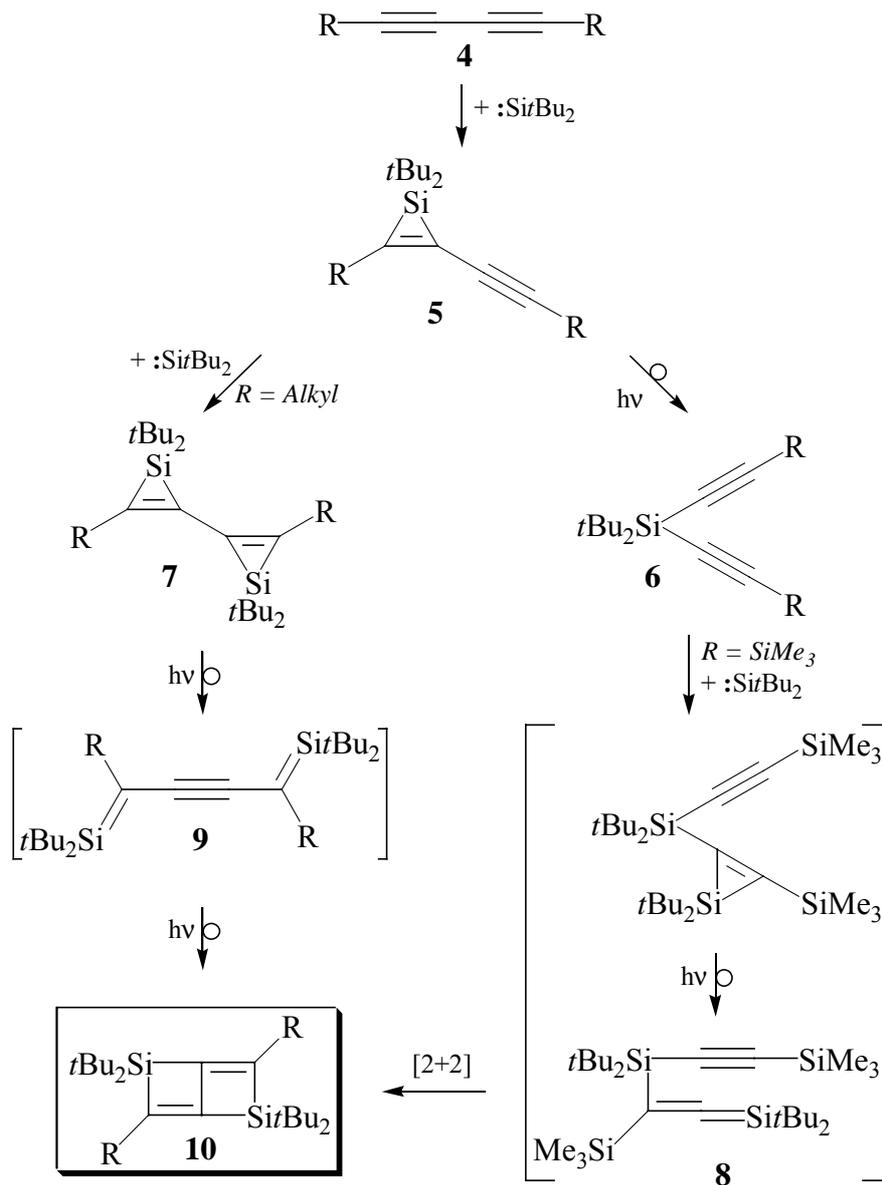
4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die systematischen Untersuchungen der Reaktionsweisen von Silylenen und Disilenen mit konjugierten Di- und Oligoacetylenen fortgeführt.

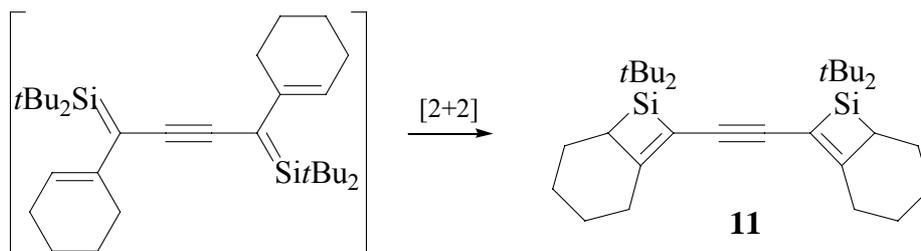
Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan (**1**) zerfällt bei Belichtung in Di-*tert*-butylsilylen (**2**) und Tetra-*tert*-butyldisilen (**3**) und eignet sich somit in idealer Weise zur simultanen Freisetzung dieser reaktiven Spezies, die sich Anwesenheit eines geeigneten Reaktionspartners abfangen lassen.



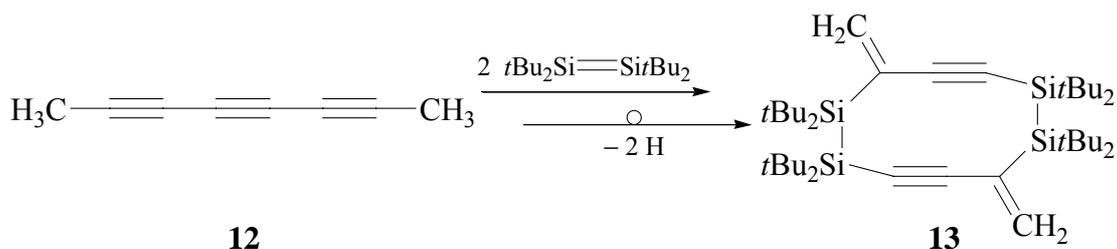
In Gegenwart von alkyl- oder silylsubstituierten Buta-1,3-dienen **4** addiert das Silylen **2** zunächst an eine der beiden Dreifachbindungen unter Ausbildung von Cycloaddukten, den Silacyclopropenen **5**, oder kurz Silirenen. Bei weiterer Belichtung lagern die Silirene photoinduziert über 1,2-Wanderung der Alkynylgruppe und Öffnung des Dreirings zu Dialkynylsilanen **6** um oder reagieren – in Gegenwart eines Überschusses an Cyclotrisilan – zu C–C-verknüpften Bis(silirenen) **7** weiter. Die Umlagerungsgeschwindigkeit wird maßgeblich von den Substituenten am Ausgangsilan beeinflusst und nimmt mit steigendem Elektronendruck in Richtung $\text{Me} < t\text{Bu} < \text{SiMe}_3$ zu. Aus diesem Grund ist ein trimethylsilylsubstituiertes Siliren vom Typ **5** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und isomerisiert unmittelbar zum Silan **6**. Dieses Silan reagiert bei erneuter Photolyse mit Silylenen vermutlich über ein intermediäres Silaallen **8** zum Bicyclus **10** weiter und unterscheidet sich dadurch in charakteristischer Weise von den alkylsubstituierten Derivaten, die unter analogen Bedingungen chemisch inert sind. Dieser Unterschied ist bemerkenswert, zumal sich alkylsubstituierte Bis(silirene) bei anhaltender Belichtung ebenfalls über acetylenverbrückte Bis(silaethene) vom Typ **9** zu den entsprechenden Bicyclen umlagern.



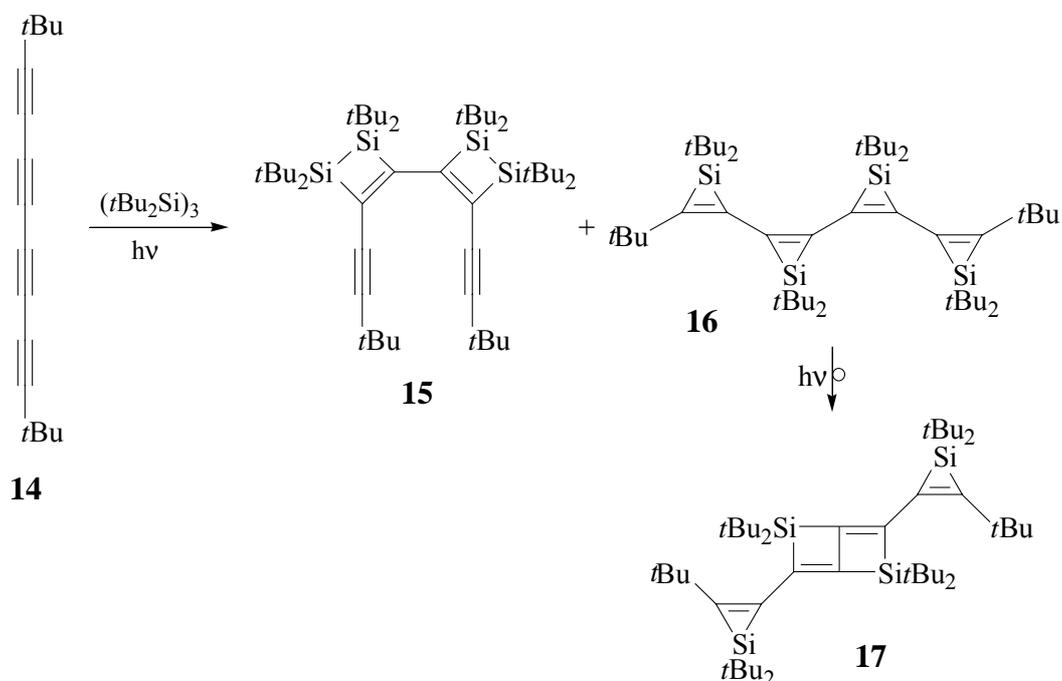
Obwohl Bis(silathene) vom Typ **9** unter photochemischen Bedingungen nicht stabil sind und sofort zu Bicyclen isomerisieren, konnte deren Existenz indirekt über eine Abfangreaktion mit einem Diin nachgewiesen werden, das benachbarte, wenig abgeschirmte Doppelbindungen trägt. In diesem Fall entsteht in guter Ausbeute das acetylenverbrückte Bis(silacyclobuten) **11**.



Die Cophotolyse von Cyclotrisilan **1** mit Octa-2,4,6-triin ergab ausschließlich den zehngliedrige Ring **13** in geringer Ausbeute. Es ist anzunehmen, dass die Reaktionssequenz mit der Addition von einem oder zwei Molekülen des Disilens **3** an die Dreifachbindungen beginnt. Vermutlich lagert sich das Primärprodukt intramolekular um, dabei werden zwei Wasserstoffatome aus den Methylgruppen eliminiert und die ursprüngliche zentrale Dreifachbindung des Triins wird gespalten.

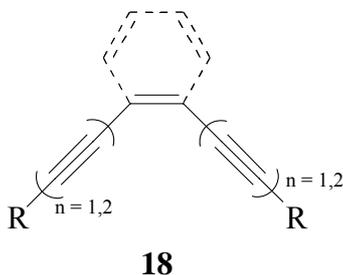


Das Tetrain **14** bildet mit Silylenen das isolierbare Quatersiliren **16**, das bei weiterer Belichtung zum Bicyclus **17** isomerisiert. Die gleichzeitig mitestehenden Disilene addieren an die beiden inneren, weniger abgeschirmten Dreifachbindungen des Tetrains und liefern ein C–C-verknüpftes Bis(disilacyclobuten) **15**, das abweichend von den meisten anderen Butadienen in der *s-cis*-Konformation vorliegt.

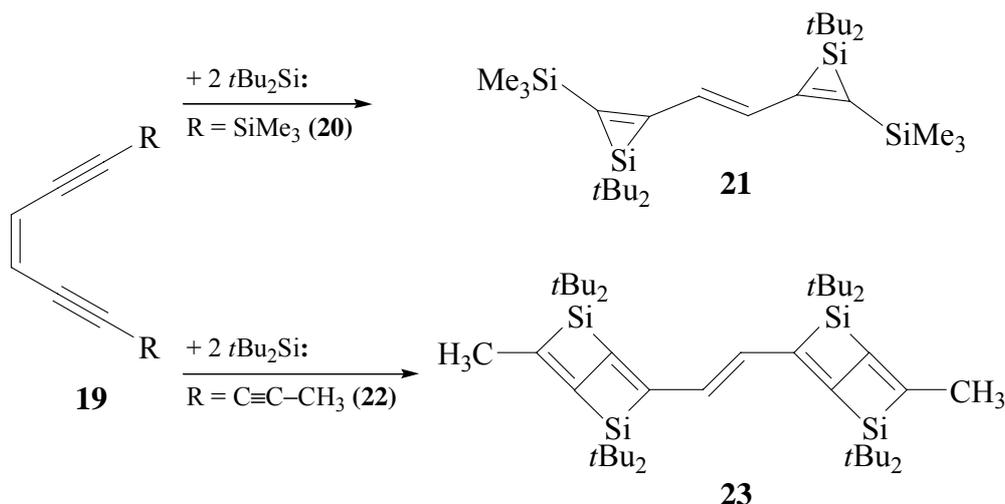


Neben der Untersuchung von Substituenteneinflüssen wurden außerdem Silylen- und Disilenreaktionen mit alkinylsubstituierten Olefinen und Aromaten vom Typ **18** durchgeführt.

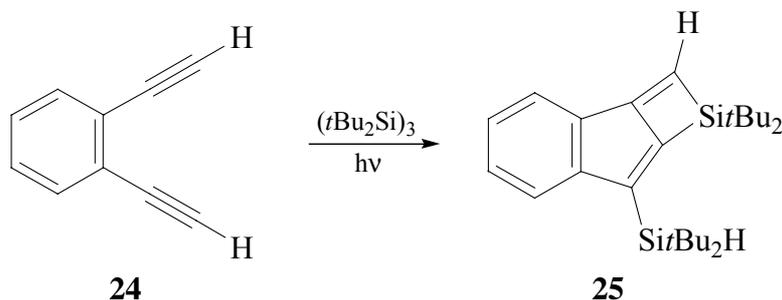
Diese Verbindungen lassen sich als Triine und Pentaine auffassen, bei denen die mittlere Dreifachbindung durch eine olefinische oder aromatische C-C-Bindung ersetzt ist.



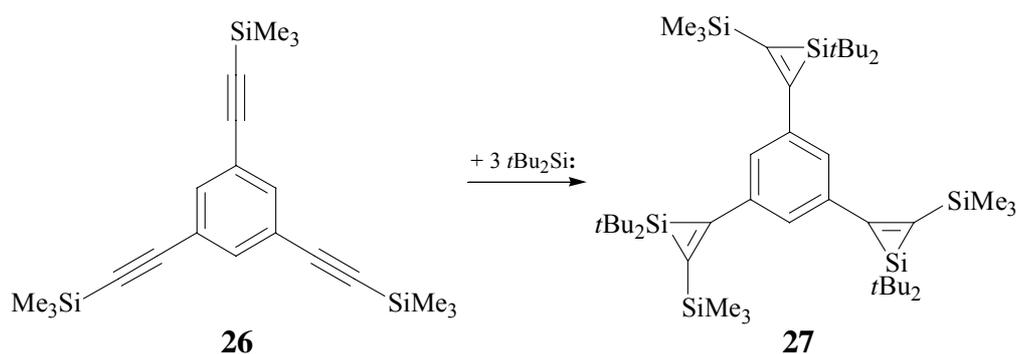
Während im Fall von Endiin **20** eine zweifache Silylenaddition an die beiden Dreifachbindungen stattfindet und so Verbindung **21** liefert, ist Molekül **23** wahrscheinlich das umgelagerte Folgeprodukt eines mit **16** vergleichbaren Quatersilirens. In beiden Fällen isomerisiert die zentrale Doppelbindung in die energieärmere (*E*)-Form, so dass die Moleküle **21** und **23** in der all-*trans*-Form vorliegen.



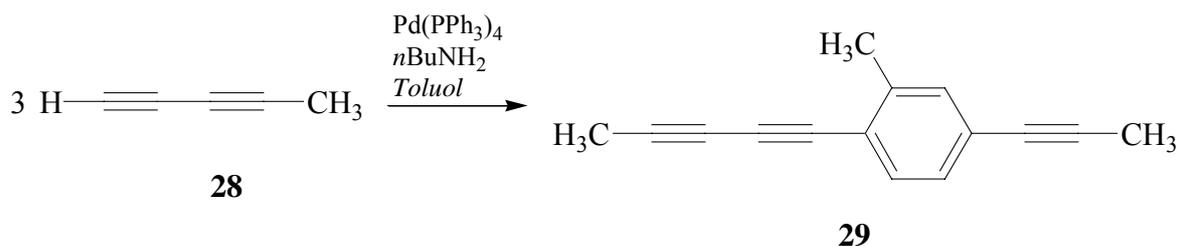
Vorausgegangene Untersuchungen von Silylen- und Disilenreaktionen mit Phenylacetylen ließen es vielversprechend erscheinen, diese Reaktionen auf Aromaten zu übertragen, die mehr als einen Ethinylrest tragen. So reagiert *o*-Diethinylbenzol (**24**) über einen noch ungeklärten Reaktionsmechanismus zum Tricyclus **25**, dessen zentrale Struktureinheit von einem silylenverbrückten Fulven abgeleitet werden kann.



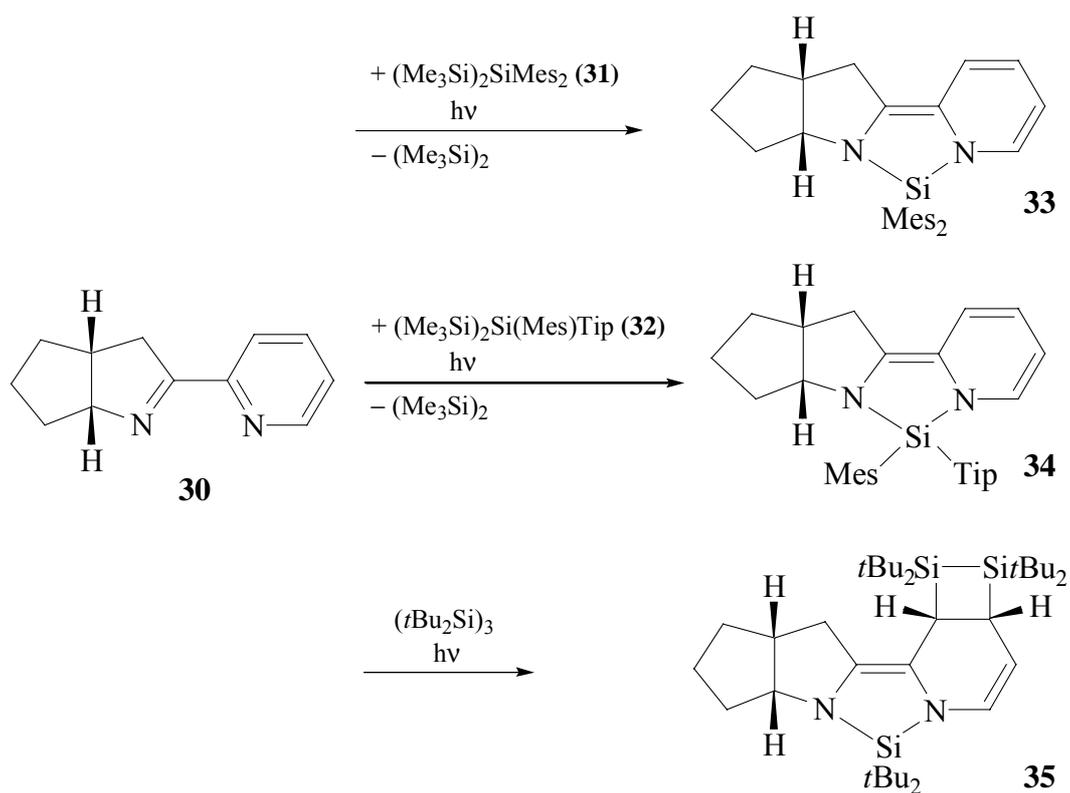
Obwohl nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Reaktion im Fall von **24** durch eine zweifache Silylenaddition initiiert wird, scheint die Reaktion des Disilens **3** mit einer Dreifachbindung und darauf folgenden Umlagerungs- und Cyclisierungsschritten naheliegender. In **26** dagegen blockieren die voluminösen Trimethylsilylsubstituenten eine mögliche Annäherung der sperrigen Disilene; die kleineren Silylenmoleküle reagieren dagegen bereitwillig mit den Dreifachbindungen und liefern in respektabler Ausbeute das Addukt **27**.



In einer der Reppe-Cyclooligomerisierung von Acetylen verwandten Reaktion konnte in der vorliegenden Arbeit erstmals eine Trimerisierung von Penta-1,3-diin **28** beobachtet werden. Der Schlüsselschritt dieser Palladiumsalz-katalysierten Reaktion ist vermutlich ein mononuklearer cyclischer Übergangszustand, in dem zwei Diene an Palladium koordiniert sind. Die Anlagerung des dritten Pentadiins schließt den Katalysezyklus.



Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Silylen- und Disilenreaktionen mit dem chiralen Pyridin-2-carbaldimin **30** durchgeführt. Dieser nicht ganz neue Reaktionstyp wurde bereits in unserem Arbeitskreis mit verwandten Ketiminen untersucht, jedoch ließ sich bislang noch keine zu **35** analoge Verbindung strukturell charakterisieren. Neben dem Cyclotrisilan **1** kamen darüber hinaus die symmetrisch und unsymmetrisch substituierten acyclischen Trisilane **31** und **32** zum Einsatz. Es konnte gezeigt werden, dass die chirale Information in **30** keinen Einfluss auf das neu entstehende stereogene Zentrum am Siliciumatom in **34** hat.



Die hier aufgezeigten Ergebnisse machen deutlich, wie vielfältig und unerwartet die Reaktionen von Silylenen und Disilylenen mit konjugierten Oligoinen verlaufen. Für zukünftige Untersuchungen wären insbesondere Palladiumkatalysierte Silyltransferreaktionen von Siliranen auf Acetylene interessant wie sie kürzlich von Woerpel et al. beschrieben wurden. Auf diese Weise ließen sich möglicherweise Silylenreaktionen mit Oligoinen durchführen, die unter Photolysebedingungen instabil sind.

5 Publikationen

1. D. Ostendorf, L. Kirmaier, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch: „Silylene Reactions with Buta-1,3-diyne: Cycloadditions, Insertions, and Rearrangements“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2301.
2. D. Ostendorf, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch: „Silylene and Disilene Additions to an Octa-1,3,5,7-tetrayne: Formation of a C–C-Linked Quatersilirene“, *Organometallics* **2000**, *19*, 4938.
3. K. Peters, E.-M. Peters, D. Ostendorf, M. Weidenbruch: „Crystal structure of bis(3,3-dimethylbut-1-ynyl)di-*tert*-butylsilane, $(C_4H_9C_2)_2Si(C_4H_9)_2$ “, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 35.
4. D. Ostendorf, W. Saak, D. Haase, M. Weidenbruch: „Silylene reactions with 1,7-octadiene-3,5-diyne: evidence for the intermediate formation of a bis(silaethene)“, *J. Organomet. Chem.* **2001**, im Druck.
5. N. Graf von Keyserlingk, J. Martens, D. Ostendorf, W. Saak, M. Weidenbruch: „Stereoselective cycloaddition of silylenes and a disilene to an enantiomerically pure cyclic ketimine derived from an industrial waste material“, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 706.
6. D. Ostendorf, W. Saak, D. Haase, M. Weidenbruch: „Crystal structure of 1,1,2,2,6,6,7,7-octa-*tert*-butyl-5,10-dimethylene-1,2,6,7-tetrasilacyclodeca-3,8-diyne, $C_{40}H_{76}Si_4$ “, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
7. D. Ostendorf, W. Saak, M. Weidenbruch: „Reactions of Silylenes with Acetylenes and 1,3-Diacetylenes Linked by C–C Multiple Bond Units“, *Organometallics*, im Druck.
8. D. Ostendorf, W. Saak, D. Haase, M. Weidenbruch: „Crystal structure of 2-methyl-1-(1,3-pentadiynyl)-4-(1-propynyl)benzene, $C_{15}H_{12}$ “, *Z. Kristallogr.*, eingereicht.

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1999 bis Juni 2001 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch im Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch für die interessante Themenstellung und die Förderung dieser Arbeit sowie für die ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und die sehr herzliche Betreuung, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitreferats.

Ferner danke ich besonders Herrn Dipl. Chem. W. Saak und Herrn Dipl. Ing. D. Haase für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen. Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **90** gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. B. Krebs und Herrn Dr. F. Rogel, Münster.

Frau M. Rundshagen, Herrn D. Neemeyer und Herrn Dr. A. Grybat danke ich für die Aufnahme der zahlreichen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Herrn Prof. Dr. H. Marsmann, Paderborn, danke ich für die Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren.

Bei Herrn R. Schmidt bedanke ich mich für die vielen gaschromatographischen Untersuchungen, für die Messung der UV/Vis-Spektren und für die präparativen HPLC-Trennungen.

Herrn Dipl. Ing. K. H. Plate danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Für das Korrekturlesen des Manuskriptes sowie für die Hilfestellung bei diversen Computerproblemen möchte ich mich bei Herrn Dipl. Chem. F. Stabenow und Herrn Dipl. Chem. A. Grybat bedanken.

Für die stete Hilfsbereitschaft möchte ich mich insbesondere bei Frau M. Ahrnsen und Frau Dr. A. Schäfer bedanken. Außerdem gilt mein Dank Herrn Dipl. Chem. S. Boomgaarden, Herrn Dipl. Chem. F. Stabenow, Herrn Dipl. Chem. F. Meiners und Herrn Dipl. Chem.

G. Ramaker für das sehr gute Arbeitsklima und für die gute Zusammenarbeit im gemeinsamen und benachbarten Labor. Bedanken möchte ich mich auch bei allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise von Herrn Prof. Dr. M. Weidenbruch, Herrn Prof. Dr. W. Uhl und Herrn Prof. Dr. R. Beckhaus für die ständige Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Schließlich geht mein größter Dank an meine lieben Eltern, die mir mit jeglicher Art von Unterstützung, Verständnis und Hilfe über die vielen Jahre zur Seite standen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Detlev Ostendorf
Geburtsdatum	06.07.1972
Geburtsort	Oldenburg
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1979-1983	Grundschule Petersfehn
1983-1985	Orientierungsstufe Friedrichsfehn
1985-1989	Realschule Bad Zwischenahn
1989-1992	Gymnasium Bad Zwischenahn/Edeweicht

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Wehrersatzdienst

1992-1993	Wehrersatzdienst als Rettungssanitäter beim DRK Ammerland
-----------	---

Hochschulausbildung

WS 1993 / 1994	Beginn des Chemiestudiums an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
07.1996	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
03.1999	Abschluss des Diplomstudiums an der Carl von Ossietzky Wahlpflichtfach: Technische Chemie
Seit 01.04.1999	Dissertation im Fachbereich Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Arbeitskreis von Prof. M. Weidenbruch

Berufstätigkeit

Seit 01.04.1999	wissenschaftl. Angestellter nach BAT IIa/2 beim Land Niedersachsen
-----------------	---

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Oldenburg, Oktober 2001