

## Silaethene XVI [1]

### Bildung und Reaktivität der Silaethene $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}=\text{CHCH}_2'\text{Bu}$ und $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2'\text{Bu}$

Silaethenes XVI [1]

Formation and Reactivity of the Silaethenes  $\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}=\text{CHCH}_2'\text{Bu}$  and  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2'\text{Bu}$

Joseph Grobe\*, Harald Ziemer

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster,  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

Z. Naturforsch. **49b**, 1101–1114 (1994); eingegangen am 14. Februar 1994

Silaethenes, Neopentyl, Cycloaddition Reactions with Dienes, Disilane Formation

The reactions of  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  or  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$  with  $t\text{BuLi}$  in pentane solution at low temperatures ( $-78$  to  $20^\circ\text{C}$ ) are governed by the addition of  $t\text{BuLi}$  to one of the vinyl groups, followed by  $\text{LiCl}$  elimination to yield the silaethenes  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}=\text{CHNp}$  (**1**) and  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CHNp}$  (**2**), respectively. The following reactions of **1** and **2** without or with trapping reagents have been studied in some detail. Both silaethenes undergo dimerization with formation of 1,3-disilacyclobutane derivatives, in case of **2** accompanied by trimers. A surprise is the generation of the disilanes  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}'\text{Bu})\text{Si}(\text{Me})\text{Vi}(\text{CH}_2\text{CH}_2'\text{Bu})$  (**3**) and  $\text{Vi}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}'\text{Bu})\text{SiVi}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2'\text{Bu})$  (**17**) very probably by intermolecular ene-type reactions. With DMB or isoprene as trapping agents [4+2]-cycloadducts **11**, **14**, **15**, **21**, ene-products **10**, **13** and substitution products **12**, **22** are obtained. A very efficient indirect detection of **1** and **2** has been achieved with  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  as quenching reagent, which gives excellent yields of the adducts  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{Np}$  (**16**, 91%) and  $\text{Vi}_2\text{Si}(\text{OMe})\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{Np}$  (**23**, 76%), respectively. Problems in the characterization of isomer mixtures arise from difficulties in the GC separation procedure and from the limited thermal stabilities of some of the products. **1** and **2** are very similar with respect to the reactivity of the  $\text{Si}=\text{C}$  double bond, but differ considerably in their tendency to undergo polymerization which is connected to the number of vinyl groups. Therefore, the yields of the typical  $\text{Si}=\text{C}$  products is drastically reduced in the case of **2**. In spite of separation problems most of the products have been characterized by a combination of GC/MS, GC/FT-IR and NMR measurements.

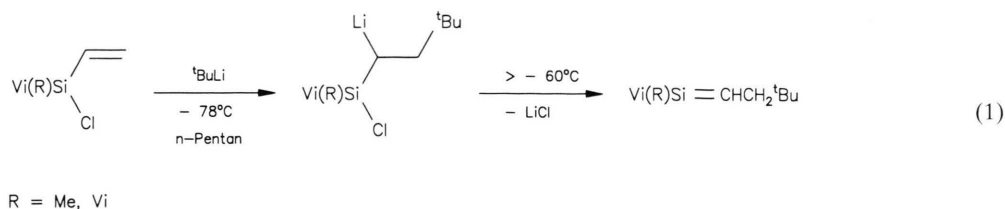
## 1. Einleitung

Silaethene  $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}=\text{CH}_2$  mit gleichen oder verschiedenen Substituenten am Si lassen sich – wie wir vor kurzem am Beispiel der Vertreter  $\text{Vi}(\text{R})\text{Si}=\text{CH}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Vi}$ ) [1] zeigen konnten – durch Gasphasenpyrolyse der entsprechenden Monosilacyclobutane erzeugen. Für vergleichende Reaktivitätsstudien interessieren uns bei tiefen Temperaturen zugängliche Derivate mit dem gleichen Substitutionsmuster am Silicium. Nach Untersuchungen von P. R. Jones [2, 3] und eigenen Ergebnissen [4] sollten sich solche Verbindungen in Lösung bei tiefen Temperaturen durch Addition von  $t\text{BuLi}$  an die Vinylhalogensilane  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$

oder  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$  und anschließende 1,2-LiCl-Eliminierung darstellen lassen.

In der vorliegenden Arbeit geht es vor allem um die Frage, ob die bei tiefen Temperaturen in Pentan erzeugten Neopentylsilaethene in gleicher Weise reagieren wie die zwischen  $700$  und  $800^\circ\text{C}$  bei  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  mbar erhaltenen Analoga. In der Gasphase ist das Reaktionsgeschehen durch die Bildung der dimeren 1,3-Disilacyclobutane und die intramolekulare Isomerisierung der Silaethene zu den Siliranen bestimmt, die unter Allenabspaltung die Silylene  $\text{H}(\text{R})\text{Si}$ : ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Vi}$ ) liefern. Der sichere Nachweis der reaktiven Zwischenstufen  $\text{Vi}(\text{R})\text{Si}=\text{CH}_2$  und  $\text{H}(\text{R})\text{Si}$ : gelang durch Abfangreaktionen mit DMB [1]. – Wir berichten hier über die nach Gl. (1) erfolgende Darstellung der Verbindungen  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}=\text{CHCH}_2'\text{Bu}$  (**1**) und  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2'\text{Bu}$  (**2**) sowie über ihre Folgeprodukte ohne oder mit Abfangreagenzien wie DMB.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Grobe.



## 2. Ergebnisse und Diskussion

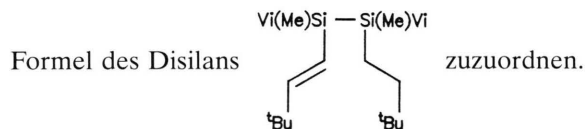
### 2.1. Untersuchungen mit $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$ (VMCS) als Edukt

Die Umsetzung von  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  mit  $\text{tBuLi}$  in *n*-Pentan führt bei langsamer Erwärmung von  $-78$  auf  $20^\circ\text{C}$  zu einem Gemisch von fünf Produkten, bei denen es sich nach GC/MS-Untersuchungen um Dimere des Silaethens  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}=\text{CHNp}$  handelt (s. Gaschromatogramm in Abb. 1). Während sich die Produkte (4–7) der Peaks 2–5 in ihren Massenspektren nicht signifikant unterscheiden, hebt sich die Verbindung (3) des Peaks 1 in ihrer Fragmentierung deutlich von den übrigen ab. 3 wurde zur Charakterisierung durch präparative Gaschromatographie in reiner Form isoliert. Die Auftrennung der Produkte 4–7 gelang dagegen nicht.

Die NMR-Spektren der Mischung von 4–7 bestätigen die erwartete Bildung isomerer 1,3-Disila-

cyclobutane. Für die Anordnung der Substituenten Vi und Me an den Si- und Np an den C-Atomen des Vierringes ergeben sich wie für die Dimeren des  $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}=\text{CHNp}$  [5] fünf Möglichkeiten. Bei der großen Ähnlichkeit dieser Produkte überrascht es nicht, daß die vollständige Trennung selbst auf gaschromatographischem Weg nicht gelingt.

Der rein isolierten Verbindung 3 ist auf Grundlage der spektroskopischen Untersuchungen die



Der Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  mit  $\text{tBuLi}$  läßt sich damit vereinfacht durch Gl. (2) wiedergeben. Ob dabei die Zwischenstufe  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}(\text{Cl})\text{CHLiCH}_2\text{tBu}$  durchlaufen wird, läßt sich aus den experimentellen Befunden nicht sicher ableiten, wird aber durch die entsprechende Reaktion von  $\text{Vi}(\text{Me})_2\text{SiCl}$  mit  $\text{tBuLi}$  in THF [2] nahegelegt.

Die Bildung des Disilans 3 war aufgrund der Ergebnisse bei der Pyrolyse des  $\text{Vi}(\text{Me})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  [1] nicht zu erwarten. Auch bei anderen in Lösung erzeugten Silaethenen  $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}=\text{CHNp}$  wurden entsprechende Disilane bisher nicht nachgewiesen. Dagegen wurden C-verknüpfte Kettenverbindungen des Typs 8 und 9 postuliert [2–5]. Diese entstehen bevorzugt in THF als Lösungsmittel und lassen sich als Folgeprodukte des  $\alpha$ -Lithiosilans gemäß Gl. (3) deuten. In Kohlenwasserstoffen bilden sie sich nur in Anteilen von 5%.

Für die Bildung des Disilans 3 sind zwei Mechanismen in Betracht zu ziehen:

1. Eine Reaktionsfolge nach Gl. (4), bei der durch Kopf/Kopf-Dimerisierung des Silaethens, homolytische Ringspaltung und 1,5-H-Verschiebung das Endprodukt erreicht wird. Solche Dime-

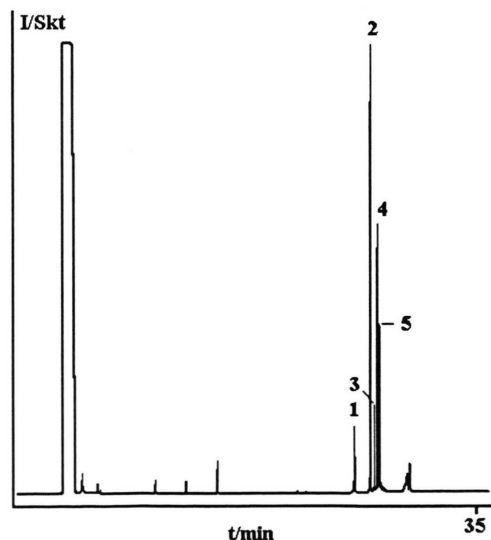
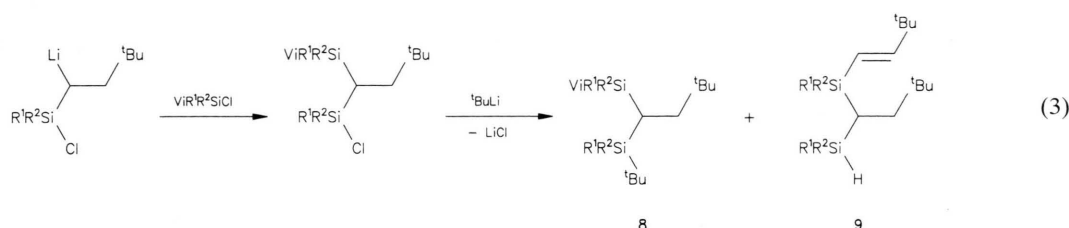
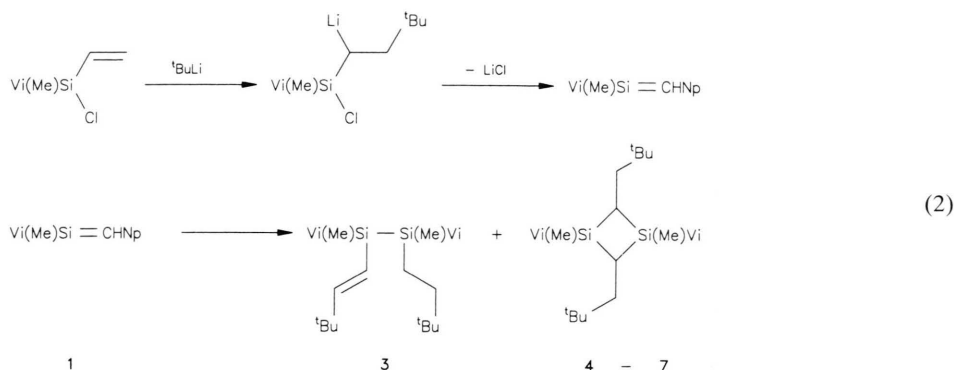


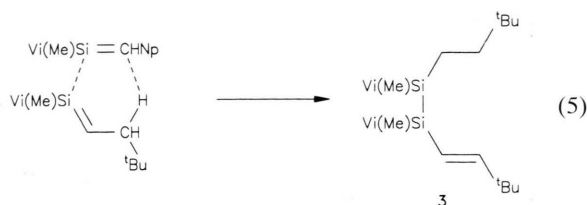
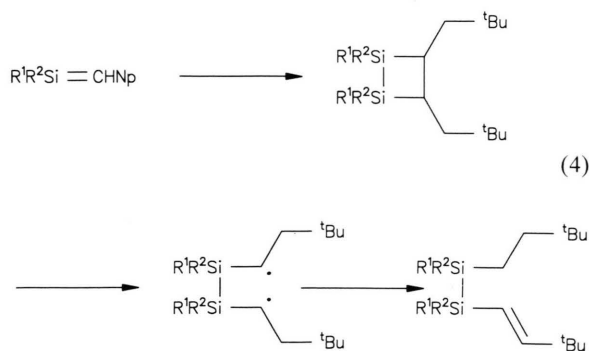
Abb. 1. Chromatogramm des Produktgemisches der Umsetzung von VMCS mit  $\text{tBuLi}$  (Peak 1: 25,6 min, 3%; Peak 2: 26,8 min, 26%; Peak 3: 27,2 min, 4%; Peak 4: 27,3 min, 13%; Peak 5: 27,4 min, 7%).

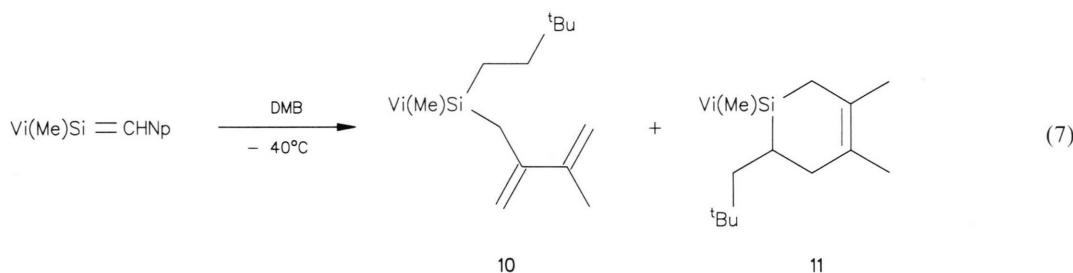
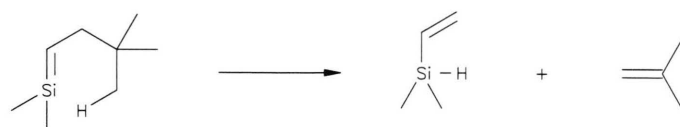
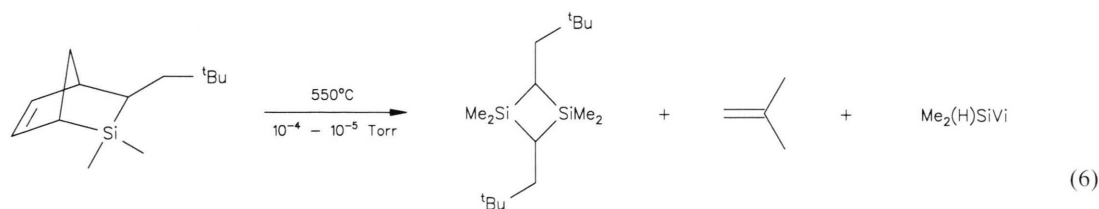


risierungsprozesse sind in der Literatur beschrieben [6, 7]. Sie laufen trotz der Polarität der Si=C-Bindung unter Bildung von 1,2-Disilacyclobutanen ab und lassen sich durch sterische und elektronische Substituenteneffekte beeinflussen. So schreiben A. G. Brook *et al.* [7] den durch Photolyse von Acylpolysilanen entstehenden Silathenen, z. B.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{R})\text{OSiMe}_3$ , eine deutlich weniger polare Si=C-Doppelbindung zu, so daß, unterstützt durch den sterischen Einfluß des Substituenten R, die Kopf/Kopf-Verknüpfung bevorzugt wird. Auch bei der Pyrolyse des

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> bei 400 °C im Stickstoffstrom oder bei 500 °C und 0,07 mbar entsteht neben dem Me<sub>2</sub>SiC(SiMe<sub>3</sub>)MeSiMe<sub>2</sub>C(SiMe<sub>3</sub>)Me das zu **3** analoge Disilan Me<sub>3</sub>SiCHMeSiMe<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>C(SiMe<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>. Seine Bildung wird durch Kopf/Kopf-Dimerisierung und Bindungsbruch zwischen den Ring-C-Atomen des 1,2-Disilacyclobutans über ein diradikalisches Zwischenprodukt formuliert [8]. Allerdings ist ein ähnliches Disilan bei der Flash-Vakuumpyrolyse (750 °C, 0,01 mbar) von Me<sub>3</sub>SiCDN<sub>2</sub> nicht nachzuweisen [9].

2. Eine intermolekulare EN-Reaktion gemäß Gl. (5), ein Weg, der auch von A. G. Brook [10] in Betracht gezogen, allerdings aufgrund von ESR-Untersuchungen, die radikalische Zwischenstufen anzeigten, verworfen wurde. Dagegen gehen





R. T. Conlin *et al.* [11] bei der Pyrolyse des 1,1,2,3-Tetramethylsilacyclobutans von einer intermolekularen EN-Reaktion aus und postulieren für die Bildung von  $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiVi}$  bei der Thermolyse des 2,2-Dimethyl-3-neopentyl-2-silabicyclo[2.2.1]hept-5-ens nach Gl. (6) einen intramolekularen EN-Mechanismus.

Der alternative radikalische Mechanismus ließ sich durch erfolglose Abfangexperimente mit Dichlormethan, das sich bei der Pyrolyse von Allyltrimethylsilan [12] als hervorragender Radikalfänger bewährt hat, ausschließen. Bei der Tieftemperatur-Reaktion des  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  mit  $^t\text{BuLi}$  ist ein radikalischer Mechanismus unwahrscheinlich und die Bildung des Disilans **3** über die EN-Reaktion plausibler. Diese Deutung wird durch die weiter unten beschriebene EN-Reaktion mit DMB bestätigt. Die hier erstmals unter äußerst milden Bedingungen beobachtete Disilanbildung dokumentiert in eindrucksvoller Weise die hohe Reaktivität der Neopentylsilaethene.

## 2.2. Umsetzung von $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$ mit $^t\text{BuLi}$ unter Zusatz von DMB

Für einen Vergleich mit den Gasphasenreaktionen [1], bei denen als Abfangprodukte des Sila-

ethens  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}=\text{CH}_2$  und des Silylens  $\text{Me}(\text{H})\text{Si}$  mit DMB und Isopren das [4+2]- bzw. [4+1]-Cycloaddukt entstehen, war die Umsetzung des Neopentylsilaethens **1** mit DMB von Interesse. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen, insbesondere hinsichtlich der Temperatur für die Zugabe des DMB, läßt sich die Bildung der Dimeren vollständig unterdrücken, so daß fast ausschließlich zwei Abfangprodukte entstehen. Diese sind durch Kurzwegdestillation aus der Reaktionslösung abtrennbar und lassen sich durch präparative Gaschromatographie in reiner Form isolieren. Die umfassende spektroskopische Untersuchung beweist die Bildung des EN-Produktes **10** (35%) und des [4+2]-Cycloadduktes **11** (59%) (Gl. (7)). Die Mengenangaben basieren auf dem Gaschromatogramm der Produktmischung. Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten folgt, daß der Peak für das [4+2]-Cycloaddukt zwei Isomere enthält, die sich in der Stellung des Np-Restes zu den Substituenten Vi und Me am Silicium unterscheiden. Die Auftrennung der E- und Z-Isomeren mittels präparativer Gaschromatographie gelingt nicht. In Einklang mit dem vergleichbaren Raumbedarf von Vi- und Me-Gruppe liegt das E/Z-Verhältnis, bestimmt aus dem Intensitätsverhältnis der SiMe-



Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, bei 1,2:1. Daß der sterische Effekt für das Isomerenverhältnis von Bedeutung ist, zeigt das E/Z-Verhältnis von 72:28 für die Cycloaddukte des  $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}=\text{CHNp}$  an DMB [3].

Die Bildung der [4+2]-Cycloaddukte und der EN-Verbindung **10** steht im Einklang mit Ergebnissen von N. Wiberg [13] und P. R. Jones [3]. In einigen Fällen, z.B. bei den Systemen  $(\text{CH}_2)_3\text{Si}=\text{CHNp}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHNp}$  und  $\text{Vi}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CHNp}$  [4, 14], entstehen zusätzlich [2+2]-Cycloaddukte. Als Gründe dafür werden Ringspannungs- bzw. elektronische Effekte angegeben. Die Bildung des EN-Produktes **10** ist als Bestätigung für den Reaktionsweg (Gl. (5)) zum Disilan **3** zu werten.

### 2.3. Umsetzung des $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$ mit $^t\text{BuLi}$ unter Zusatz von Isopren

Bei dieser Reaktion bieten sich für das intermediär erzeugte Silaethen **1** noch mehr Angriffsmöglichkeiten als mit DMB als Abfangreagenz. Selbst bei Vermeidung der Dimerenbildung wird

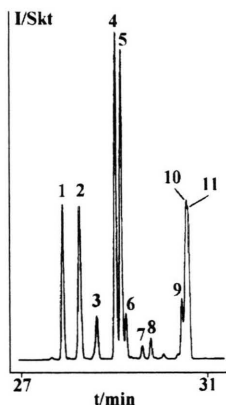


Abb. 2. Teil-Chromatogramm der Isopren-Abfangprodukte von VMCS.

Peak	Menge [%]	Typ
1	8	a
2	9	a
3	3	a
4	16	a
5	15	b
6	2	a
7	<1	a
8	<1	a
9	3	c
10	9	c
11	7	c

Tab. I. Ergebnisse zur Umsetzung von VMCS mit  $^t\text{BuLi}$  und Isopren.

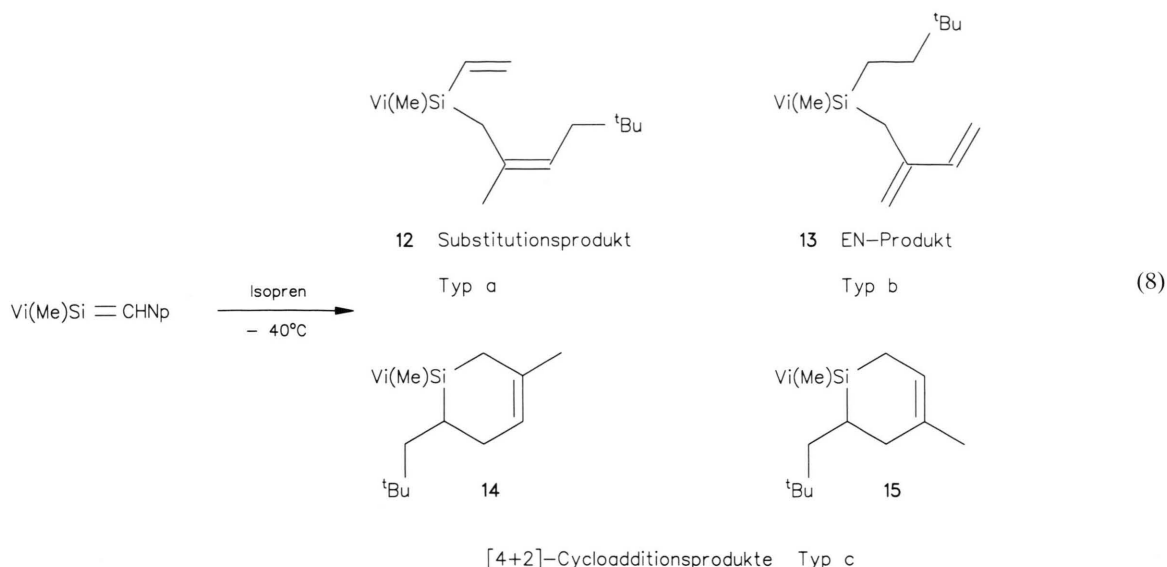
deshalb, wie das Gaschromatogramm der Produktlösung in Abb. 2 zeigt, ein kompliziertes Produktgemisch erhalten. Durch GC/MS-Analysen lassen sich elf isomere Abfangprodukte nachweisen, die aufgrund der beobachteten Fragmentierung allerdings nur drei Produkttypen angehören. In Tab. I sind den Peaks 1–11 der Abb. 2 die aus dem Gesamtchromatogramm ermittelten Mengenangaben sowie die mit a–c gekennzeichneten Produkttypen zugeordnet.

Da beim Übergang von der analytischen zur präparativen Gaschromatographie, d.h. beim Austausch einer Kapillarsäule gegen eine gepackte Säule, die Trennleistung erheblich abnimmt, war die Auftrennung des Produktgemisches in die einzelnen Isomeren aussichtslos. Das Gemisch wurde deshalb in drei Teilfraktionen zerlegt.

Die erste Fraktion enthält zu den Peaks 1 und 2 gehörende Verbindungen, von denen die erste der Gruppe der Substitutionsprodukte zuzuordnen ist, während sich die zweite auf der Säule z.T. zersetzt und in geringem Umfang in ein weiteres bisher nicht identifiziertes Isomeres umwandelt. Peak 3 wird bei der Kühlfallenumschaltung ausgeblendet, so daß diese zum Typ a gehörende Substanz nicht eindeutig charakterisierbar ist.

Die zweite Fraktion besteht hauptsächlich aus der dem Peak 4 zugrundeliegenden Verbindung **12**, die wie die Substanzen zu Peak 1 und 2 zur Gruppe der Substitutionsprodukte zählt, die durch Addition von  $^t\text{BuLi}$  an Isopren und Reaktion der resultierenden Li-Verbindungen mit der SiCl-Funktion des Silans entstehen. Wegen der Bildung unterschiedlicher 1,4- und 1,2- $^t\text{BuLi}$ -Addukte führt die anschließende Substitution zu mehreren Isomeren. **12** aus Peak 4 ließ sich vollständig charakterisieren (Gl. (8)). Die Verbindung **13** des Peaks 5, der als Typ b eine Sonderstellung im Produktspektrum zukommt, wird auf der Säule weitgehend zersetzt. Aufgrund der beobachteten Fragmentierung im Massenspektrum im Vergleich mit den DMB-Abfangprodukten liegt hier mit großer Wahrscheinlichkeit das zu **10** analoge EN-Produkt vor. Die kleinen Produktpeaks 7 und 8 liegen wie Peak 3 im Schnittbereich der Kühlfallenumschaltung und werden ausgeblendet.

In der dritten Fraktion werden die Peaks 9–11 aufgefangen. Sie enthalten ausschließlich Verbindungen des Produkttyps c. Es handelt sich um die



[4+2]-Cycloaddukte **14** und **15** des Silaethens **1** an Isopren. Deshalb ist neben der üblichen E/Z-Isomerie die Regioisomerie durch unterschiedliche Positionen der Methylgruppe an der C=C-Doppelbindung des Ringes zu erwarten.

In Gl. (8) ist der Reaktionsverlauf, soweit analytisch erfaßbar, wiedergegeben. Der im Vergleich zur Reaktion mit DMB höhere Anteil des EN-Produktes **13** findet eine Parallele in Untersuchungen von N. Wiberg [13], der bei Verwendung von Isopren als Abfangreagenz ebenfalls eine höhere Tendenz zur EN-Reaktion verzeichnet.

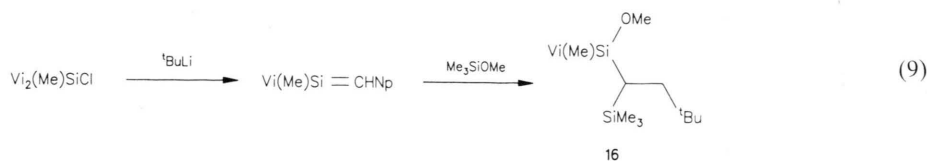
#### 2.4. Umsetzung des $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$ mit $^t\text{BuLi}$ unter Zusatz von $\text{Me}_3\text{SiOMe}$

Bei der Reaktion von  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  mit  $^t\text{BuLi}$  und Isopren als Abfangreagenz entsteht – wie in Abschnitt 2.3. gezeigt – ein kompliziertes und nicht auftrennbares Produktgemisch. Ideal für den Nachweis der Silaethen-Zwischenstufe **1** wäre deshalb ein Reaktionspartner, der nur zu einem Fol-

geprodukt führen würde. Nach Literaturangaben ist dafür Methoxy-trimethylsilan  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  geeignet [15]. Tatsächlich läuft die Umsetzung von  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  mit  $^t\text{BuLi}$  nach Zugabe des Methoxysilans glatt unter Addition des  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  an die Si=C-Doppelbindung von **1** ab (Gl. (9)).

**16** entsteht in hoher Ausbeute und liegt nach den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchung in zwei diastereomeren Formen vor. Aus Abfangreaktionen des Silaethens  $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}=\text{CHNp}$  mit  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  ist bekannt, daß die Konfiguration der Si=C-Verbindung bis 300 °C stabil ist und die Addition des  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  stereospezifisch syn erfolgt [16].

Der glatte Reaktionsverlauf und die problemlose Trennung der Produkte bestätigen die gute Eignung des  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  als Abfangreagenz für Silaethene. Es hat sich auch bei kinetischen Studien [17] gut bewährt. Allerdings läßt sein Einsatz bei der Copyrolyse mit  $\text{Vi}(\text{Me})\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  bei 775 °C Grenzen erkennen [18].



2.5. Untersuchungen mit  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$  (VCS) als Edukt

Obwohl bei dem aus  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  und  $t\text{BuLi}$  erzeugten Silaethen **1** bisher keine Reaktionen nachgewiesen werden konnten, in denen **1** als 2-Sila-butadienderivat fungiert, interessierten die Eigenschaften des potentiell gekreuzt konjugierten Vertreters  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CHNp}$  **2**, der aus  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$  und  $t\text{BuLi}$  bei tiefen Temperaturen in Lösung zugänglich sein sollte. Zusätzliches Interesse bestand an **2** hinsichtlich der Folgereaktionen im Vergleich mit **1** und der Gasphasenspezies  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ .

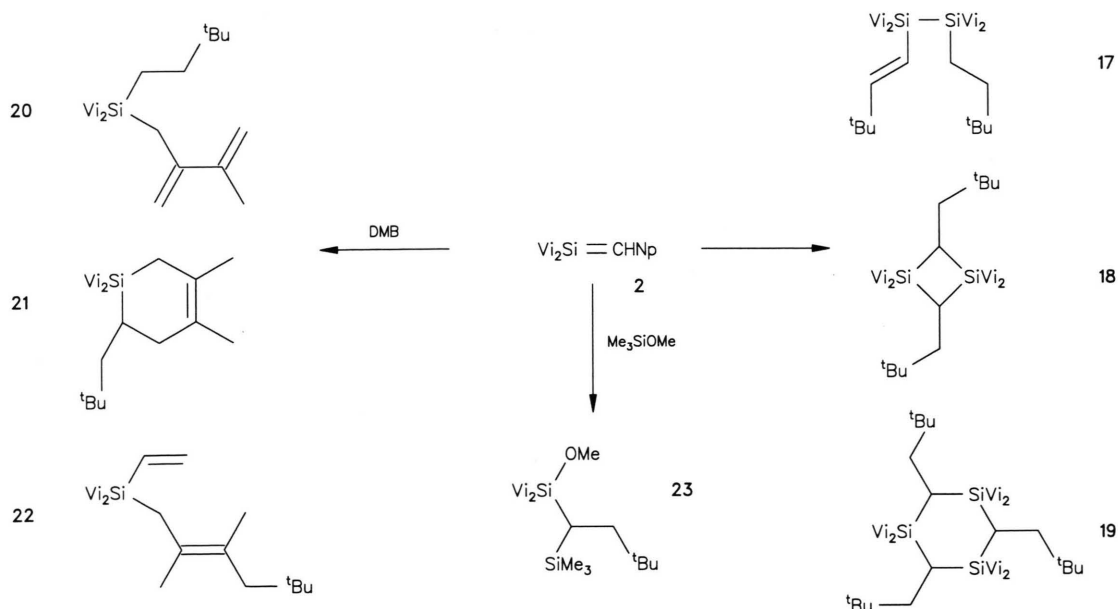
Bei der Optimierung der Reaktionsparameter Temperatur und Konzentration zeigte sich allerdings, daß selbst bei Verwendung stöchiometrischer Mengen  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$  und  $t\text{BuLi}$  in den Produkten oft mehr als eine  $t\text{Bu}$ -Gruppe vorliegt. So entstehen Verbindungen wie  $\text{Vi}_2\text{Si}(t\text{Bu})\text{CH}_2\text{CH}_2t\text{Bu}$  und  $\text{ViSi}(t\text{Bu})(\text{CH}_2\text{CH}_2t\text{Bu})_2$ ; ihre Bildung läßt sich durch einen Überschuß an VCS und durch hohe Verdünnung der Reaktionslösung unterdrücken.

Die nähere Untersuchung ergibt, daß die Folgereaktionen von  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CHNp}$  **2** im wesentlichen denen von **1** entsprechen. Probleme resultieren aus der Hydrolyseempfindlichkeit des überschüssigen VCS in der Reaktionslösung und aus der erhöhten Polymerisationstendenz von **2**. Dadurch kommt es zu erheblichen Ausbeuteverlusten, ver-

bunden mit besonderen Schwierigkeiten in der Aufarbeitung der Produktgemische. Das Reaktionsgeschehen wird vorrangig von der  $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung bestimmt, so daß Konjugationseffekte praktisch nicht nachweisbar sind. In Anlehnung an das ausführlich diskutierte Verhalten von **1** ohne oder mit Abfangreagenzien läßt sich die Reaktivität von **2** durch das in Gl. (10) formulierte Schema beschreiben.

Die Umsetzung von VCS mit  $t\text{BuLi}$  ohne Abfangreaktion liefert als niedermolekulare Produkte das Disilan **17** und ein Gemisch der Dimeren **18**. **17** ließ sich nicht in reiner Form isolieren, jedoch bei kleinen Ansätzen in hoher Verdünnung GC/FT-IR- und GC/MS-analytisch nachweisen. Wegen der Bildung von Polymeren erfolgte die Abtrennung der niedermolekularen Anteile durch Auswaschen der Rückstände mit  $n$ -Pentan. Aus den gesammelten Filtraten ließ sich ein Gemisch aus Di- (**18**, 46%) und Trimeren (**19**, 44%) isolieren und damit auch NMR-spektroskopisch charakterisieren. Proben eines Gemisches aus **17**, **18** und **19** in  $n$ -Pentan polymerisieren innerhalb einiger Monate.

Die Polymerisationstendenz ist bei der Umsetzung von VCS mit  $t\text{BuLi}$  und DMB-Zugabe deutlich geringer, so daß sich aus dem Produktgemisch das EN-Produkt **20** und das [4+2]-Cycloaddukt **21**



Schema [Gl. (10)].

durch präparative Gaschromatographie abtrennen und vollständig charakterisieren lassen. Zwei zusätzlich gebildete Substitutionsprodukte **22** sind wegen der geringen Anteile nur GC/MS- und GC/FT-IR-analytisch zu erfassen. Im Vergleich zum  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  macht sich der Einfluß von drei Vinylgruppen auf die SiCl-Bindung in einer stärkeren Tendenz zur Substitution bemerkbar; in der Produktpalette der Umsetzung von  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  mit  $t\text{BuLi}$  und DMB als Abfangreagenz sind Substitutionsprodukte nicht enthalten, wohl aber bei Verwendung von Isopren.

Auf die Untersuchung der Umsetzung von  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$ ,  $t\text{BuLi}$  und Isopren wurde wegen der erwarteten Komplexität des Produktgemisches verzichtet. Wegen der positiven Erfahrungen mit  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  als Abfangreagenz wurde stattdessen die Reaktion von  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$  mit  $t\text{BuLi}$  und folgender Zugabe des Methoxysilans überprüft. Unter weitgehender Zurückdrängung der konkurrierenden Polymerisation durch Verwendung von überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  wird in hoher Ausbeute das Abfangprodukt **23** (Gl. (10)) erhalten.

### 3. Zusammenfassung

Die Vinylchlorsilane  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  und  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$  reagieren bei tiefen Temperaturen in Pentanlösung mit  $t\text{BuLi}$  bevorzugt unter Addition an eine Vinylgruppe. Aus den resultierenden  $\alpha$ -Lithio-Verbindungen entstehen durch LiCl-Eliminierung die Silaethene  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}=\text{CHNp}$  **1** und  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CHNp}$  **2**, die entweder mit sich selbst zu Disilacyclobutanen (bei **1** und **2**) und Trimeren (nur bei **2**) reagieren oder mit Abfangreagenzien wie DMB oder Isopren [4+2]-Cycloaddukte (**11**, **14**, **15** und **21**), EN-Verbindungen (**10**, **13** und **20**) und Substitutionsprodukte (**12** und **22**) bilden. Erstmals nachgewiesen wurde bei den Umsetzungen ohne Abfangreagenz die Bildung der Disilane **3** bzw. **17**, die als Produkte einer intermolekularen EN-Reaktion zu deuten sind.

Unterschiede in der Reaktivität von **1** und **2** ergeben sich vor allem durch die mit der Zahl der Vinylgruppen ansteigende Polymerisationstendenz. Daher fallen die typischen Folgeprodukte der Silaethen-Zwischenstufe bei **2** in erheblich geringerer Ausbeute an. Als besonders günstiges Abfangreagenz für die Silaethene **1** und **2** erweist sich  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ . Es reagiert in Ausbeuten bis zu 90%

unter Addition an die polare  $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung, wenn man es erst nach Bildung der Silaethene bei Temperaturen zwischen  $-60$  und  $-40^\circ\text{C}$  im Überschuß zusetzt und auf diese Weise Nebenreaktionen weitgehend ausschließt.

Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, daß die in Lösung bei tiefen Temperaturen erzeugten Silaethene **1** und **2** im Unterschied zu den verwandten Vertretern  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}=\text{CH}_2$  und  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CH}_2$  in der Gasphase keine Isomerisierungstendenz zu Siliranen  $\text{R}(\text{H})\text{SiCH}(\text{Np})\text{C}=\text{CH}_2$  mit anschließender Bildung von Silylenen aufweisen. Ein Unterschied in der Reaktivität der verwandten Verbindungen bei extrem verschiedenen Bedingungen besteht auch darin, daß die Dimerisierung in der Gasphase fast ausschließlich zu den Disilacyclobutanen führt, während in Lösung als Produkt einer intermolekularen EN-Reaktion zusätzlich ein isomeres Disilan entsteht.

## 4. Experimentelles

### 4.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Die Synthese der Silane geht von SiCl-haltigen Vorstufen aus und erfordert wie die Aufarbeitung der Reaktionsgemische die Anwendung der in der metallorganischen Chemie bewährten Arbeitstechniken (Hochvakuum-Apparatur, Schlenk-Technik). Alle Operationen werden in trockenen und entgasten Lösungsmitteln unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Trennung von Produktgemischen kommen die fraktionierte Kondensation im Vakuum, die Destillation mittels Vigreux-, Füllkörper-, Drehband- oder Spaltrohrkolonnen sowie in besonders schwierigen Fällen die präparative Gaschromatographie zum Einsatz.

### 4.2. Spektroskopische und gaschromatographische Methoden

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt mit den üblichen in der Literatur angegebenen spektroskopischen Methoden [1].

### 4.3. Ausgangsverbindungen

$\text{Vi}(\text{Me})\text{SiCl}_2$  und  $\text{ViSiCl}_3$  sind im Handel erhältlich. Die Darstellung des  $\text{ViMgCl}$  erfolgt nach Literaturvorschriften [19]. Die Vinylierung zu den Verbindungen  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  bzw.  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$  nutzt die inzwischen bewährte  $\text{NEt}_2$ -Schutzgruppen-Technik [20]. Dabei werden durch Umsetzung der entsprechenden Vorstufen mit  $\text{HNEt}_2$  in  $n$ -Pentan die Aminosilane  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$  bzw.  $\text{ViSi}(\text{NEt}_2)\text{Cl}_2$

gewonnen. Die Refunktionalisierung der nach bekannten Verfahren [19, 21] vinylierten Verbindungen  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiNEt}_2$  bzw.  $\text{Vi}_3\text{SiNEt}_2$  mittels  $\text{PhPCl}_2$  in *n*-Pentan führt problemlos zu den Endprodukten. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt am besten durch Filtration unter Schutzgas oder durch Abkondensieren leichtflüchtiger Komponenten; die Reinigung gelingt durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne.

$\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ : Kp: 25 °C/2,6 mbar; Ausbeute: 67%. –  $\text{ViSi}(\text{NEt}_2)\text{Cl}_2$ : Kp: 33 °C/1,3 mbar; Ausbeute: 73%. –  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{Si}(\text{NEt}_2)$ : Kp: 30 °C/1,3 mbar; Ausbeute: 87%. –  $\text{Vi}_3\text{Si}(\text{NEt}_2)$ : Kp: 40 °C/1,3 mbar; Ausbeute: 84%. –  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$ : Kp: 106–108 °C/1013 mbar; Ausbeute: 89%. –  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$ : Kp: 127 °C/1013 mbar; Ausbeute: 83%.

#### 4.4. Dimere und Abfangprodukte der Silaethene $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}=\text{CHNp}$ und $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CHNp}$

##### 4.4.1. Optimierungen

Zur Optimierung der Versuchsbedingungen werden alle geplanten Umsetzungen zunächst in kleinen Ansätzen getestet, wobei GC- bzw. GC/MS-Analysen erste Aussagen zur Produktpalette und Ausbeute liefern. Dabei ist der Einsatz stöchiometrischer Mengen nicht erforderlich; ein Überschuß an Chlorsilan schließt die Präsenz von freiem *tert*-Butyllithium aus, so daß sich die Probenvorbereitung für die nachfolgende gaschromatographische Analyse vereinfacht.

In Vorversuchen erfolgt die Zugabe der Abfangreagenzien bei verschiedenen Temperaturen zwischen –78 und 0 °C. Diese Analysen liefern als Funktion der Zugabetemperatur Informationen über die Ausbeute an Abfangprodukt relativ zu den anderen Produkten. Entscheidend für die Wahl der Temperatur ist jedoch nicht allein die Ausbeute, sondern auch die Reinheit der entsprechenden Produktfraktion. So sollten für die vollständige Charakterisierung der Cycloaddukte Nebenprodukte gleicher Flüchtigkeit, im vorliegenden Fall die Dimeren der Silaethene, möglichst ausgeschlossen werden, da sie sich erfahrungsgemäß nur schwer abtrennen lassen. Deshalb werden bei den präparativen Ansätzen unter Verzicht auf optimale Ausbeuten an Cycloaddukt tiefere Zugabetemperaturen gewählt, um vom Zeitgewinn bei der Isolierung zu profitieren. Der Zeitpunkt für die Zugabe eines Abfangreagenzes spielt bei konstant gehaltener Temperatur nur eine untergeordnete Rolle.

##### 4.4.2. Umsetzungen der Silaethene im präparativen Maßstab

Die Synthesen der Disilacyclobutane sowie der Cycloaddukte orientieren sich an dem im folgenden dargelegten Verfahren. Dabei sind die Literaturangaben [22] hinsichtlich der Mengen und Temperaturen sowie der Aufarbeitung geringfügig modifiziert.

50 mmol des Chlorsilans (6,6 g  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$ ; 7,2 g  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$ ) werden in einem 1-l-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer, in *ca.* 500 ml *n*-Pentan vorgelegt und bei –78 °C mit 33,3 ml  $\text{tBuLi}$  in *n*-Pentan (1,5 mmol/ml) versetzt. Die Mischung wird 1 h bei –78 °C gehalten und dann bei einer bestimmten Temperatur mit DMB, Isopren oder  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  in 5-fachem Überschuß (vgl. folgende Kapitel zu den explizit aufgeführten Reaktionen) zur Reaktion gebracht. Für die Darstellung der Disilacyclobutane unterbleibt die Dien-Zugabe. Danach erwärmt man langsam auf R.T. und rührt noch 12 h. Das entstandene Lithiumchlorid wird mittels einer Schutzgasfritte abfiltriert, das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert und die dann sirupöse Mischung einer Kurzweg-Destillation im Hochvakuum unterzogen. In fast allen Fällen – eine Ausnahme bilden nur die Addukte mit  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  – entstehen mehrere Isomere, die destillativ nicht aufgetrennt und daher spektroskopisch nur unvollständig charakterisiert werden können; hier schafft die präparative Gaschromatographie Abhilfe. Einzelheiten zu den Reaktionsbedingungen und Produkten finden sich in den folgenden Abschnitten. Auf diese Weise konnten viele Verbindungen erstmals isoliert und eindeutig nachgewiesen werden.

##### 4.4.3. Untersuchungen mit Methyldivinylchlorsilan $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$ als Edukt

4.4.3.1. Darstellung und Isolierung der Dimeren: Zur Darstellung der Dimeren wird, wie unter 4.4.2. beschrieben, verfahren. Die Abscheidung von  $\text{LiCl}$  setzt zwischen –30 und –20 °C unter Gelbfärbung der Lösung ein. Die abschließende Kurzweg-Destillation liefert ein ölartiges Gemisch, bestehend aus drei Verbindungen im Verhältnis von *ca.* 1:10:10.

Dimere: Siedebereich: *ca.* 40 bis 50 °C bei  $10^{-3}$  mbar; Ausbeute: 68%.

Einstellungen am präparativen Gaschromatographen: Injektor: 230 °C; Detektor: WLD, 250 °C, 50 mA; Kollektor: 250 °C;  $\text{N}_2$ -Vordruck: 0,7 bar bei 100 °C Säulentemperatur; Temperaturprogramm: 100 °C, mit 4 K/min auf 230 °C, 32 min bei 230 °C; Zykluszeit: 90 min; Kühlfalltemperatur: 0 °C;

Aufgabemenge: 30  $\mu$ l Isomerengemisch unverdünnt; Laufzeit: ca. 1 bis 2 Monate.

Auf diese Weise gelingt die Isolierung des in einem Anteil von 5% vorliegenden Disilans; die E,Z-Isomeren der substituierten Disilacyclobutane lassen sich nicht auftrennen.

4.4.3.2. Abfangexperimente mit DMB: Menge an DMB: 20,5 g (ca. 28 ml); Zugabetemperatur:  $-60^{\circ}\text{C}$ . Durch Kurzweg-Destillation erhält man ein Isomerengemisch aus zwei Komponenten. DMB-Addukte: Siedebereich: ca.  $30^{\circ}\text{C}$  bei  $10^{-3}$  mbar; Ausbeute: 73%. Parameter für die präparative Trennung mit dem Gaschromatographen: Injektor:  $220^{\circ}\text{C}$ ; Detektor: WLD,  $250^{\circ}\text{C}$ , 50 mA; Kollektor:  $250^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{N}_2$ -Vordruck: 1 bar bei  $150^{\circ}\text{C}$  Säulentemperatur; Temperaturprogramm:  $150^{\circ}\text{C}$  für 8 min, mit 4 K/min auf  $220^{\circ}\text{C}$ , 16 min bei  $220^{\circ}\text{C}$ ; Zykluszeit: 60 min; Kühlfalltemperatur:  $0^{\circ}\text{C}$ ; Aufgabemenge: 50  $\mu$ l unverdünntes Gemisch; Laufzeit: ca. 4 Wochen.

4.4.3.3. Reaktionen mit Isopren: Im Gegensatz zum üblichen Verfahren (Abschnitt 4.4.2.) muß in höherer Verdünnung gearbeitet werden; das Silan wird in einem 2-l-Dreihalskolben in 1 l *n*-Pentan vorgelegt. Isopren ist außerdem in 10-fachem Überschuß nötig (34 g, ca. 50 ml), wird aber ebenfalls bei  $-60^{\circ}\text{C}$  zugegeben. Günstig wirkt sich in diesem Fall der Zusatz von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  oder  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  (jeweils ca. 10 ml) bei  $0^{\circ}\text{C}$  aus, durch den Reste  $t\text{BuLi}$  oder andere nicht charakterisierte lithiierte Spezies zerstört werden, die beim Aufwärmen auf R.T. leicht Polymerisationen bewirken. Die Kurzweg-Destillation liefert eine Fraktion, die sich aus ca. zehn isomeren Verbindungen zusammensetzt. Die GC/MS-Auswertung (Fragmentierungsverhalten) läßt eine Einteilung der Fraktion in drei Substanzklassen zu.

Cycloaddukte: Siedebereich: ca.  $30^{\circ}\text{C}$  bei  $10^{-3}$  mbar; Ausbeute: 64%. Selbst mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie ist keine vollständige Trennung zu bewerkstelligen; es gelingt nur eine Spaltung in drei Fraktionen. Dabei zersetzt sich leider das Isomere, dessen Typ nur einmal im Produktspektrum auftritt. Injektor:  $220^{\circ}\text{C}$ ; Detektor: WLD,  $250^{\circ}\text{C}$ , 50 mA; Kollektor:  $240^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{N}_2$ -Vordruck: 0,75 bar bei  $100^{\circ}\text{C}$  Säulentemperatur; Temperaturprogramm:  $100^{\circ}\text{C}$  für 4 min, mit 2 K/min auf  $200^{\circ}\text{C}$ , 8 min bei  $200^{\circ}\text{C}$ ; Zykluszeit: 90 min; Kühlfalltemperatur:  $0^{\circ}\text{C}$ ; Aufgabemenge: 40  $\mu$ l unverdünntes Gemisch; Laufzeit: ca. 2 Monate.

4.4.3.4. Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ : Menge an  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ : 15,6 g (ca. 20 ml); Zugabetemperatur:  $-60^{\circ}\text{C}$ . Die Umsetzung wird, wie unter 4.4.2. beschrieben, durchgeführt. Die beim Zu-

tropfen des  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  entstehende gelbe Lösung entfärbt sich beim Erwärmen auf R.T. wieder. Durch Destillation im Hochvakuum erhält man das reine Endprodukt **16** in hoher Ausbeute. Abfangprodukt: Siedepunkt: ca.  $40^{\circ}\text{C}$  bei  $10^{-3}$  mbar; Ausbeute: 91%.

#### 4.4.4. Untersuchungen mit Trivinylchlor-silan $\text{Vi}_3\text{SiCl}$ als Edukt

4.4.4.1. Darstellung der Dimeren: Die Bildung der Dimeren ist von Polymerisationsreaktionen begleitet; die gelblichen Lösungen werden, obwohl man das Silan in 1 l *n*-Pentan vorlegt, gallertartig fest und lassen sich nicht filtrieren. Die Kondensation der Produkte scheidet ebenfalls aus, da die Dimeren schwerflüchtig sind und die Polymermatrix eine ausreichende Abtrennung verhindert.

Zusätze an THF oder Triethylamin, die in der Arbeitsgruppe von N. Auner erfolgreich für die Synthese der  $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHNp}$ -Dimeren Verwendung finden [23], bleiben hier ohne Wirkung. Daraus ist zu folgern, daß die intermediär gebildeten Silaethene stabil genug sind, um zu den Disilacyclobutanen abzureagieren. Diese hingegen weisen eine starke Polymerisationstendenz auf, die den vier Vinylgruppen zugeschrieben werden kann. Um die Polymerisation zu unterbinden, werden in anderen Fällen  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  oder  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  als LiR-Fänger zugegeben, eine Maßnahme, die im vorliegenden System allerdings ohne Erfolg bleibt. Als Ursache für die große Polymerisationstendenz ist die Präsenz zweier Vinylgruppen am Si anzusehen. Dies zeigt sich auch im Verhalten des 1,1-Divinyl-1-silacyclobutans, das selbst unter Lichtausschluß in geschlossenen Ampullen wahrscheinlich unter dem Einfluß von Spuren Sauerstoff zu einem klaren gallertartigen bis festen Produkt polymerisiert [18].

Da sich die Produkte aus dem gallertartigen Rückstand weder abdestillieren noch abfiltrieren lassen, wird das Polymere mehrfach mit *n*-Pentan ausgewaschen und das Lösungsmittel aus den vereinigten Fraktionen abdestilliert. Durch Kurzweg-Destillation des Rückstandes wird so in geringer Ausbeute ein Produktgemisch aus Di- und Trimeren erhalten. Das als intermolekulares EN-Produkt erwartete Disilan **17** ist nach dieser Aufarbeitung im Destillat nicht mehr nachzuweisen.

Di- und Trimer: Siedebereich: 50 bis  $70^{\circ}\text{C}$  bei  $10^{-3}$  mbar; Ausbeute: unter 10%. Eine Isolierung der Verbindungen mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie ist wegen der Polymerisationstendenz wenig sinnvoll. Da sich aus den GC/MS-



und GC/FT-IR-Daten der Produktgemische aus den Optimierungsversuchen eindeutige Korrelationen zu den Dimeren des  $\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}=\text{CHNp}$  ergeben, dürfte das  $\text{Vi}_2\text{Si}=\text{CHNp}$  **2** hinsichtlich der Dimerisierung eine ähnliche Reaktivität wie **1** aufweisen.

4.4.4.2. Cycloadditionsreaktionen mit DMB: Da selbst in Gegenwart eines Überschusses DMB in konzentrierten Reaktionslösungen Polymerisation beobachtet wird, ist in größerer Verdünnung zu arbeiten: Menge an  $\text{Vi}_3\text{SiCl}$ : 7,2 g (50 mmol); Menge an *n*-Pentan: 1 l; Menge an DMB: 41 g (ca. 57 ml, 500 mmol); DMB-Zugabetemperatur:  $-55^\circ\text{C}$ ; Menge an  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ : 10 ml (bei  $0^\circ\text{C}$  zuzugeben).

Nach der DMB-Zugabe sollte noch 3 h bei  $-55$  bis  $-50^\circ\text{C}$  gerührt werden. Der  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Zusatz reduziert als LiR-Fänger die Polymerenbildung, so daß durch Kurzweg-Destillation ein Gemisch der Abfangprodukte erhalten wird, das sich durch präparative Gaschromatographie trennen läßt.

Abfangprodukte: Siedebereich: ca.  $35^\circ\text{C}$  bei  $10^{-3}$  mbar; Ausbeute: 47%. Einstellungen am Gaschromatographen: Injektor:  $220^\circ\text{C}$ ; Detektor: WLD,  $250^\circ\text{C}$ , 50 mA; Kollektor:  $240^\circ\text{C}$ ;  $\text{N}_2$ -Vordruck: 1 bar bei  $150^\circ\text{C}$  Säulentemperatur; Temperaturprogramm:  $150^\circ\text{C}$  für 8 min, mit 4 K/min auf  $220^\circ\text{C}$ , 16 min bei  $220^\circ\text{C}$ ; Zykluszeit: 60 min; Kühlfallentemperatur:  $0^\circ\text{C}$ ; Aufgabemenge: 50  $\mu\text{l}$  unverdünntes Gemisch; Laufzeit: ca. 4 Wochen.

4.4.4.3. Abfangreaktion mit  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ : Analog zur Reaktion mit  $\text{Vi}_2(\text{Me})\text{SiCl}$  (Abschnitt 4.4.3.4.) verläuft dieses Experiment völlig problemlos, da die Polymerisation des Produktes unterbleibt. Addukt: Siedepunkt:  $45^\circ\text{C}$  bei  $10^{-3}$  mbar; Ausbeute: 76%.

#### 4.5. Spektroskopische Daten

$\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}^t\text{Bu})-(^t\text{BuCH}_2-\text{CH}_2)\text{Si}(\text{Me})\text{Vi}$  (**3**)

$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,09$  (s; 3 H;  $(-\text{CH}_2)-\text{SiCH}_3$ ), 0,19 (s; 3 H;  $(=\text{CH})-\text{SiCH}_3$ ), 0,59 (m = 6; (BB'-Teil des AA'BB'-Spinsystems); 2 H;  $\text{SiCH}_2$ ), 0,82 (s; 9 H;  $(-\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0,98 (s; 9 H;  $(=\text{CH})-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,17 (m = 6; (AA'-Teil des AA'BB'-Spinsystems); 2 H;  $^t\text{BuCH}_2$ ), 5,48 und 5,54 (B-Teil des AB-Spinsystems;  $J = 18,9$  Hz); 1 H;  $=\text{CHSi}$ ), 5,63 (m = 8; (C-Teil des ABC-Spinsystems); 2 H; 2 Teile (Vi)), 5,95 (m = 8; (B-Teil des ABC-Spinsystems); 2 H; 2 Teile (Vi)), 6,2–6,0 (m; (A-Teil des AB-Spinsystems und A-Teil des ABC-Spinsystems); 3 H;  $=\text{CH}-\text{C}$  und 2 Teile(Vi));  $^{13}\text{C-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -6,4$  ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{SiCH}_3$ ),  $-5,6$  ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{SiCH}_3$ ), 7,6 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{SiCH}_2$ ),

28,8 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 29,1 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31,2 (qC;  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 35,4 (qC;  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 38,5 ( $\text{CH}_2$ ;  $^t\text{BuCH}_2$ ), 118,6 ( $\text{CH}$ ;  $\text{SiCH}=\text{}$ ), 131,6 und 131,8 ( $\text{CH}_2$ ;  $=\text{CH}_2(\text{Vi})$ ), 137,5 und 137,8 ( $\text{CH}$ ;  $=\text{CH}(\text{Vi})$ ), 159,3 ( $\text{CH}$ ;  $^t\text{BuCH}=\text{}$ ); MS: (70 eV):  $m/z = 308$  (6;  $\text{M}^+$ ), 293 (4;  $\text{M}^+-\text{Me}$ ), 251 (9;  $\text{M}^+-^t\text{Bu}$ ), 223 (46;  $251-\text{C}_2\text{H}_4$ ), 167 (64;  $223-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ), 153 (23;  $223-\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}$ ), 141 (40;  $167-\text{C}_2\text{H}_2$ ), 127 (45;  $153-\text{C}_2\text{H}_2$ ), 111 (23;  $141-2\text{Me}$ ), 99 (39;  $141-\text{Me}-\text{Vi}$ ), 85 (56;  $^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2^+$ ), 73 (48;  $99-\text{C}_2\text{H}_2$ ), 71 (100;  $^t\text{BuCH}_2^+$ ,  $141-\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}$ ), 59 (70; ?), 57 (27; ?), 45 (27; ?); IR: (GC):  $\bar{\nu} = 3057$  (m), 2963 (s), 2918 (s), 1609 (w), 1479 (w), 1470 (w), 1402 (m), 1393 (w), 1371 (m), 1250 (m), 1007 (m), 947 (m), 883 (w), 819 (m), 775 (s).

*1,3-Dimethyl-1,3-disila-1,3-divinyl-2,4-dineopentylcyclobutan* (**4–7**)

$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Isomere):  $\delta = 0,23-0,37$  (5 Signale; s; 6 H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0,5 (m; ca. 2 H; CH), 0,8 (mind. 4 Signale; s; 18 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,4 (m; 4 H;  $-\text{CH}_2-$ ), 5,8 (m; 2 H; Teil (Vi)), 6,1 (m; 4 H; Teil(Vi));  $^{13}\text{C-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Isomere):  $\delta = -7,1$  bis  $-0,6$  (6 Signale;  $\text{CH}_3$ ;  $\text{SiCH}_3$ ), 8,5–13,0 (6 Signale; CH;  $\text{SiCH}$ ), 29,31 und 29,35 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31,5 und 31,6 (qC;  $^t\text{Bu}$ ), 39,3–40,1 (5 Signale;  $\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}_2^t\text{Bu}$ ), 131,3–134,1 (4 Signale;  $\text{CH}_2$ ; Vi), 136,3–140,1 (5 Signale; CH; Vi); MS: (70 eV):  $m/z = 308$  (11;  $\text{M}^+$ ), 251 (100;  $\text{M}^+-^t\text{Bu}$ ), 223 (6;  $251-\text{C}_2\text{H}_4$ ), 195 (10;  $251-\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ), 181 (24;  $195-\text{CH}_2$ ), 167 (26;  $195-\text{C}_2\text{H}_4$ ), 153 (63;  $167-\text{CH}_2$ ), 141 (26;  $167-\text{C}_2\text{H}_2$ ), 97 (65;  $167-\text{Me}(\text{Vi})\text{Si}$ ), 85 (35;  $141-2\text{Me}-\text{C}_2\text{H}_4$ ), 71 (55;  $^t\text{BuCH}_2^+$ ), 59 (43; ?), 57 (45; ?); IR: (GC, Isomere ähnlich):  $\bar{\nu} = 3057$  (m), 2961 (s), 2910 (m), 2880 (m), 2843 (m), 1477 (w), 1396 (m), 1368 (m), 1254 (m), 1225 (w), 1126 (w), 1061 (m), 1009 (m), 951 (s), 789 (s).

$\text{Vi}(\text{Me})\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4^t\text{Bu})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$  (**10**)

$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0,01$  (s; 3 H;  $\text{SiCH}_3$ ), 0,48 (m; (BB'-Teil des AA'BB'-Spinsystems); 2 H;  $\text{SiCH}_2-(\text{Np})$ ), 0,80 (s; 9 H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,12 (m; (AA'-Teil des AA'BB'-Spinsystems); 2 H;  $\text{CH}_2^t\text{Bu}$ ), 1,80 (s; 3 H;  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ), 1,86 (s; 2 H;  $\text{SiCH}_2-\text{C}=\text{}$ ), 4,74–4,94 (m; 4 H; 2  $=\text{CH}_2$ ), 5,61–5,99 (m; (ABC-Spinsystem:  $\delta_1 = 5,62$ ;  $\delta_2 = 5,91$ ;  $\delta_3 = 6,06$ ;  $J_{12} = 3,8$ ;  $J_{13} = 20,7$ ;  $J_{23} = 14,9$ ); 3 H; Vi);  $^{13}\text{C-NMR}$ : (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5,3$  ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{SiCH}_3$ ), 8,0 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{SiCH}_2-(\text{Np})$ ), 21,0 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{SiCH}_2-\text{C}=\text{}$ ), 21,1 ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$ ), 28,8 ( $\text{CH}_3$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 31,0 (qC;  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 37,6 ( $\text{CH}_2^t\text{Bu}$ ), 110,7 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 113,6 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 131,8 ( $\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}_2=\text{Vi}$ ), 137,9 ( $\text{CH}$ ;  $=\text{CH}(\text{Vi})$ ), 143,5 (qC;

C=CH<sub>2</sub>), 145,0 (qC; C=CH<sub>2</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR: (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –5,3 (s); 1 MS: (70 eV): *m/z* = 236 (7; M<sup>+</sup>), 155 (12; M<sup>+</sup>–CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)C(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), 152 (19; M<sup>+</sup>–<sup>t</sup>Bu–Vi), 151 (21; M<sup>+</sup>–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 123 (17; M<sup>+</sup>–<sup>t</sup>Bu–C(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>–Me), 111 (17; 152–C(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), 85 (46; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 71 (100; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 59 (16; ?); 45 (15; ?); IR: (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 3090 (m), 3040 (m), 2950 (s), 2910 (s), 2860 (s), 1590 (m), 1460 (s), 1440 (m), 1400 (s), 1390 (m), 1360 (s), 1250 (s), 1220 (m), 1190 (w), 1160 (s), 1040 (m), 1005 (s), 945 (s), 880 (s), 815 (s), 775 (s), 730 (m), 520 (m).

*1,3,4-Trimethyl-6-neopentyl-1-sila-1-vinylcyclohex-3-en (11)*

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 2 Isomere): δ = 0,07 und 0,10 (s; je 3H; SiCH<sub>3</sub>), 0,90 (s; 18H; 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 1,02 (m; 4H), 1,33 (m; 4H), 1,48 (m; 2H), 1,68 und 1,73 (s; je 6H; 2 CH<sub>3</sub>C(R)=C(R)CH<sub>3</sub>), 2,0 (m; 2H), 2,31 (m; 2H), 5,75 (m = 4; (C-Teil des ABC-Spinsystems); 2H; 2 Teil(Vi)), 6,14 (m = 14; (AB-Teil des ABC-Spinsystems); 4H; 4 Teile(Vi)); <sup>13</sup>C-NMR: (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 2 Isomere): δ = –7,1 und –4,9 (CH<sub>3</sub>; SiCH<sub>3</sub>), 17,2 und 18,1 (CH; SiCH), 19,4 und 19,8 (CH<sub>2</sub>; SiCH<sub>2</sub>), 21,4 (CH<sub>3</sub>; 2 CH<sub>3</sub>–(C=)), 23,16 und 23,23 (CH<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>–(C=)), 29,85 und 29,94 (CH<sub>3</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 31,94 und 31,96 (qC; Me<sub>3</sub>C), 40,4 und 40,6 (CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 44,4 und 44,6 (CH<sub>2</sub>; (CH)–CH<sub>2</sub>–(C=)), 124,6 und 124,8 (qC; 1/2 C=C), 128,1 und 128,2 (qC; 1/2 C=C), 132,2 und 132,9 (CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>(=CH–)), 136,8 und 138,2 (CH; =CH–Si); <sup>29</sup>Si-NMR: (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 2 Isomere): δ = –6,5 (2 Signale; 13,2 Hz Differenz); MS: (70 eV): *m/z* = 236 (24; M<sup>+</sup>), 179 (20; M<sup>+</sup>–<sup>t</sup>Bu), 167 (24; ?), 151 (19; 179–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 138 (30; 179–Me–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 137 (22; 179–Vi–Me), 123 (22; 138–Me), 97 (100; 179–DMB(RDA)), 85 (14; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 71 (45; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub><sup>+</sup>); IR: (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 3140 (m), 2950 (s), 2860 (s), 1900 (w), 1590 (m), 1475 (m), 1465 (m), 1400 (m), 1390 (m), 1360 (s), 1250 (s), 1190 (w), 1045 (m), 1005 (s), 950 (s), 905 (m), 810 (s), 795 (s), 740 (m), 720 (m), 520 (m).

*Vi<sub>2</sub>(Me)SiCH<sub>2</sub>C(Me)=CHNp (Isopren-Addukt Typ a, Peak 4) (12)*

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,15 (s; SiCH<sub>3</sub>), 0,85 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,56 (s; =CCH<sub>3</sub>), 1,63 (s; SiCH<sub>2</sub>), 1,85 (d; CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 5,07 (t; =CH–), 5,66–6,20 (m; (ABC-Spinsystem: δ<sub>1</sub> = 6,14; δ<sub>2</sub> = 5,98; δ<sub>3</sub> = 5,70; J<sub>12</sub> = 14,6 J<sub>13</sub> = 20,4; J<sub>23</sub> = 3,6); 2 Vi); <sup>13</sup>C-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = –5,1 (CH<sub>3</sub>; SiCH<sub>3</sub>), 18,9 (CH<sub>3</sub>; (=C–)CH<sub>3</sub>), 27,7 (CH<sub>2</sub>; SiCH<sub>2</sub>), 29,3 (CH<sub>3</sub>; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,7 (qC; CMe<sub>3</sub>), 42,3 (CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 120,8 (CH; =CH–), 132,8

(CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>=), 137,0 (CH; SiCH=), qC im C(Me)=CHNp nicht zweifelsfrei zuzuordnen; MS: (GC): *m/z* = 222 (8; M<sup>+</sup>), 207 (2; M<sup>+</sup>–Me), 181 (2; 207–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 165 (16; M<sup>+</sup>–<sup>t</sup>Bu), 151 (2; 165–CH<sub>2</sub>), 137 (14; 165–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 123 (8; 151–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 97 (100; 165–Isopren), 71 (20; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub><sup>+</sup>); IR: (Keine Trennung von Peak 4 und 5 möglich).

*Vi(Me)Si(CH<sub>2</sub>Np)CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)CH=CH<sub>2</sub> (Isopren-Addukt Typ b, Peak 5) (13)*

MS: (GC): *m/z* = 222 (2; M<sup>+</sup>), 194 (16; M<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 165 (2; M<sup>+</sup>–<sup>t</sup>Bu), 155 (19; M<sup>+</sup>–CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)CH=CH<sub>2</sub>), 138 (35; 165–Vi), 137 (24; 165–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 127 (11; 155–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 113 (22; 127–CH<sub>2</sub>), 110 (26; 138–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 109 (32; 137–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 97 (17; 127–Me–Me), 85 (66; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 71 (100; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub><sup>+</sup>); IR: (Keine Trennung von Peak 4 und 5 möglich).

*1,(3 oder 4)-Dimethyl-6-neopentyl-1-sila-1-vinylcyclohex-3-en (Isopren-Addukt Typ c, Peaks 9 bis 11) (14, 15)*

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 4 Isomere): δ = 0,00 und 0,03 (je 2 Signale; s; SiCH<sub>3</sub>), 0,81 und 0,82 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,05 bis 1,45 (mehrere Signale; m; ?CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu SiCH<sub>2</sub>C=SiCH), 1,67 (s; =CCH<sub>3</sub>), 1,80 bis 1,95 und 2,25 bis 2,42 (mehrere Signale; m; =C–CH<sub>2</sub>–C), 5,26 bis 5,45 (2 Signale breit; =CH–(Ring)), 5,65 (m; Teil(Vi)), 6,0 (m; Teil(Vi)), Integration nicht möglich; <sup>13</sup>C-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 4 Isomere aber nur 2 davon deutlich getrennt): δ = –7,8 und –5,3 (CH<sub>3</sub>; SiCH<sub>3</sub>), 15,9 und 16,3 (CH; SiCH), 16,7 und 16,9 (CH<sub>2</sub>; SiCH<sub>2</sub>–(C=)), 26,0 und 28,1 (CH<sub>3</sub>; (=C–)CH<sub>3</sub>), 29,5 und 29,6 (CH<sub>3</sub>; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,8 (qC; <sup>t</sup>Bu), 32,6 und 32,8 (CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu), 43,8 und 43,9 (CH<sub>2</sub>; (C–)CH<sub>2</sub>–(C=)), 119,2 und 119,3 sowie 123,3 und 123,5 (CH; =CH–(Ring, hier deutlich auch die E/Z-Isomeren)), 132,4 und 132,9 (CH<sub>2</sub>; Vi), 136,2 und 137,6 (CH; Vi); MS: (GC, Isomere ähnlich): *m/z* = 222 (20; M<sup>+</sup>), 207 (3; M<sup>+</sup>–Me), 181 (5; 207–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 167 (22; 181–CH<sub>2</sub>), 165 (37; M<sup>+</sup>–<sup>t</sup>Bu), 151 (3; 165–CH<sub>2</sub>), 137 (69; 165–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 124 (72; 151–Vi), 123 (59; 151–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 111 (22; 137–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 109 (44; 123–CH<sub>2</sub>), 97 (100; 165–Isopren(RDA)), 71 (48; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub><sup>+</sup>); IR: (GC, Peaks 10/11):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (m), 3026 (w), 2963 (s), 2895 (m), 1907 (w), 1596 (w), 1475 (m), 1452 (m), 1402 (m), 1369 (m), 1258 (m), 1227 (w), 1136 (w), 1045 (w), 1011 (m), 953 (m), 930 (w), 804 (s), 748 (s), 688 (w).

*Vi(Me)Si(OMe)CH(SiMe<sub>3</sub>)Np (16)*

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 2 Diastereomere): δ = –0,07 (m; 1H; SiCHSi), 0,03 (2 Signale; s; 9H;



Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0,18 (2 Signale; s; 3 H; SiCH<sub>3</sub>), 0,82 (2 Signale; s; 9 H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,34 und 1,49 (m = 8; 2 H; CH<sub>2</sub>'Bu), 3,33 (2 Signale; s; 3 H; OCH<sub>3</sub>), 5,71 (m = 8; 1 H; Teil(Vi)), 6,04 (m; 2 H; Teil(Vi)); <sup>13</sup>C-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 2 Diastereomere): δ = -4,04 und -3,35 (CH<sub>3</sub>; SiCH<sub>3</sub>), 0,38 (CH<sub>3</sub>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8,37 und 8,72 (CH; SiCHSi), 29,79 und 29,85 (CH<sub>3</sub>; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,71 und 31,75 (qC; CMe<sub>3</sub>), 50,15 (CH<sub>3</sub>; OCH<sub>3</sub>), 132,64 und 133,07 (CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>=), 137,87 und 138,40 (CH; =CHSi); <sup>29</sup>Si-NMR: (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 2 Diastereomere): δ = 4,0 und 9,6 (beide Signale sind um 10 Hz aufgespalten; SiMe<sub>3</sub>; SiOMe); MS: (70 eV): *m/z* = 243 (21; M<sup>+</sup>-Me), 201 (15; M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>Bu), 169 (23; ?), 156 (22; M<sup>+</sup>-Np-OMe), 141 (31; 156-Me), 129 (25; 156-Vi), 101 (31; Vi (Me)SiOMe<sup>+</sup>), 97 (100; Vi<sub>2</sub>SiMe<sup>+</sup>), 85 (22; 156-Np), 73 (20; Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 71 (47; Np<sup>+</sup>), 59 (31; ?, 57 (55; <sup>t</sup>Bu<sup>+</sup>), 45 (25; ?); IR: (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 3050 (m), 2950 (s), 2900 (m), 2830 (m), 1910 (w), 1590 (m), 1470 (s), 1405 (s), 1360 (s), 1250 (s), 1190 (m), 1090 (s), 1030 (m), 1010 (s), 955 (s), 930 (m), 895 (m), 855 (s), 835 (s), 795 (s), 750 (m), 680 (w), 530 (m).

#### Vi<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>'Bu)-(<sup>t</sup>BuCH=CH)SiVi<sub>2</sub> (17)

MS: (GC): *m/z* = 332 (1; M<sup>+</sup>), 275 (8; M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>Bu), 247 (29; 275-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 191 (46; 247-Me<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 165 (38; 191-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 139 (44; 165-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 137 (30; 165-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 111 (36; 139-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 109 (34; 137-Si), 97 (44; CH<sub>2</sub>SiSiVi<sup>+</sup>), 83 (100; CH=CH'<sup>t</sup>Bu<sup>+</sup>), 71 (45; CH<sub>2</sub>'Bu<sup>+</sup>), 57 (55; <sup>t</sup>Bu<sup>+</sup>); IR: (GC):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (m), 2963 (s), 2880 (w), 1899 (w), 1616 (w), 1475 (m), 1405 (m), 1368 (m), 1237 (w), 1009 (m), 949 (m), 795 (m).

#### 2,4-Dineopentyl-1,1,3,3-tetravinyl-1,3-disilacyclobutan (18)

MS: (GC; 2 Isomere mit identischem Fragmentierungsverhalten): *m/z* = 332 (2; M<sup>+</sup>), 317 (2; M<sup>+</sup>-Me), 275 (74; M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>Bu), 247 (22; 275-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 221 (18; 247-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 219 (20; 247-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 205 (24; M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub>-Me<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 191 (38; 219-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 177 (31; 205-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 165 (75; 191-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 139 (18; 165-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 137 (15; 165-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 109 (100; 137-Si), 97 (17; 177-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 83 (71; 109-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 71 (19; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 57 (61; <sup>t</sup>Bu<sup>+</sup>); IR: (GC, 1. Isomeres):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (m), 3013 (w), 2961 (s), 2912 (m), 2889 (m), 1905 (w), 1592 (w), 1474 (m), 1406 (m), 1368 (m), 1227 (w), 1138 (w), 1051 (w), 1009 (m), 954 (m), 920 (w), 768 (m), 740 (m); 704; (GC, 2. Isomeres):  $\tilde{\nu}$  = 3057 (m), 3009 (w), 2959 (s), 2912 (m), 2883 (m), 1908 (w), 1593 (w), 1477 (m), 1404 (m), 1368 (m), 1225 (w), 1128 (w), 1059 (m), 1009 (m), 955 (m), 768 (m), 723 (m).

#### Trimere des Vi<sub>2</sub>Si=CHNp (19)

MS: (GC): *m/z* = 441 (58; M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>Bu), 413 (18; 441-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 343 (26; M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub>-Me<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 191 (23; Vi<sub>2</sub>(SiCH)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 165 (30; 191-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oder Vi<sub>2</sub>Si=C-CH<sub>2</sub>'Bu<sup>+</sup>), 123 (24; (SiCH)<sub>3</sub><sup>+</sup> u. a.), 111 (32; ?), 109 (84; Vi<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 97 (45; 123-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 83 (72; 111-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 71 (51; <sup>t</sup>BuCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 57 (100; <sup>t</sup>Bu<sup>+</sup>).

#### Vi<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>Np)CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)C(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub> (20)

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,55–0,61 (m; (XX'-Teilspektrum des AA'XX'-Spinsystems); 2 H; SiCH<sub>2</sub>Np), 0,81 (s; 9 H; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 1,13–1,19 (m; (AA'-Teilspektrum des AA'XX'-Spinsystems); 2 H; CH<sub>2</sub>'Bu), 1,86 und 1,89 (jeweils s; Integration zu ungenau; CCH<sub>3</sub> und SiCH<sub>2</sub>C=), 4,5–5,0 (m; 4 H; CH<sub>2</sub>=C-C=CH<sub>2</sub>), 5,6–6,3 (m; 6 H; Vi); <sup>13</sup>C-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6,4 (CH<sub>2</sub>; SiCH<sub>2</sub>Np), 19,7 (CH<sub>2</sub>; SiCH<sub>2</sub>C=), 21,1 (CH<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>C=), 28,7 (CH<sub>3</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 31,0 (qC; <sup>t</sup>Bu), 37,4 (CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>'Bu), 111,1 und 113,7 (CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>=C-C=CH<sub>2</sub>), 133,3 (CH<sub>2</sub>; Vi), 135,7 (CH; Vi), 143,3 und 144,5 (qC; =C-C=); MS: (GC): *m/z* = 248 (2; M<sup>+</sup>), 220 (8; M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 206 (6; M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>=C-CH<sub>3</sub>), 167 (10; M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>)C(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>), 163 (17; M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>'Bu), 136 (27; 163-Vi), 125 (14; 167-Me-Vi), 123 (17; ?), 109 (12; 136-Vi), 97 (30; 123-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 83 (100; 109-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 71 (12; 97-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 57 (12; 83-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 55 (11; 83-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); IR: (GC):  $\tilde{\nu}$  = 3098 (w), 3057 (m), 2961 (s), 2878 (m), 1906 (w), 1626 (w), 1593 (m), 1408 (m), 1369 (m), 1292 (w), 1219 (w), 1165 (m), 1008 (m), 954 (m), 928 (w), 885 (s), 791 (m).

#### 3,4-Dimethyl-6-neopentyl-1-sila-1,1-divinylcyclohex-3-en (21)

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,93 (s; 9 H; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 0,96–1,14 (m; 2 H), 1,43 (m; 2 H), 1,59 (m; 1 H, 1,72 und 1,78 (jeweils s; je 3 H; =C-CH<sub>3</sub>), 2,08 (m; 1 H), 2,33 (m; 1 H), 5,76–6,26 (m; 6 H; 2 Vi), (Genauere Zuordnungen nicht möglich); <sup>13</sup>C-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17,2 (CH; SiCH), 17,8 (CH<sub>2</sub>; SiCH<sub>2</sub>C=), 21,4 und 23,1 (CH<sub>3</sub>; 2=C-CH<sub>3</sub>), 29,9 (CH<sub>3</sub>; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 32,0 (qC; CMe<sub>3</sub>), 40,2 (CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>'Bu), 44,5 (CH<sub>2</sub>; C-CH<sub>2</sub>-C=), 124,4 und 128,4 (qC; 2=C-), 133,6 und 134,2 (CH<sub>2</sub>; 2 Vi), 134,5 und 135,9 (CH; 2 Vi); MS: (GC): *m/z* = 248 (21; M<sup>+</sup>), 191 (14; M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>Bu), 179 (22; M<sup>+</sup>-Me-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 163 (26; 191-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 151 (18; M<sup>+</sup>-3 Me-2 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 150 (44; M<sup>+</sup>-3 Me-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 149 (26; M<sup>+</sup>-3 Me-2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 135 (22; 163-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 123 (18; 179-Me<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 121 (18; ?), 109 (100; 191-

DMB(RDA)), 83 (34; 109-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 71 (10; CH<sub>2</sub>'Bu<sup>+</sup>), 57 (24; 'Bu<sup>+</sup>); IR: (GC):  $\bar{\nu}$  = 3057 (m), 2961 (s), 2920 (m), 2901 (m), 2874 (m), 1906 (w), 1595 (w), 1477 (m), 1406 (m), 1369 (m), 1246 (w), 1192 (w), 1142 (w), 1045 (w), 1011 (m), 955 (m), 907 (w), 758 (m), 696 (m).

*Vi<sub>2</sub>Si(OMe)CH(SiMe<sub>3</sub>)Np* (**23**)

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = ca. 0,56 (m; verdeckt; SiCHSi), 0,58 (s; >9H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,36 (s; 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1,88 und 2,11 (jeweils m = 4; je 1H; CH<sub>2</sub>'Bu), 3,9 (s; 3H; OCH<sub>3</sub>), 6,3–6,7 (m; 6H; 2 Vi); <sup>13</sup>C-NMR: (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0,4 (CH<sub>3</sub>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8,1 (CH; SiCHSi), 29,8 (CH<sub>3</sub>; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31,9 (qC; 'Bu), 37,0 (CH<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>'Bu), 50,8 (CH<sub>3</sub>; OCH<sub>3</sub>), 134,3 und 134,7 (CH<sub>2</sub>; 2=CH<sub>2</sub>), 135,5 und 136,0 (CH; 2=CH–); <sup>29</sup>Si-NMR: (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –3,1 (s), 4,2 (s); MS: (70 eV): *m/z* = 255 (100; M<sup>+</sup>–Me), 243 (4; M<sup>+</sup>–

Vi), 213 (66; M<sup>+</sup>–'Bu), 186 (6; 213–Vi), 153 (13; ?), 113 (87; 186–Me<sub>3</sub>Si), 109 (27; Vi<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 101 (23; 157–Me<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>), 89 (17; ?), 85 (20; 113–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 73 (27; Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 59 (14; 85–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 57 (6; 'Bu<sup>+</sup>); IR: (NaCl):  $\bar{\nu}$  = 3051 (m), 3007 (w), 2950 (s), 2902 (s), 2867 (m), 2833 (m), 1917 (w), 1590 (w), 1476 (m), 1470 (m), 1403 (s), 1394 (m), 1365 (s), 1258 (m), 1247 (s), 1091 (s), 1043 (m), 1033 (m), 1013 (s), 992 (s), 959 (s), 894 (w), 853 (s), 835 (s), 772 (s), 747 (m), 708 (m), 681 (m), 558 (m).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Den Firmen Bayer AG, Chemetall und Wacker-Chemie gebührt unser Dank für die Bereitstellung wertvoller Chemikalien. H. Ziemer dankt für die Förderung durch ein Graduierten-Stipendium.

- [1] Mitteilung XV: J. Grobe, H. Ziemer, Z. Naturforsch. **48b**, 1193 (1993).
- [2] P. R. Jones, T. F. O. Lim, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8447 (1977); P. R. Jones, T. F. O. Lim, R. A. Pierce, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4970 (1980).
- [3] P. R. Jones, M. E. Lee, L. T. Lin, Organomet. **2**, 1039 (1983); P. R. Jones, A. H. Cheng, T. E. Albanesi, Organomet. **3**, 78 (1984).
- [4] N. Auner, Z. Anorg. Allg. Chem. **558**, 55 (1988); *ibid.* **558**, 87 (1988); N. Auner, J. Organomet. Chem. **336**, 83 (1987); *ibid.* **353**, 275 (1988).
- [5] P. R. Jones, M. E. Lee, J. Organomet. Chem. **232**, 33 (1982).
- [6] M. Ishikawa, T. Fuchikami, M. Kumada, T. Higuchi, S. Miyamoto, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1348 (1979).
- [7] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. El Sheikh, J. Am. Chem. Soc. **101**, 83 (1979).
- [8] T. J. Barton, S. K. Hoekman, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1584 (1980).
- [9] M. Yeh, L. Linder, D. K. Hoffman, T. J. Barton, J. Am. Chem. Soc. **108**, 7849 (1986).
- [10] A. G. Brook, K. M. Baines, Adv. Organomet. Chem. **25**, 1 (1986).
- [11] R. T. Conlin, M. Namavari, J. S. Chickos, R. Walsh, Organomet. **8**, 168 (1989); R. T. Conlin, M. P. Bes-sellieu, P. R. Jones, R. A. Pierce, Organomet. **1**, 396 (1982).
- [12] I. M. T. Davidson, I. T. Wood, J. Organomet. Chem. **202**, C65 (1980).
- [13] N. Wiberg, J. Organomet. Chem. **273**, 141 (1984).
- [14] N. Auner, J. Organomet. Chem. **377**, 175 (1989).
- [15] P. R. Jones, M. E. Lee, J. Am. Chem. Soc. **105**, 6725 (1983); P. R. Jones, T. F. Bates, A. F. Cowley, A. M. Arif, J. Am. Chem. Soc. **108**, 3122 (1986).
- [16] A. H. Cheng, P. R. Jones, M. E. Lee, P. Roussi, Organomet. **4**, 581 (1985).
- [17] I. M. T. Davidson, I. T. Wood, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 550.
- [18] J. Grobe, H. Ziemer, unveröffentlicht.
- [19] H. E. Ramsden, J. R. Leebrick, S. D. Rosenberg, E. H. Miller, J. J. Walburn, A. E. Balint, R. Cserr, J. Org. Chem. **22**, 1602 (1957); H. Niebergall, Makromol. Chem. **52**, 218 (1962); S. D. Rosenberg, J. J. Walburn, T. D. Stankovich, A. E. Balint, H. E. Ramsden, J. Org. Chem. **22**, 1200 (1957); R. A. Benkeser, Y. Nagai, J. L. Noe, R. F. Cunico, P. H. Gund, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2446 (1964).
- [20] G. Fritz, Top. Curr. Chem. **50**, 43 (1974); J. Grobe, G. Heyer, J. Organomet. Chem. **61**, 133 (1973); N. Auner, J. Grobe, J. Organomet. Chem. **188**, 151 (1980); J. Grobe und U. Möller, J. Organomet. Chem. **33**, 13 (1971).
- [21] N. Auner, J. Grobe, J. Organomet. Chem. **188**, 25 (1980).
- [22] P. R. Jones, T. F. O. Lim, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2013 (1977); N. Auner, J. Organomet. Chem. **336**, 59 (1987).
- [23] N. Auner, R. Gleixner, J. Organomet. Chem. **393**, 33 (1990).