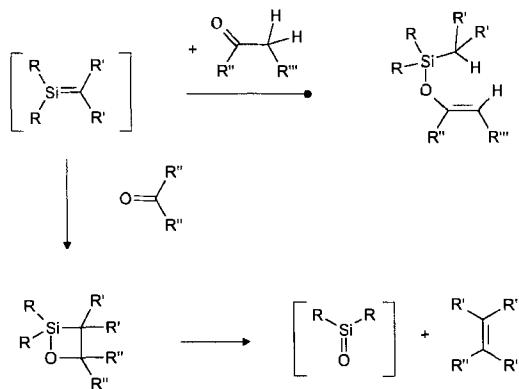


Reaktion von 1,1-Dimethylsilen mit Formaldehyd**

Martin Trommer, Wolfram Sander*, Carl-Henrik Ottosson und Dieter Cremer*

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Die im Gegensatz zur C-C-Doppelbindung stark polare, labile Si-C-Doppelbindung geht mit polaren Molekülen Reaktionen ein, die in der Olefinchemie unbekannt sind^[11]. So reagieren Silene mit Carbonylverbindungen (insbesondere mit aromatischen Carbonylverbindungen) in einer Wittig-artigen Reaktion zu Olefinen (Schema 1)^[12–41]. Als Intermediat der Oleinbildung wurden 1,2-Oxasiletane postuliert und in einigen Fällen auch nachgewiesen^[4–6]. Die bei der Fragmentierung der 1,2-Oxasiletane gebildeten extrem instabilen Silanone reagieren sofort zu Cyclosiloxanen weiter.

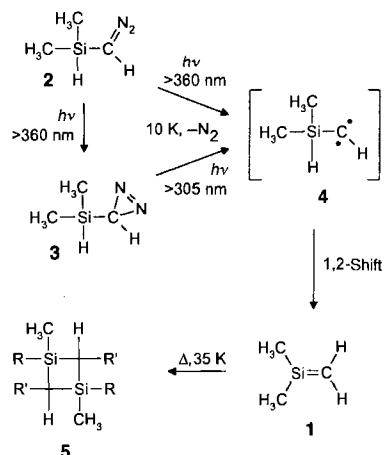


Schema 1.

Nach den Ergebnissen unserer CCSD(T)/6-31G(d,p)-Rechnungen ist die Reaktion von Silen mit Formaldehyd unter Bildung von 1,2-Oxasiletan um 67 kcal mol⁻¹ exotherm. Die Gesamtreaktion einschließlich Fragmentierung zu Ethylen und Silanon ist zwar immer noch um 30 kcal mol⁻¹ exotherm,^[16] das 1,2-Oxasiletan liegt aber in einer so tiefen Energiemulde, daß es als Intermediat nachgewiesen werden kann.

Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion von Silenen mit Carbonylverbindungen, die α -H-Atome tragen. Hier werden unter Wanderung eines H-Atoms Silylenolether als Hauptprodukte gebildet (Schema 1)^[1a, 7].

Wir berichten nun über die Reaktion von 1,1-Dimethylsilen **1** mit Formaldehyd. Dieses Silen lässt sich in hohen Ausbeuten durch Photolyse von (Dimethylsilyl)diazomethan **2** synthetisieren^[18] und ist für die Untersuchung einfacher, nicht durch sperrige Substituenten stabilisierter Silene gut geeignet (Schema 2).

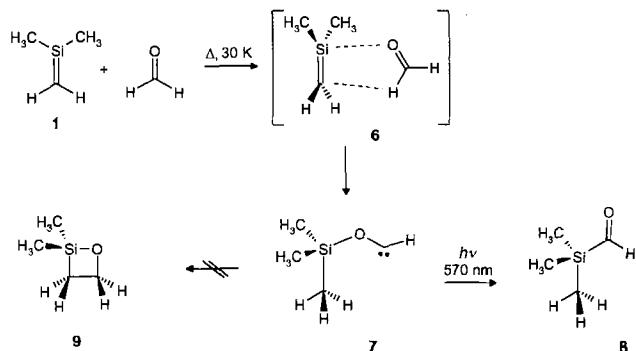


Schema 2.

Bestrahlt man ($\lambda = 360$ nm) **2** in einer Argonmatrix bei 10 K^[19], so bildet sich das Silen **1** und das Diazirin **3**, während das Carben **4** selbst unter den Bedingungen der Matrixisolation zu kurzlebig ist, um IR- oder UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen werden zu können. Bestrahlung bei kürzerer Wellenlänge ($\lambda > 305$ nm) führt auch bei **3** zur Abspaltung von N_2 , so daß **1** in nahezu quantitativer Ausbeute (IR-Detektion) gebildet wird. Beim Tempern der Matrix bei 30–40 K dimerisiert **1** innerhalb einiger Stunden weitgehend zum Disiletan **5**^[10–13].

Bei der Photolyse ($\lambda > 305$ nm, 10 K) von **2** in mit 0.6% Formaldehyd dotierten Matrices wird immer noch **1** als Hauptprodukt gebildet, IR-spektroskopisch können jetzt aber auch geringe Mengen weiterer Reaktionsprodukte beobachtet werden. Wird die Matrix nach der Photolyse von **2** bei 10 K auf 30–35 K erwärmt, so kann die Reaktion zwischen **1** und CH_2O direkt IR-spektroskopisch verfolgt werden: Die Intensität der Banden von CH_2O und **1** nehmen innerhalb von einigen Stunden deutlich ab, und es entsteht neben wenig Dimer **5** das neue Produkt **7** (Schema 3). Nach ca. 70 % Umsatz kommt die Reaktion zum Erliegen. Das neue, beim Erwärmen entstandene Produkt ist extrem photolabil und lagert sich nach wenigen Minuten Bestrahlung ($\lambda > 570$ nm) quantitativ in 2,2-Dimethyl-2-silapropanal **8** um (Abb. 1). Identifiziert wurde **8** mit den intensivsten Banden bei 2624 (Aldehyd-C-H str.), 1661 (C=O str.), 1252 und 851 cm⁻¹ durch Vergleich mit einer authentischen, in der Matrix isolierten Probe^[8, 14].

Die photolabile Verbindung **7** zeigt eine intensive IR-Absorption bei 2605 cm⁻¹, die von der Lage und von der Intensität der OC-H-Streckschwingung von Aldehyden ähnelt^[15]. Allerdings kann diese funktionelle Gruppe wegen der Abwesenheit einer C=O-Streckschwingung ausgeschlossen werden. Weitere Ban-



Schema 3.

[*] Prof. Dr. W. Sander, M. Trommer
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/709-4353

Prof. Dr. D. Cremer, C.-H. Ottosson
Department of Theoretical Chemistry
University of Göteborg (Schweden)
Telefax: Int. + 31/7722933

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, Deutschen Akademischen Austauschdienst, Swedish Natural Science Research Council (NFR) und Nationellt Superdatorcentrum (NSC), Linköping, Schweden, gefördert.

den hoher Intensität finden sich bei 1306, 1254 und 850 cm^{-1} im Bereich von Si-O- und Si-C-Streckschwingungen. Klarheit über die Identität von **7** verschafften ab-initio-Berechnungen der Schwingungsspektren einer Reihe von $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SiO}$ -Isomeren auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau. Das berechnete Spektrum von Trimethylsiloxycarben stimmt mit dem experimentellen Spektrum von **7** sehr gut überein (Abb. 1), während für 2,2-Dimethyl-1,2-oxasiletan **9** keine Übereinstimmung gefunden wird.

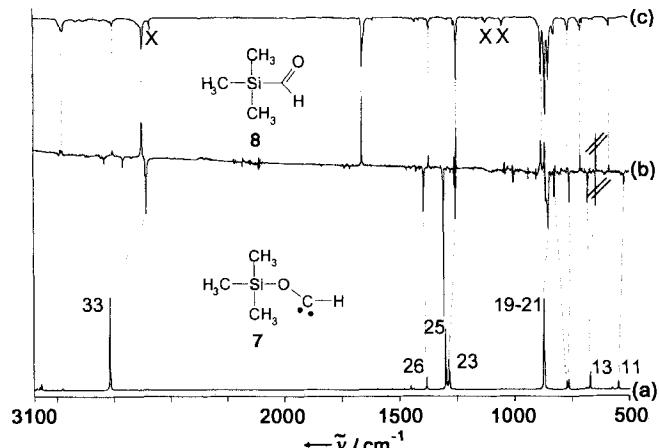
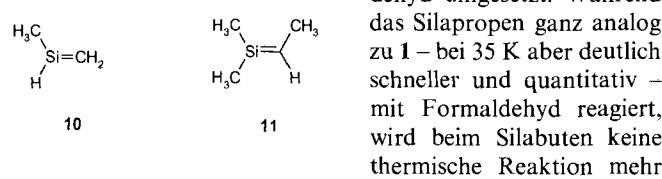


Abb. 1. a) Ab initio auf MP2/6-31G(d,p)-Niveau berechnetes IR-Spektrum von Trimethylsiloxycarben **7**. b) IR-Differenzspektrum der Photoisomerisierung **7** \rightarrow **8** ($\lambda = 570 \text{ nm}$) bei 10 K; nach unten gerichtete Banden von **7** verschwinden, nach oben gerichtete Banden von **8** entstehen neu. c) IR-Referenzspektrum von **8** bei 10 K. Zur Angleichung an das experimentelle Spektrum wurde das berechnete Spektrum mit einem Faktor von 0.95 skaliert und eine Lorentz-Bandenform mit einer Halbwertsbreite von 2 cm^{-1} simuliert. Mit X gekennzeichnete Banden stammen von Lösungsmittelresten.

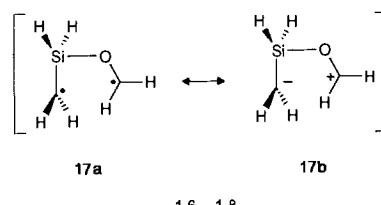
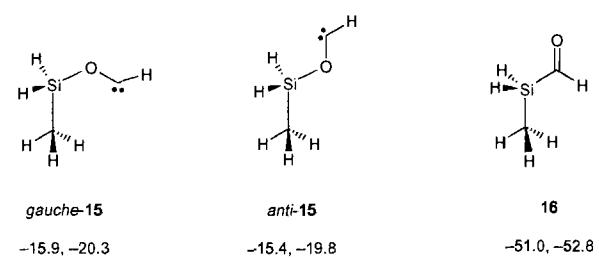
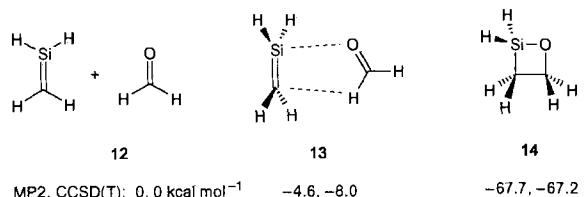
Die Bildung von Siloxycarbenen als kurzlebige Intermediate bei der Bestrahlung von Silylcarbonylverbindungen wurde schon häufig postuliert^[16, 17], bisher aber nur in einem Fall durch zeitaufgelöste Spektroskopie direkt spektroskopisch beobachtet^[18, 19]. Unter den Bedingungen der Matrixisolierung ($T < 40 \text{ K}$) ist **7** thermisch stabil.

Zum Vergleich wurden auch 2-Silapropen **10** und 2-Methyl-2-sila-2-butene **11**^[12, 13] unter analogen Bedingungen mit Formaldehyd umgesetzt. Während



das Silapropen ganz analog zu **1** – bei 35 K aber deutlich schneller und quantitativ – mit Formaldehyd reagiert, wird beim Silabuten keine thermische Reaktion mehr beobachtet. Mit zunehmender Zahl an Methylsubstituenten sinkt die Reaktivität der Silene gegenüber Formaldehyd also ab. Mit $[\text{D}_2]$ Formaldehyd reagiert auch das Silapropen aufgrund des großen kinetischen Isotopeneffekts nicht mehr meßbar (keine Reaktion nach 12 h bei 38 K).

Ergebnisse von CCSD(T)/6-31G(d,p)/MP2/6-31G(d,p)-Rechnungen für das Reaktionssystem $\text{SiH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ zeigen an, daß die Bildung des Carbens **15** thermisch über den van-der-Waals-Komplex **13** und das intermediäre Diradikal oder Zwitter-Ion **17** verläuft (Schema 4). Der van-der-Waals-Komplex^[20] ähnelt dem Komplex zwischen Silanonen und CH_2O ^[18], seine Bindung ist aber im Vergleich zu der des letzteren wesentlich schwächer (8 kcal mol^{-1} , Schema 4). Intermediat **17** befindet sich in einer extrem flachen Mulde (0.3 kcal mol^{-1} Tiefe) der Energiehyperfläche 6.2 kcal mol^{-1} über dem van-der-



Schema 4. Energien einiger C_2OSiH_6 -Isomere relativ zur Energie von **12**, berechnet auf MP2/6-31G(d,p)- und CCSD(T)-Niveau.

Waals-Komplex **13**, so daß **17** effektiv einem Übergangszustand entspricht, aus dem durch Protonenverschiebung Carben **15** entsteht^[21].

Die Reaktion von Komplex **13** via **17** nach Carben **15** verläuft wegen der Überschüßenergie von 8 kcal mol^{-1} und langsamer Energiedissipation in der Ar-Matrix auch bei tiefen Temperaturen. Dagegen reicht die verbleibende Überschüßenergie des van-der-Waals-Komplexes **13** nicht aus, den Übergangszustand zur Bildung des Oxasiletans **14** zu erreichen, der 7.8 kcal mol^{-1} über **13** liegt und durch eine 90°-Rotation der CH_2O -Gruppe von **17** entsteht. Die Bildung von Carben **15** an Stelle des Siloxetans **14** führt somit von einer Energiedifferenz von 1.6 kcal mol^{-1} in den betreffenden Barrieren her^[22].

Carben **15** kann als C_1 -symmetrisches *gauche*- oder C_s -symmetrisches *anti*-Konformer existieren, wobei ersteres um 0.5 kcal mol^{-1} stabiler ist. Die Umlagerung **15** \rightarrow **16** verläuft über eine Energiebarriere von 4.7 kcal mol^{-1} in einem mit 33 kcal mol^{-1} exothermen Schritt, der damit irreversibel ist. Die Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen stehen in Einklang mit den experimentellen Befunden und erklären die Bildung des Carbens **15** an Stelle des erwarteten Oxasiletans **14**. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, inwieweit die hier beschriebene neuartige Reaktion zwischen Silenen und Formaldehyd auf eine Matrixumgebung beschränkt ist oder auch in Lösung stattfinden kann.

Ein eingegangen am 8. Juli,
veränderte Fassung am 23. Dezember 1994 [Z 7111]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Carbene · IR-Spektroskopie · Matrixisolierung · Silene

- [1] a) N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 141–177; b) Silene: A. G. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *25*, 1–44.
[2] C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 29–41.

- [3] A. Sekiguchi, W. Ando, *Organometallics* **1987**, *6*, 1857–1860.
 [4] NMR-Spektren von 1,2-Siloxetanen: a) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3518–3532; b) W. L. Leigh, G. W. Slaggert, *Organometallics* **1994**, *13*, 269–281.
 [5] Kristallstruktur eines 1,2-Siloxetans: A. G. Brook, W. J. Chatterton, D. W. Hughes, K. Vorspohl, *Organometallics* **1987**, *6*, 1246–1256.
 [6] S. M. Bachrach, A. J. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1186–1190.
 [7] W. J. Leigh, C. J. Bradaric, G. W. Slaggert, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5332–5333.
 [8] M. Trommer, W. Sander, A. Patyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11775–11783.
 [9] Die Photolysen wurden mit einer 500-W-Hg-Hochdrucklampe in Kombination mit Kanten- und Interferenzfiltern durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker-IFS-66-FT-IR-Spektrometer im Bereich 4000–400 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 1 cm⁻¹ aufgenommen. Beschreibung der Matrixapparatur: W. Sander, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 333–339.
 [10] T. J. Drahak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1845–1846.
 [11] O. M. Nefedov, A. K. Maltsev, V. N. Khabashesk, V. A. Korolev, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 123–136.
 [12] O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kole, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton, M. L. Tumey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7844–7846.
 [13] M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreger, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7846–7848.
 [14] 8: IR (Ar, 10 K): $\bar{\nu}$ = 2974.6 (14, C–H str.), 2912.5 (4, C–H str.), 2752.4 (9, C–H str.), 2624.2 (32, Aldehyde C–H str.), 1661.4 (51, C=O str.), 1370.2 (14), 1252.1 (64), 880.8 (58), 864.7 (100), 850.6 (63), 765.5 (14), 711.8 (15), 702.5 (7), 585.3 (9) cm⁻¹ (rel. Intensität, Zuordnung).
 [15] 7: IR (Ar, 10 K): $\bar{\nu}$ = 2791 (13, C–H str.), 2706.4 (8, C–H str.), 2604.7 (25, C–H str.), 1393.2 (25, OCH bend), 1306.6 (67), 1254.9 (97), 862.6 (73), 850.5 (100), 759.7 (35), 680.8 (30), 522.1 (7) cm⁻¹ (rel. Intensität, Zuordnung).
 [16] a) J. M. Duff, A. G. Brook, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2869–2883; b) R. A. Bourque, P. D. Davis, J. C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 697–699.
 [17] H. M. Perrin, W. R. White, M. S. Platz, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4443–4446.
 [18] a) W. Kirmse, S. Steenken, M. Guth, unveröffentlicht; b) M. Guth, Dissertation, Universität Bochum, **1993**.
 [19] Eine Serie von Oxycarbenen wurde von Sheridan et al. untersucht: a) M. A. Kesselmayer, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 99–107; b) *ibid.* **1986**, *108*, 844–845; c) R. S. Sheridan, R. A. Moss, B. K. Wilk, S. Shen, M. Włostowski, M. A. Kesselmayer, R. Subramanian, G. Kmiecik-Lawrynowicz, K. Krogh-Jespersen, *ibid.* **1988**, *110*, 7563–7564.
 [20] Ein stabiler Komplex zwischen einem Silen und THF mit sehr kurzem Si–O-Abstand: N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 381–391.
 [21] Die genaue Beschreibung der stark zwitterionischen Verbindungen **17** erfordert aufwendige MR-Cl-Rechnungen (zehn Elektronen, zehn aktive MOs), die über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.
 [22] Die konzertierte [2+2]-Cycloaddition von Silaethylen und Formaldehyd hat nach den Ergebnissen von CCSD(T)-Rechnungen eine Energiebarriere von 18 kcal mol⁻¹ (relativ zu **13**).

Ein chirales Cyanhydrinphosphat als umgepolte Carbonylverbindung – stereoselektive Synthese von tertiären Cyanhydrinen**

Thomas Schrader*

Cyanhydrine werden seit langem als umgepolte Carbonylverbindungen eingesetzt^[1a]. Ihre Bedeutung in der organischen Synthese als nucleophile Acylanionenäquivalente stieg in den siebziger Jahren sprunghaft an, als Stork et al. die *O*-Alkoxyalkylcyanhydrine^[1b] und wenig später Hünig et al. die *O*-Silylcyanhydrine^[1c] einführten. Mit diesen Derivaten lassen sich aus Aldehyden unter anderem Ketone^[2a], α -Hydroxyketone^[2b], γ -Oxoester^[2c] und 1,4-Diketone^[2d] herstellen. Erstaunlicherweise gibt es bis heute keine enantio- und diastereoselektiven Synthesen mit Cyanhydrinen als umgepolten Carbonylverbin-

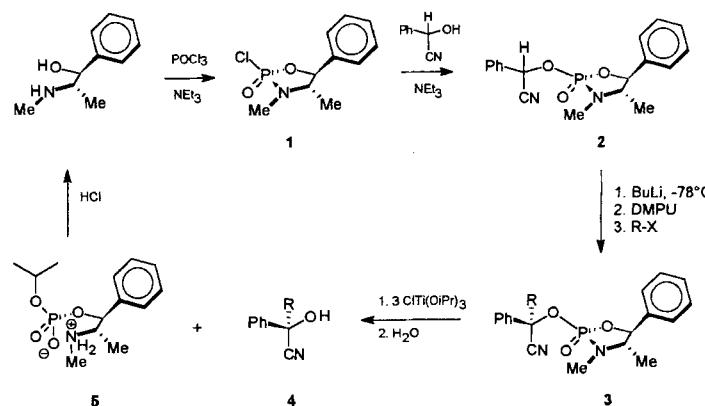
[*] Dr. T. Schrader

Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf
Telefax: Int. + 211/311-4788

[**] Ich danke Prof. Mootz, Düsseldorf, für die Röntgenstrukturanalyse.

dungen. Auch auf dem verwandten Gebiet der Aminonitrilchemie sind leistungsfähige asymmetrische Verfahren äußerst selten; einen Meilenstein stellt die von Enders et al. entwickelte Michael-Addition mit chiralen Aminonitriilen dar^[3].

In den letzten Jahren wurde mehrfach über enantioselektive Synthesen berichtet, in deren Mittelpunkt die Verwendung eines cyclischen Phosphonsäureesters oder -amids mit stereogenem Phosphoratom steht^[4]. Diese meist mit hohen Induktionen verlaufenden Reaktionen bleiben jedoch fast ausnahmslos wegen der schwer spaltbaren P–C-Bindung auf Phosphonsäurederivate als Endprodukte beschränkt^[5]. In dieser Arbeit wird dagegen ein neues chirales Cyanhydrinphosphat, **2**, vorgestellt, in dem die OH-Gruppen von racemischem Benzaldehyd-Cyanhydrin mit einem chiralen Phosphat verknüpft ist. Dieses kann nach Metallierung und diastereoselektiver Alkylierung von **2** hydrolytisch wieder entfernt werden (Schema 1).



Schema 1.

In dem aus (+)-Pseudoephedrin und Phosphorylchlorid leicht erhältlichen **1** gelingt die exocyclische Substitution des Chlorids durch das freie racemische Cyanhydrin in guten Ausbeuten unter vollständiger Retention der Konfiguration am Phosphor^[6]. Das im folgenden verwendete diastereomerreine Cyanhydrinphosphat **2** entsteht aus dem Edukten im Eintopfverfahren in 45% Gesamtausbeute (Schema 1). Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und Zugabe eines Elektrophils führen mit hohen Diastereomerüberschüssen (*de* = 82–94%) zu den Alkylierungsprodukten **3** (Tabelle 1).

Die relative Konfiguration der Cyanhydrinphosphate **3** konnte am Beispiel des Benzylprodukts **3e** über eine Röntgenstrukturanalyse^[7] bestimmt werden. Danach ergibt (1*S*,2*S*)-(+)-Pseudoephedrin ein Cyanhydrinphosphat **3e** mit *R*-Konfiguration

Tabelle 1. Diastereoselektiv alkalierte Cyanhydrinphosphate (*R*)-**3** und daraus gewonnene tertiäre Cyanhydrine (*R*)-**4**.

3	R	Ausb. [%]	de [%]	4	R	Ausb. [%]	ee [%]
a	Allyl	47	90	a	Allyl	79	
b	Methyl	69	83	b	Methyl	66	>96
c	<i>n</i> -Propyl	58	82	c	<i>n</i> -Propyl	92	
d	Propargyl	65	82	d	Propargyl	72	
e	Benzyl	58	82	e	Benzyl	85	>96
f	3,3-Dimethylallyl	40	94				
g	Cinnamyl	45	90				

[a] Durch Spaltung von umkristallisierten, enantiomerenreinen Cyanhydrinphosphaten **3**, am Beispiel von **4b** und **4e** nachgewiesen durch NMR-Verschiebungsexperimente.