

1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-4-cyclohexen¹⁾*Leonhard Birkofe^r* und Wolfram Weniger*Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,
Institutsgruppe I, D-4000 Düsseldorf, Moorenstraße 5

Eingegangen am 5. Juli 1973

Die Cyclisierung von *cis*-1,4-Dibrom-2-buten (**1**) mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**2**) führt zu 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-4-cyclohexen (**3**). **3** kann katalytisch leicht zu 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disilacyclohexan (**4**) hydriert und mit Sauerstoff zu 2,2,7,7-Tetramethyl-1-oxa-2,7-disila-4-cyclohepten (**5**) oxidiert werden. — Bei Einwirkung von Essig-, Propion- und Ameisensäure auf **3** werden unter Ringöffnung 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-5-hexenyl-acetat (**7**), -propionat (**8**) und -formiat (**9**) gebildet. — Mit 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinon bildet **3** 2,3-Dichloro-4a,8a-dicyano-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthoquinon (**10**). Durch Diels-Alder-Reaktion wird **3** mit Tetraphenylcyclopentadienon (**11**) unter Decarbonylierung und Dehydrierung in 2,2,3,3-Tetramethyl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2,3-disilanaphthalin (**14**) übergeführt.

1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-4-cyclohexene¹⁾

The cyclization of *cis*-1,4-dibromo-2-butene (**1**) with 1,2-dichloro-1,1,2,2-tetramethyldisilane (**2**) leads to 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-4-cyclohexene (**3**). **3** can be easily hydrogenated to 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disilacyclohexane (**4**) and oxidized with oxygen to 2,2,7,7-tetramethyl-1-oxa-2,7-disila-4-cycloheptene (**5**). — Treatment of **3** with acetic-, propionic-, and formic acid leads to ring opening and formation of 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disila-5-hexenyl acetate (**7**), propionate (**8**), and formate (**9**). **3** reacts with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone to yield 2,3-dichloro-4a,8a-dicyano-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthoquinone (**10**). Diels-Alder reaction of **3** with tetraphenylcyclopentadienone (**11**) results in decarbonylation, dehydrogenation and formation of 2,2,3,3-tetramethyl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2,3-disilanaphthalene (**14**).

In Fortsetzung unserer Arbeiten über silacyclische Verbindungen²⁾ versuchten wir einen sechsgliedrigen Silacyclus zu synthetisieren, der eine Doppelbindung und eine Si—Si-Bindung enthält, wie das 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-4-cyclohexen (**3**). Als erfolgreichen Weg zu **3** fanden wir die Cyclisierung von *cis*-1,4-Dibrom-2-butene (**1**) mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**2**) in Anwesenheit von Magnesium. Khitrik³⁾ zeigte, daß *trans*-1,4-Dibrom-2-butene beim Grignardierungsversuch quantitativ in Butadien übergeführt wird. Da sich **1** nach unseren Erfahrungen analog verhielt, mußte darauf geachtet werden, die primär entstehende Grignard-Verbindung von **1** sofort durch Reaktion mit **2** abzufangen. Es empfiehlt sich, die Magnesiumspäne in Tetrahydrofuran vorzulegen und die äquimolare Mischung von **1** und **2** langsam hinzuzutropfen. Dies spontan einsetzende Reaktion war stark exotherm, und wir erhielten

¹⁾ LIII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LII. Mitteil.: *L. Birkofe^r* und *N. Ramadan*, J. Organomet. Chem. **44**, C 41 (1972).

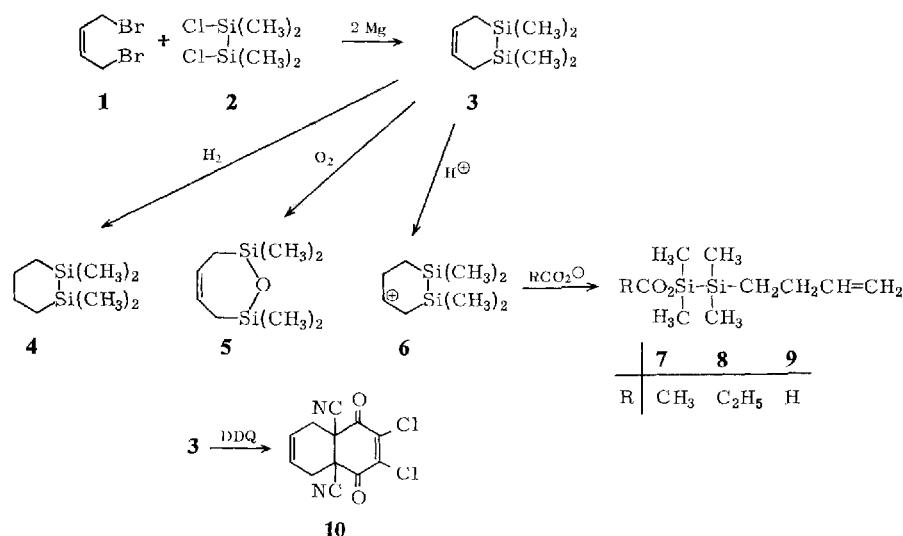
²⁾ *L. Birkofe^r* und *H. Haddad*, Chem. Ber. **105**, 2101 (1972).

³⁾ *S. N. Khitrik*, J. Gen. Chem. (USSR) **10**, 2098 (1940) [C. A. **35**, 3961⁹ (1941)].

3 in 40 proz. Ausbeute, wenn die Reaktionstemperatur zwischen 45 und 50°C gehalten wurde. Bei höherer Temperatur sank die Ausbeute, da unter diesen Bedingungen bereits eine nahezu quantitative Isomerisierung des *cis*-1,4-Dibrom-2-butens (**1**) in die *trans*-Verbindung eintritt⁴⁾. Andererseits fällt bei Temperaturen unterhalb 40°C kurz nach Reaktionsbeginn die Grignard-Verbindung von **1** aus.

Weiterhin ist die Ausbeute von **3** auch konzentrationsabhängig. Um Polymerisation zu vermeiden, wurde in Verdünnung gearbeitet, allerdings in mäßiger, da sonst die Ausbeute sinkt und Butadiengeruch auftritt.

3 geht unter Aufnahme von einem mol Wasserstoff in 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disilacyclohexan (**4**) über, das mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat⁵⁾ identisch war. In **3** weist die Si—Si-Bindung eine hohe Reaktivität auf. Wird **3** nicht unter Sauerstoffausschluß destilliert, so enthält das Destillat wechselnde Mengen einer Beimengung, die nach dem Massenspektrum eine Molekulmasse von 186 aufweist und offenbar aus **3** durch Oxidation entsteht. Diese Verbindung konnte isoliert werden, wenn man entweder in reines **3** oder in eine Lösung von **3** in Cyclohexan bzw. Chloroform Sauerstoff einleitete. Hierbei wird die Si—Si-Bindung unter Aufnahme von Sauerstoff gespalten, wobei 2,2,7,7-Tetramethyl-1-oxa-2,7-disila-4-cyclohepten (**5**) entsteht, identisch mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat⁶⁾.



Die Sauerstoff-Insertion dürfte auf eine Ringspannung in **3** zurückzuführen sein. *Tamao*⁷⁾ zeigte, daß das sehr stark gespannte *trans*-4a,8a-Dimethyl-4a,8a-disiladecalin unter Sauerstoffaufnahme in das fast spannungsfreie 1,6-Dimethyl-11-oxa-1,6-disilabicyclo[4.4.1]undecan übergeht, während die nur wenig gespannte *cis*-Form gegen Sauerstoff sehr beständig ist.

4) *A. Valette*, Ann. Chim. (Paris) [12] **3**, 644 (1948).

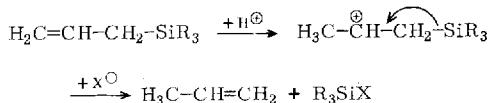
5) *M. Kunada, K. Tamao, T. Takubo und M. Ishikawa*, J. Organomet. Chem. **9**, 43 (1967).

6) *D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer und L. E. Nelson*, J. Org. Chem. **33**, 1975 (1968).

7) *K. Tamao und M. Kunada*, J. Organomet. Chem. **31**, 35 (1971).

Organische Säuren, wie Essig- und Propionsäure, reagieren in der Kälte nicht mit 3. Bei 120 bzw. 140°C findet jedoch eine Si—C-Spaltung statt, wobei 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-5-hexenyl-acetat (7) bzw. -propionat (8) isoliert werden konnten. Mit Ameisensäure tritt diese Spaltung bereits bei +8 bis +10°C ein unter Bildung des Formiates 9. Vermutlich greift das Proton der jeweiligen Säure zunächst die Doppelbindung in 3 an. Bei dem dabei entstandenen Kation 6 erfolgt nun unter Einwirkung des Anions R—CO²⁻ die Ringsprengung unter Bildung von 7, 8 und 9.

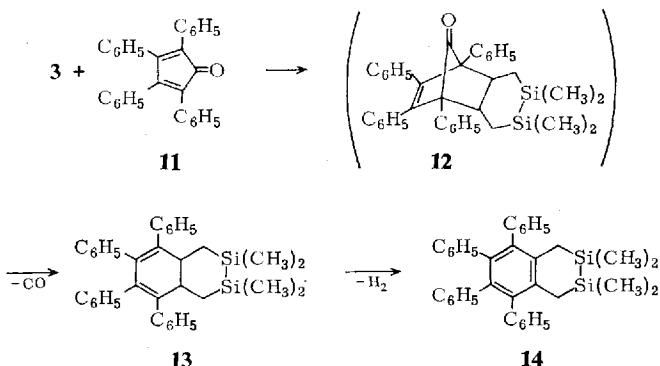
Einen analogen Mechanismus schlugen Sommer, Tyler und Whitmore⁸⁾ beim Übergang von Allyltrialkylsilanen in Propen und Trialkylhalogensilane vor:



Mit dem bewährten Dehydrierungsmittel 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) konnte **3** nicht zu 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-3,5-cyclohexadien umgesetzt werden. Es wurde offenbar der Ring unter Lösen der beiden Si—C-Bindungen gespalten, und das dabei auftretende Butadien reagierte mit DDQ nach einer Diels-Alder-Reaktion zu 2,3-Dichlor-4a,8a-dicyan-4a,5,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (**10**).

Nun versuchten wir, 3 selbst einer Diels-Alder-Reaktion zu unterziehen. Allgemein sind hierbei die Ausbeuten umso besser, je elektronenärmer das Dienophil ist. Da aber in 3 beide Si-Atome einen starken + I-Effekt auf die Doppelbindung ausüben, liegt ein elektronenreiches Olefin vor. Es überraschte uns deshalb nicht, daß mit 1,3-Butadien keine und mit dem reaktiveren Cyclopentadien nur spurenweise Umsetzung eintrat.

Deshalb lag es nahe, eine elektronenarme Dienkomponente einzusetzen, d. h. eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf⁹⁾ durchzuführen. Wir ließen deshalb **3** mit Tetraphenylcyclopentadienon (**11**) reagieren. Dabei war das Primärprodukt **12** nicht zu isolieren; es ging unter Decarbonylierung in 2,2,3,3-Tetramethyl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2,3,4,4a,8a-hexahydro-2,3-disilanaphthalin (**13**) über, das unter Aromatisierung zu **14** dehydriert wird.



⁸⁾ L. H. Sommer, L. J. Tyler und F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2872 (1948).

⁹⁾ H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, S. 66, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren sagen wir Herrn Dipl.-Chem. R. Stilke unseren Dank.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte, bestimmt mit einem Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli, sind nicht korrigiert. NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer A-60 A der Firma Varian; IR-Spektren: Perkin Elmer, Modell F 521.

cis-1,4-Dibrom-2-but en (1): Die Vorschrift von Valette⁴⁾ wurde wie folgt modifiziert: In einen gut getrockneten und mit trockenem Argon gefüllten Vierhalskolben gibt man 120 g (0.44 mol) Phosphortribromid in 300 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff und tropft unter kräftigem Rühren sowie Kühlen (Reaktionstemp. 25–30°C) in etwa 2 h 52.8 g (0.6 mol) *cis*-1,4-Dihydroxy-2-but en hinzu. Nach weiteren 4 h Rühren ohne Kühlung lässt man die phosphorige Säure absitzen, dekantiert die überstehende Lösung und zieht das Lösungsmittel i. Vak. bei einer Badtemp. von etwa 30°C ab. Nach Fraktionierung werden 118 g (92%) **1** vom Sdp. 35°C/0.8 Torr erhalten. Bilden sich beim Aufbewahren in der Kälte Kristalle des *trans*-Isomeren, so besitzt das Ausgangsprodukt nicht die erforderliche Reinheit.

1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-4-cyclohexen (3): Zu 31.2 g (1.28 mol) Magnesiumspänen in 1 Liter absol. Tetrahydrofuran werden bei 35°C innerhalb 10 h unter kräftigem Rühren 109.5 g (513 mmol) **1** und 96 g (513 mmol) 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**2**)¹⁰⁾ in 200 ml THF getropft. Die sofort einsetzende Reaktion ist stark exotherm. Wenn sich das Reaktionsgemisch auf 50°C erwärmt hat, kann diese Temp. durch Regulierung der Tropfgeschwindigkeit leicht aufrecht erhalten werden. Nach weiteren 3 h Rühren bei 50°C wird über Nacht stehen gelassen, kurz aufgekocht, auf 0 bis –5°C abgekühlt und mit 400 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Nach Trennen der beiden Phasen wird die wäßr. Phase dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt, mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel wird über eine 30 cm lange heizbare Vigreux-Kolonne abgezogen und der Rückstand anschließend fraktioniert. Eine weitere Fraktionierung ergibt 35 g (40%) **3** vom Sdp. 53°C/11 Torr, n_D^{25} 1.4851.

IR (CCl₄/CS₂): 1610 (C=C), 1244, 850, 780 (H₃C–Si), 390 cm^{–1} (Si–Si). — ¹H-NMR (CCl₄): τ 4.4 (td, $J_{3,4} = J_{5,6} = 6$ Hz, $J_{4,5} = 1.5$ Hz, 4-, 5-H), 8.6 (dd, $J_{3,4} = J_{5,6} = 6$ Hz, $J_{3,3'} = J_{6,6'} = 1$ Hz, 3-, 6-H), 9.93 (s, 1-CH₃, 2-CH₃).

C₈H₁₈Si₂ (170.4) Ber. C 56.38 H 10.65 Si 32.97 Gef. C 56.34 H 10.65 Si 32.80

1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disilacyclohexan (4): 5.1 g (30 mmol) **3** nehmen in 20 ml Äthanol bei Anwesenheit von 200 mg PtO₂ beim Hydrieren 710 ml (31.7 mmol) Wasserstoff auf. Die Fraktionierung ergibt 1.5 g (29%) **4** vom Sdp. 77°C/31 Torr (Lit.⁵⁾ Sdp. 70°C/30 Torr), n_D^{20} 1.4720 (Lit.⁵⁾ n_D^{20} 1.4722.

2,2,7,7-Tetramethyl-1-oxa-2,7-disila-4-cyclohepten (5)

a) *Mit Sauerstoff ohne Lösungsmittel:* Durch 9.9 g (58 mmol) **3** wird während 24 h langsam bei Raumtemp. trockener Sauerstoff geleitet, wobei sich das Reaktionsprodukt schwach gelb

¹⁰⁾ Dargestellt nach H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe und M. Kumada, Tetrahedron Lett. 1966, 5493.

färbt. Die Fraktionierung liefert 5.2 g (48%) **5** vom Sdp. 55°C/14 Torr (Lit.⁶⁾ 160–163°C/760 Torr), n_D^{25} 1.4435 (Lit.⁶⁾ n_D^{25} 1.4438), Schmp. 10°C.

b) *Mit Sauerstoff in Cyclohexan bzw. Chloroform:* In eine Lösung von 2 g (12 mmol) **3** in 20 ml Cyclohexan bzw. Chloroform wird bei 50°C 10 h trockener Sauerstoff geleitet. Die destillative Aufarbeitung ergibt 0.5 g bzw. 1.1 g **5**, das mit einem nach a) dargestellten Produkt identisch ist, n_D^{25} 1.4438.

1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-5-hexenyl-acetat (7) und -propionat (8): 5.0 g (29 mmol) **3** werden mit 30 ml Eisessig bzw. wasserfreier Propionsäure 6 h auf 120 bzw. 140°C erhitzt. Anschließend werden die Säuren unter verminderter Druck abgezogen. Die Fraktionierung des jeweiligen Rückstands führt zu 4.33 g (64%) **7** vom Sdp. 96°C/13 Torr, n_D^{25} 1.4484, bzw. zu 4.30 g (60%) **8** vom Sdp. 104°C/12 Torr, n_D^{25} 1.4500.

7: IR (CCl₄/CS₂): 2895, 2950 (CH), 3072 (C=CH₂), 1710 (C=O), 1635 (C=C), 1250 (H₃C—Si), 388 cm⁻¹ (Si—Si). — ¹H-NMR (CCl₄): τ 9.88 (s, 2-CH₃), 9.70 (s, 1-CH₃), 9.24 (mc, 3-H), 8.1 (mc, 4-H), 5.1 (mc, 6-H), 3.9–4.5 (m, 5-H), 8.03 (s, CH₃CO).

C₁₀H₂₂O₂Si₂ (230.5) Ber. C 52.12 H 9.62 Si 24.38 Gef. C 52.04 H 9.53 Si 24.19

8: IR (CCl₄/CS₂): 2945, 2890 (CH), 3070 (C=CH₂), 1710 (C=O), 1635 (C=C), 1240 (H₃C—Si), 390 cm⁻¹ (Si—Si). — ¹H-NMR (CCl₄): τ 9.88 (s, 2-CH₃), 9.70 (s, 1-CH₃), 9.2 (mc, 3-H), 8.1 (mc, 4-H), 5.1 (mc, 6-H), 3.9–4.5 (m, 5-H), 7.75 (q, $J = 7$ Hz, CH₂CO), 8.93 (t, $J = 7$ Hz, CH₃).

C₁₁H₂₄O₂Si₂ (244.5) Ber. C 54.04 H 9.89 Si 22.98 Gef. C 54.07 H 9.80 Si 22.99

1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-5-hexenyl-formiat (9): 5.3 g (31 mmol) **3** werden mit 20 ml wasserfreier Ameisensäure 3 h bei 8 bis 10°C gerührt. Anschließend wird die obere Schicht abgetrennt und über eine 10 cm lange heizbare Vigreux-Kolonne fraktioniert, wobei 4.7 g (70%) **9** vom Sdp. 58.5°C/2.5 Torr, n_D^{25} 1.4530, erhalten werden.

IR (CCl₄/CS₂): 2950, 2900 (CH), 3075 (C=CH₂), 1700 (C=O), 1640 (C=C), 1250 (H₃C—Si), 385 cm⁻¹ (Si—Si). — ¹H-NMR (CCl₄): τ 9.88 (s, 2-CH₃), 9.70 (s, 1-CH₃), 9.2 (mc, 3-H), 8.1 (mc, 4-H), 5.1 (mc, 6-H), 3.9–4.5 (m, 5-H), 2.05 (s, HCO).

C₉H₂₀O₂Si₂ (216.4) Ber. C 49.95 H 9.31 Si 25.95 Gef. C 50.05 H 9.08 Si 25.77

2,3-Dichlor-4a,8a-dicyan-4a,5,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (10): Eine Lösung von 2.0 g (12 mmol) **3** in 20 ml Benzol versetzt man mit 5.32 g (24 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDQ) und röhrt 5 h bei 50°C. Nach Abziehen des Lösungsmittels übergießt man den Rückstand mit etwa 10 ml Äthanol und kristallisiert die kristallin gewordene Verbindung aus Äthanol/THF (1:1) um, wobei 0.77 g (23%) **10** vom Schmp. 192°C in Form schwach gelblicher Kristalle erhalten werden.

IR (KBr): 2255, 2245 (C≡N), 1735, 1715 (C=O), 2920 (CH), 1420 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): τ 6.9 (mc, CH₂), 4.1 (mc, CH).

C ₁₂ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (281.1)	Ber. C 51.28 H 2.15	Cl 25.22 N 9.97
	Gef. C 51.16 H 2.06	Cl 25.19 N 9.79

2,2,3,3-Tetramethyl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2,3-disilanaphthalin (14): In einem etwa 35 ml fassenden Einschlußrohr erhitzt man 425 mg (2.5 mmol) **3** und 1 g (2.5 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon (**11**) mit 15 ml absol. Toluol 100 h auf 230°C. Hierauf zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 3 ml einer Mischung von Hexan und Chloroform auf und chromatographiert über Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Säulenlänge 30 cm,

Durchmesser 1 cm). Nach Abziehen des Lösungsmittels versetzt man den Rückstand mit 5 ml Hexan sowie 1 ml Äthanol und läßt einige Tage bei -18°C stehen, wobei 310 mg (24%) **14** vom Schmp. 247°C erhalten werden.

IR (KBr): 3050, 3015, 2950 (CH), 1245 ($\text{H}_3\text{C}-\text{Si}$), 390 cm^{-1} (Si-Si). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): τ 9.92 (s, 2-, 3- CH_3), 7.30 (s, 1-, 4-H), 2.86, 3.20 (s, 5-, 6-, 7-, 8- C_6H_5).

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Si}_2$ (524.9) Ber. C 82.38 H 6.92 Si 10.70 Gef. C 82.21 H 6.66 Si 10.75

[262/73]