

Neue Naphthalin- und Cyclohexa-1,3-dien-Silaethen-Cycloaddukte **

Von Norbert Auner*, Claudia Seidenschwarz,
Eberhardt Herdtweck und Norbert Sewald

Die Untersuchung der Mechanismen von Cycloadditionsreaktionen steht seit der Formulierung der Woodward-Hoffmann-Regeln^[1] im Zentrum der Forschungsaktivitäten zahlreicher Arbeitsgruppen^[2]. Dieses Arbeitsgebiet erfährt eine enorme Erweiterung durch den Einsatz reaktiver Heterodienophile^[3], darunter neuerdings von Si=C^[4] und Si=Si-Systemen^[4, 5]. Dem von Jones untersuchten Dimethyl-neopentylsilaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{tBu}$ ^[6] stellen wir nun das dichlorierte Analogon $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{tBu}$ 1 gegenüber, das sich deutlich im Cycloadditionsverhalten unterscheidet; dies kann auf den Einfluß der Chloratome auf die Lage der Grenzorbitale sowie die Größe der Orbitalkoeffizienten zurückgeführt werden. Im unterschiedlichen Verhalten von 1 gegenüber Naphthalin 2, das nur über geringe Dienqualitäten verfügt^[8], und Cyclohexa-1,3-dien 6, das sich als geeignetes [4 + 2]-Afsangreagens für Heterodienophile erwiesen hat^[9], zeigt sich die für 1 charakteristische Kombination aus hoher Dienophilie und stark dipolarem Si=C-Charakter^[7].

Setzt man $\text{Cl}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2$ mit einer äquimolaren Menge an Li/tBu und 2 im Überschuß bei 0°C um, bildet sich (auch im Dunkeln) das thermisch stabile *endo*-[4 + 2]-Cycloaddukt 3 zu etwa 75% (GC-Integration der Produktmischung) und kann durch Sublimation bei 10^{-2} mbar in ca. 40% Ausbeute isoliert werden. Nach Umkristallisieren aus *n*-Pantan fällt 3 in Form farbloser Nadeln an, die analytisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden^[10].

Durch Reduktion von 3 mit LiAlH₄ unter milden Bedingungen wird *endo*-4 kristallin erhalten^[10]; daneben bilden sich 2 und die (*E*)/(*Z*)-isomeren 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutane 5^[11]. Die farblosen, wenig luftempfindlichen

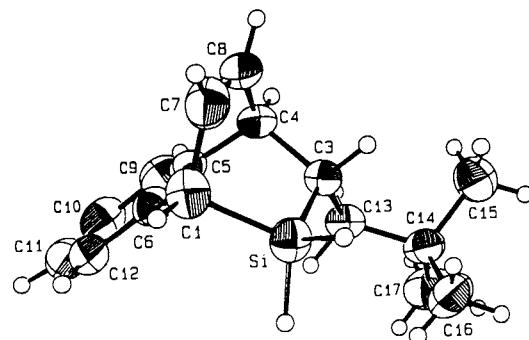
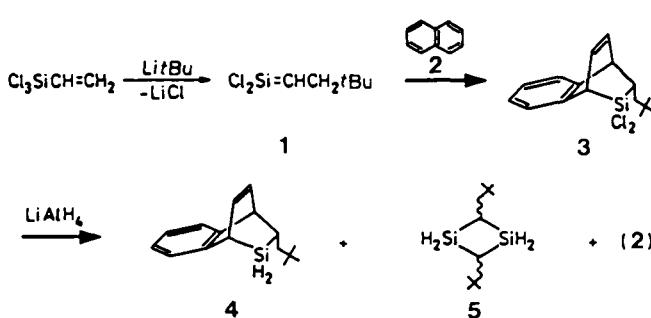


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (ORTEP, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, den Wasserstoffatomen wurde ein willkürlicher Radius zugewiesen). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Si-C1 189.7(1), Si-C3 189.3(1), Si-H1 145.0(8), Si-H2 141.6(8), C3-C13 154.0(1), C13-C14 153.0(1), C3-C4 157.2(1), C4-C5 151.3(1), C5-C6 139.1(1), C1-C6 150.4(1), C1-C7 150.8(1), C7-C8 131.4(1), C4-C8 150.6(1); C1-Si-C3 100.29(4), Si-C3-C13 116.45(6), Si-C3-C4 105.87(6), Si-C1-C6 102.69(5), C6-C1-C7 109.84(8), C3-C4-C5 108.91(7), C3-C4-C8 107.70(8); C13-Si-C3-C1 – 125.7(1), C13-C3-C4-C8 – 173.7(1).

gleich zur analogen Kohlenstoffverbindung^[13] leicht verzerrt. Die *endo*-Stellung der Neopentylgruppe in 4 zum Ringgerüst^[14] ergibt sich aus den Torsionswinkeln C1-Si-C3-C13 [$-125.7(1)$] und C8-C4-C3-C13 [$-173.7(1)$].

In Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen^[15] nimmt die Dienqualität gegenüber 1 in der Reihe Benzol → Naphthalin → Anthracen zu^[6, 14, 16]. Die Bildung des thermodynamisch ungünstigeren *endo*-Produktes 3 legt einen konzertierten Cycloadditionsverlauf ebenso nahe wie der Befund, daß wir keine dipolaren Zwischenstufen absangen konnten.

Reagiert 6 meist als [4 + 2]-Afsangreagens^[9], so ist bei der Cycloaddition von 1 an 6 die [2 + 2]-Addition bevorzugt. So führt der elektrophile Angriff des Silaethens an das Dien hauptsächlich zur regioselektiven Bildung der stereoisomeren (*E*)/(*Z*)-Silacyclobutanderivate. Setzt man die Produktmischung (7/8) mit Phenyl-Grignard-Reagens um, wird wahrscheinlich aus sterischen Gründen nur das Si-Atom in 7 phenyliert. Die Cycloaddukte 8 und 9 können deshalb von einander getrennt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (NMR-Daten von 7 durch Differenzbildung bestimmt)^[10]. 7 wird mit 74% Ausbeute (Isomerenverhältnis 7a/7b 62/38) und 8 mit 26% Ausbeute (8a/b 63/37) erhalten. Überraschenderweise wandeln sich die [2 + 2]-Cycloaddukte 7 bei Lagerung (Tageslicht, Raumtemperatur) innerhalb von acht Wochen vollständig in die thermodynamisch stabileren, bicyclischen 2-Silaocene 8 um, wobei das Isomerenverhältnis unverändert bleibt; die Silacyclobutane 9 sind dagegen stabil. Vergleichende Untersuchungen an den

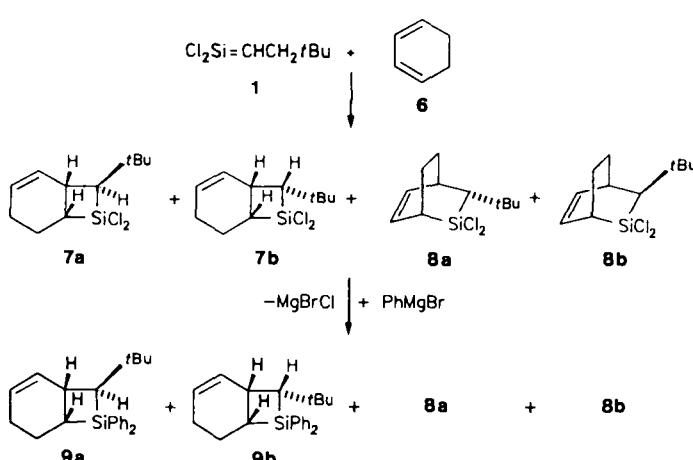


Kristalle von 4 sind in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und wurden einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen (Abb. 1)^[12]. Damit gelang erstmals die Bestimmung der Struktur eines [4 + 2]-Cycloaddukts eines Silaethens an Naphthalin. Bezeichnenderweise zeigt das Molekül kaum strukturelle Besonderheiten gegenüber dem [4 + 2]-Cycloaddukt aus 1 und Anthracen^[7]; lediglich die Bindungslänge von C3-C4 ist mit 157.2(1) pm deutlich länger als der Durchschnittswert ($\bar{d} = 152.1$ pm) der übrigen C-C-Einfachbindungen. Durch den größeren Atomradius des Si-Atoms ist der 2-Silabicyclo[2.2.2]octadien-Grundkörper im Ver-

[*] Prof. Dr. N. Auner, Dipl.-Chem. C. Seidenschwarz, Dr. E. Herdtweck, Dipl.-Chem. N. Sewald

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Silaheterocyclen. 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 9. Mitteilung: [11].



[2 + 2]-Addukten **7** und **9** sowie die Reaktivität des Neopenetylidphenylsilaethens belegen, daß die ungewöhnliche [2 + 2]-Cycloaddition von **1** an **6** und das Isomerisierungsverhalten von **7** durch den Einfluß der Chlorsubstituenten am Siliciumatom resultiert. Dialkyl- oder diarylsubstituierte Neopentylsilaethene zeigen gegenüber **6** ein deutlich anderes Cycloadditionsverhalten^[14].

Arbeitsvorschriften

3: Eine Mischung von 19 g (148 mmol) **2** und 4.7 g (30 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiCl}_3$ wird in 600 mL wasserfreiem Benzol bei 0°C unter Rühren langsam mit 21.5 mL (30 mmol) LiBu versetzt; dabei erfolgt LiCl-Eliminierung. Nach Filtration und Abdestillieren vom Lösungsmittel wird der ölig feste Rückstand durch Sublimation (40°C/10⁻² mbar) von überschüssigem **2** befreit, wobei erhebliche Mengen an **3** verloren gehen. **3** wird durch Destillation zunächst als hochviskose, farblose Flüssigkeit rein isoliert ($K_p = 65\text{--}70^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar), anschließend kristallisiert es in der Vorlage aus ($F_p = 70^\circ\text{C}$). Ausbeute: 3.72 g (12 mmol), 40%.

4: Zu 0.57 g (15 mmol) LiAlH₄ in 40 mL wasserfreiem Et₂O wird bei 0°C 2.0 g (6.5 mmol) **3** (gelöst in 15 mL Et₂O) getropft. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert. Bei der destillativen Aufarbeitung der Lösung fallen **4** und **5** bei 50°C/10⁻² mbar gemeinsam an, **2** sublimiert dabei ab. Nach dreimonatigem Stehen bei 20°C kristallisiert **4** aus ($F_p = 60^\circ\text{C}$) und wird so von **5** getrennt. Ausbeute: **4:** 1.04 g (4.29 mmol), 66%; **5:** 0.25 g (1.1 mmol), 34%.

7, 8: 7.2 g (90 mmol) **6** und 4.7 g (30 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiCl}_3$ werden in 500 mL *n*-Pentan bei -78°C mit 21.5 mL LiBu-Lösung umgesetzt. Unter Röhren erwärmt man auf Raumtemperatur (LiCl-Ausfällung bei ca. -5°C), vom Feststoff wird abgetrennt und die Lösung destillativ aufgearbeitet. **7** und **8** werden im Gemisch als farblose, viskose Flüssigkeiten ($K_p = 60^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar) isoliert. Ausbeute: 7.82 g (29.8 mmol), 99.5%.

Eingegangen am 23. November 1990 [Z 4290]

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.
- [2] J. Sauer, R. Sustrmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [3] D. L. Boger, S. N. Weinreb: *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, London 1987.
- [4] Übersichtsarbeiten: N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 141; G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419.
- [5] Übersicht: R. West, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1987) 1201.
- [6] P. R. Jones, T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8447; P. R. Jones, T. F. O. Lim, R. A. Pierce, *ibid.* 102 (1980) 4970.
- [7] N. Auner, *Habilitationsschrift*, Münster 1987; Z. *Anorg. Allg. Chem.* 558 (1988) 55; *J. Organomet. Chem.* 353 (1988) 275.
- [8] Übersicht: J. Sauer, *Angew. Chem.* 78 (1966) 233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 211.
- [9] U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1681; J. Grobe, J. Szameitat, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 427; C. Larson, D. N. Hopp, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3713; E. Kessler, *J. Heterocycl. Chem.* 17 (1980) 1113; K. Friedrich, H.-J. Gallmeier, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2971; die Reaktion von *t*Bu₂Si=Si*t*Bu mit **6** führt jedoch zum [2 + 2]-Addukt: M. Weidenbruch, A. Schäfer, K.-L. Thom, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1695.
- [10] Die Verbindungen **3**–**5** und **7**–**9** wurden elementaranalytisch (C, H, Si) und massenspektrometrisch (70 eV) charakterisiert. Ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Parameter wurden durch H,H-, C,H-COSY- und -NOESY-Untersuchungen ermittelt. Zusätzlich zu den ²⁹Si-NMR-Werten werden exemplarisch die Datensätze für **4** und **7a** angegeben. **4:** ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS, *J*(H,H) in Hz): $\delta = 7.22\text{--}7.12$ (m, 4 H aromat.), 6.38 (ddd, ³J = 7.9, 6.6, ⁴J = 1.2, 1 H olefin.), 6.32 (ddd, ³J = 7.9, 6.3, ⁴J = 1.2, 0.8, 1 H olefin.), 3.83 (m, 1 H, H4), 3.81 (m, 1 H, SiH₂), 1.30–0.85 (m, 3 H, H3, H9), 0.87 (s, 9 H, *t*Bu); ¹³C-NMR (90.6 MHz, CDCl₃, TMS, DEPT, C,H-COSY [mit f₁-Entkopplung: 200 × 2 K FIDs, Zerofilling auf 512 × 2 K, apodisiert mit Sinusfunktion]): $\delta = 140.10, 139.64$ (C aromat.); 132.39, 130.66 (CH olefin.); 125.93, 125.77, 124.52, 123.73 (CH aromat.); 48.24 (C4), 46.79 (C9), 31.78 (C1), 31.41 (C(CH₃)₃), 29.79 (C(CH₃)₃), 19.49 (C3); ²⁹Si-NMR (79.4 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = -30.4(t)$, $^1J^{29}\text{Si}^1\text{H} = 204$ Hz; IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2145$ (SiH); UV: $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 268.2, 274.2$. **7a:** ¹H-NMR: $\delta = 2.49$ (m, 1 H, H1), 5.91 (m, 1 H, H2), 5.74 (m, 1 H, H3), 1.94 (m, 1 H, H4), 2.05 (m, 1 H, H4), 1.78 (m, 1 H, H₅), 1.96 (m, 1 H, H₅), 2.21 (m, 1 H, H6), 2.01 (m, 1 H, H8), 1.49, 1.71 (m, 2 H, H9), 0.77 (s, 9 H, *t*Bu); ¹³C-NMR: $\delta = 38.42$ (C1), 130.27 (C2), 126.06 (C3), 23.84 (C4), 20.01 (C5), 35.52 (C6), 44.58 (C8), 43.14 (C9), 31.08 (C(CH₃)₃), 29.55 (C(CH₃)₃). ²⁹Si-NMR: $\delta = 15.8(3), 19.7(7a), 14.2(7b), 25.6(8a), 26.5(8b)$.
- [11] N. Auner, R. Gleixner, *J. Organomet. Chem.* 393 (1990) 33.

[12] P. Kiprof, E. Herdtweck, R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa: STRUX-III (Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendiffraktionsdaten, Technische Universität München/Universität Marburg, 1989/1985). Verbindung **4** kristallisiert aus *n*-Pentan in farblosen Stäbchen, monokline Raumgruppe $P2_1/c$: $a = 1502.9(1)$, $b = 860.4(1)$, $c = 1182.7(1)$ pm, $\beta = 106.80(2)^\circ$, $V = 1464 \times 10^6$ pm³, $C_{16}\text{H}_{22}\text{Si}$, $M = 242.4$, $Z = 4$, $F(000) = 528$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.100$ g cm⁻³; Gerät: Enraf-Nonius CAD-4, CuK_α -Strahlung ($\lambda = 154.184$ pm), Graphit-Monochromator, $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$; Meßbereich: $1.0^\circ \leq \theta \leq 65.0^\circ$, $\theta/2\theta$ -Scan, 5604 gemessene Reflexe ($\pm h, k, l$), jeweils bei $\psi = 0^\circ$ und 3° wurden nach LP-Korrektur und Korrektur für eine geringfügige Zersetzung gemittelt (376 ausgelöschte Reflexe und 278 mit $I < 0$ wurden als unbeobachtet ausgesondert). Keine Absorptionskorrektur ($\mu = 12.0$ cm⁻¹). Alle 2425 unabhängigen Reflexe ($I > 0$) wurden mit 243 Parameter „full matrix least squares“ verfeinert. $R = 0.043$, $R_w = 0.038$, $GOF = 3.732$ ($p = 0.00$) mit $w = 1/\sigma^2(F_c)$. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik. Extinktionseffekte ($\epsilon = 0.1995 \cdot 10^{-5}$) wurden korrigiert. Alle Wasserstoffatome sind sukzessive aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus ($\text{shift/err} < 0.00$) betrug die maximale/minimale Restelektronendichte +0.19/-0.29 e_A⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54651, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[13] Nach unserer Kenntnis ist vom Grundkörper Bicyclo[2.2.2]octadien keine Festkörperstruktur bekannt. Für Strukturvergleiche siehe D. Döpp, C. Krüger, H. R. Memarian, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1048; B. Karlsson, A.-M. Pilotti, A.-C. Söderholm, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 31 (1977) 619; P. Argos, R. Clayton, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 910; S. Hechtfischer, W. Steigemann, W. Hoppe, *ibid.* B 26 (1970) 1713.

[14] Inzwischen wurde von uns *endo/exo-3-(2,2-Dimethylpropyl)-[2,2-diphenyl-2-silabicyclo[2.2.2]oct-5-en]* durch [4 + 2]-Cycloaddition von Ph₂Si=CHCH₂/Bu an **6** hergestellt und analytisch und spektroskopisch charakterisiert. Das Isomerenverhältnis von 70/30 wurde durch GC- und NMR-Untersuchungen in Lösung sowie röntgenstrukturanalytisch auch in kristallinen Zustand nachgewiesen: N. Auner, W. Ziche, E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse.

[15] A. Streitwieser: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York 1961, S. 432.

[16] N. Auner, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 175.

$[\text{H}_6(\text{VO}_2)_{16}(\text{CH}_3\text{PO}_3)_8]^{8\ominus}$, ein ungewöhnliches Polyoxovanadiumorganophosphonat**

Von Guohe Huan*, Allan J. Jacobson und Victor W. Day

Trotz der Vielfalt ihrer Chemie zeigen die Polyoxovanadate einige immer wiederkehrende Strukturcharakteristika^[1]. So wird Vanadium normalerweise quadratisch-pyramidal von Sauerstoff koordiniert. Die quadratischen VO₅-Pyramiden können dann über Kantenverknüpfung zu Dimeren, wie z. B. bei VOSO₄·3H₂O^[2], oder zu größeren Einheiten kondensieren, z. B. zu [V₈O₂₄], einen Ring aus acht kantenverknüpften quadratischen Pyramiden, der sich in den Anionen [V₈O₈(OCH₃)₁₆(C₂O₄)]^{2\ominus}^[3a] und [V₁₂O₃₂]^{4\ominus}^[3b] findet. Beim Anion [V₁₂O₃₂]^{4\ominus} entsteht durch die Kondensation mit vier weiteren quadratischen VO₅-Pyramiden durch μ_3 -O-Verknüpfungen eine korbatartige Struktur. Im *clos*o-Anion [V₁₅O₃₆]^{5\ominus}^[4] sind die gemeinsamen Sauerstoffatome sowohl μ_2 - als auch μ_3 -verbrückend, wogegen bei den Anionen der Reihe [V₁₈O₄₂(X)]^{n\ominus} (X = H₂O, VO₄, SO₄, Br oder I)^[5–7] nur μ_3 -O-Atome auftreten. Auch andere molekulare Einheiten, z. B. das Oxalat-Ion in [V₈O₈(OCH₃)₁₆(C₂O₄)]^{2\ominus}^[3a]

[*] Dr. G. Huan, Dr. A. J. Jacobson
Exxon Research & Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)

Dr. V. W. Day
Crystalytics Company
Lincoln, NB 68501 (USA)

[**] Wir danken D. P. Goshorn für die Durchführung der magnetischen Messungen und M. A. Greaney für Hilfe bei der Cyclovoltammetrie.