

Notiz zur Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Regiospezifität der Diels-Alder-Reaktionen mit Isopren und Piperylen¹⁾

Nils Wiberg*, Klaus Schurz und Gerd Fischer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 23. Juni 1986

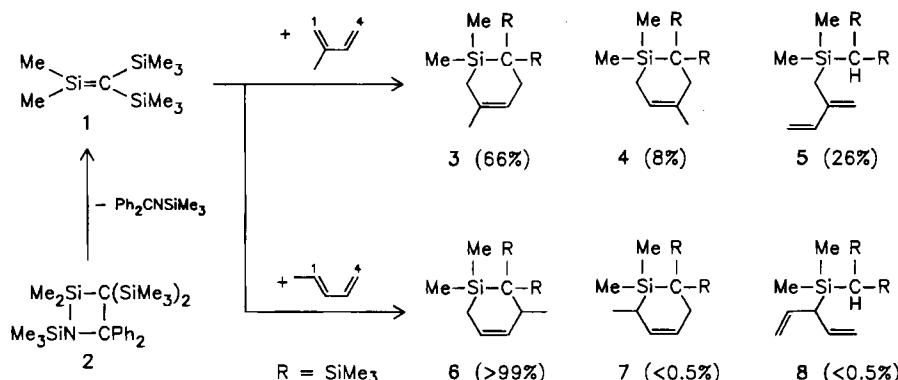
**Notice on Reactivity of Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$:
Regiospecificity of Diels-Alder Reactions with Isoprene and Piperylene¹⁾**

[4 + 2] Cycloaddition of isoprene or *trans*-piperylene with silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ takes place with high regiospecificity under privileged formation of the „*meta*“ isomer. Reaction with isoprene in addition leads to an ene product.

Ein Kennzeichen organischer [4 + 2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen) von Dienen $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$ mit Dienophilen $\text{>C}=\text{C}<$ ist die hohe Regiospezifität der Adduktbildung unsymmetrisch substituierter Edukte²⁾, und zwar bilden – in Übereinstimmung mit dem Grenzorbital-Modell von Houk³⁾ – 2-substituierte Diene wie Isopren mit elektronenarmen Dienophilen wie Methylacrylat bevorzugt das „*para*“-Isomere, 1-substituierte Diene wie Piperylen hauptsächlich das „*ortho*“-Isomere. Es stellte sich hier im Zusammenhang mit unseren Studien über ungesättigte Siliciumverbindungen¹⁾ die Frage nach der Regiospezifität der [4 + 2]-Cycloaddition 2- oder 1-substituierter Diene an Silaethene $\text{>Si}=\text{C}<$ als Dienophile.

Zur Beantwortung der Frage haben wir das – von uns eingehend untersuchte^{4,5)} – Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) aus dem 1,2-Azasilacyclobutan 2⁵⁾ in Anwesenheit von Iso-

Schema 1. Umsetzung von 1 mit Isopren bzw. *trans*-Piperylen



pren bzw. *trans*-Piperylen bei 100°C erzeugt (Lösungsmittel Et_2O). In beiden Fällen bildet sich hierbei bevorzugt das Diels-Alder-Produkt mit einer zum Ringsilicium „*meta*“-ständigen Methylgruppe (vgl. Schema 1: 3 bzw. 6); das isomere „*para*“- bzw. „*ortho*“-Produkt (4 bzw. 7) entsteht nur in untergeordneter bzw. nicht nachweisbarer Menge⁶ (Schema 1; im Fall der Umsetzung mit Isopren erhält man zusätzlich ein En-Reaktionsprodukt 5⁷; das entsprechende Produkt 8 der Umsetzung mit *trans*-Piperylen bildet sich — wenn überhaupt — nur in sehr kleiner Menge).

Hiernach erfolgen Diels-Alder-Reaktionen mit Silaethenen ähnlich wie jene mit Ethenen in hohem Maße regiospezifisch. In Übereinstimmung mit Ergebnissen organischer [4 + 2]-Cycloadditionen^{8,9} ist die Regiospezifität der Isopren-Addition kleiner als die der *trans*-Piperylen-Addition. Insgesamt vereinigen sich Isopren bzw. *trans*-Piperylen mit dem Silaethen 1 aber regiospezifischer als mit dem Ethen Methylacrylat^{8,9} (Ausbeuteverhältnis von bevorzugt gebildetem zu untergeordnet gebildetem Diels-Alder-Addukt mit Isopren bzw. *trans*-Piperylen: 2.3 bzw. 18 im Fall von $\text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 8.3 bzw. > 200 im Fall von 1).

Die bevorzugte Richtung der Addition von 1 an unsymmetrisch substituierte Diene (Bildung von „*meta*“-Produkten) scheint — oberflächlich betrachtet — eine andere zu sein als die der Addition elektronenärmer, als Michael-Systeme bezeichneter Dienophile $\text{Z}-\text{CH}=\text{CH}_2$ mit $\text{Z} = \text{CHO}$, CO_2R , CN , usw. (Bildung von „*para*“- bzw. „*ortho*“-Produkten). Tatsächlich wirkt aber im 1-Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ das 1-ständige¹⁰, in Michael-Systemen $[\text{Z}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{Z}=\text{CH}-\text{CH}_2^\ddagger]$ das 2-ständige Doppelbindungsatom³ als Lewis-saures Zentrum (große Koeffizienten im LUMO), welches bevorzugt mit dem 1-ständigen C-Atom in Isopren bzw. 4-ständigen C-Atom in *trans*-Piperylen (jeweils größte Koeffizienten im HOMO³) in Wechselwirkung tritt. Die auf Si bzw. auf Z bezogene Stellung der Methylgruppe von Isopren bzw. *trans*-Piperylen in den Cycloaddukten muß sich somit vertauschen: 1 (und entsprechendes gilt wohl für andere Silaethene) verhält sich Michael-System-analog.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt¹¹. Präparation der 1-Quelle 2: vgl. Lit.³. Die Produkttrennungen erfolgten mit einem HPLC 830 der Firma DuPont (Detektion durch UV bei 220 nm sowie durch Refraktometrie). Die Molekülmassen der Isomeren 3–6 wurden massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q.

Umsetzung von 1 mit Isopren bzw. *trans*-Piperylen: Eine Lösung von 2.35 g (5.00 mmol) 2 und 75 mmol Isopren (Ansatz A) bzw. 25 mmol *trans*-Piperylen (Ansatz B) in 50 ml Diethylether wurden im abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohr 15 h auf 100°C erwärmt. Laut ¹H-NMR-Spektrum bildete sich hierbei 3, 4, 5 (A) bzw. 6 (B). Nach Zugabe von 5 ml Methanol (zur Überführung von gebildetem $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$) und Abkondensieren aller bei Raumtemp. i. Hochvak. flüchtigen Anteile lieferte die Destillation des verbleibenden Rückstands bei 60°C i. Hochvak. ein farbloses Verbindungsmisch, dessen Trennung nach Aufnahme in 4 ml MeOH/2 ml *t*BuOMe durch HPLC erfolgte (Säule ODS 21.2 mm × 250 mm; mobile Phase MeOH/H₂O/CH₃CN 100:3:2 (A), MeOH/H₂O 100:2.5 (B); Druck 46 bar ≈ 20 ml/min; Kapazitätsfaktoren *k'* im Fall von (A) (in Klammern jeweils refraktometrisch bestimmte Ausbeute): 3.37 (26% 5), 4.72 (8% 4), 5.06 (66% 3)⁷; *k'* für (B) 4.85 (>99% 6).

1,1,3- und 1,1,4-Trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (3 und 4): Farblose Kristalle, Schmp. 45°C (3), 164°C (4)¹¹⁾. – ¹H-NMR (C₆D₆): 3: δ = 0.157 (s, SiMe₂), 0.112 (s, 2 SiMe₃), 0.996 (m, CH₂Si), 1.67 (m, CH₃), 2.23 (m, –CH₂–), 5.45 (m, –CH=); 4: δ = 0.164 (s, SiMe₂), 0.146 (s, 2 SiMe₃), 1.15 (m, CH₂Si), 1.67 (m, CH₃), 2.27 (m, –CH₂–), 5.56 (m, –CH=). – ¹³C-NMR (C₆D₆): 3: δ = 1.46 (q, SiMe₂), 1.91 (q, 2 SiMe₃), 2.82 (s, CSi₃), 20.93 (t, CH₂Si), 27.30 (t, –CH₂–), 28.15 (q, CH₃), 123.4 (d, –CH=), 136.5 (s, >C=); 4: δ = 1.24 (q, SiMe₂), 2.10 (q, 2 SiMe₃), 3.29 (s, CSi₃), 16.12 (t, CH₂Si), 32.30 (t, –CH₂–), 26.08 (q, CH₃), 123.2 (d, –CH=), 135.2 (s, >C=). Für die Konstitution von 3 und 4 sprechen u.a. folgende Argumente: 1) Das Multiplett der CH₂-Protonen ist im Fall von 3 breiter (ausgeprägter) als das Multiplett der CH₃Si-Protonen; im Fall von 4 trifft das Umgekehrte zu. 2) Bei homonuclearer Entkopplung der CH₃-Gruppe verwandelt sich das Multiplett der CH₂Si-Protonen von 3 bzw. der CH₂-Protonen von 4 in ein Dublett, das Multiplett des –CH=–Protons von 3 bzw. 4 in ein Triplet. 3) Beim Übergang vom Butadien-Addukt von 1⁵⁾ [¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 16 (CH₂Si), 27 (–CH₂–)] zu 3 bzw. 4 erfährt das Signal des CH₂Si- bzw. des CH₂-Kohlenstoffs eine Tieffeldverschiebung (Δδ = 5 bzw. 5 ppm), während sich die Signallage des CH₂-Kohlenstoffs von 3 bzw. CH₂Si-Kohlenstoffs von 4 wenig ändert¹²⁾.

C₁₄H₃₂Si₃ (284.7) Ber. C 59.07 H 11.33 Gef. C 57.53 H 10.64 (3)

Gef. C 57.20 H 10.63 (4)

2,2-Dimethyl-4-methylen-1,1-bis(trimethylsilyl)-2-sila-5-hexen (5): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 60°C/Hochvak. – ¹H-NMR (verdünnte Probe in C₆D₆): δ = –0.728 (s, CHSi₂), 0.170 (s, SiMe₂), 0.147 (s, 2 SiMe₃), 1.85 + 1.86 (jeweils breit, CH₂Si), 5.05 (m, 2 CH₂=), 6.38 (m, –CH=). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 1.76 (q, SiMe₂), 3.73 (q, 2 SiMe₃), 3.29 (d, CHSi₂), 23.44 (t, CH₂Si), 113.8/115.0 (jeweils t, 2 =CH₂), 140.7 (d, –CH=), 144.7 (s, >C=). Charakteristisch für die Konstitution 5 ist u.a. das CHSi₂-Protonensignal bei hohem Feld (vgl. Lit. ¹³⁾) sowie die vier Signale für ungesättigte C-Atome im ¹³C-NMR.

C₁₄H₃₂Si₃ (284.7) Ber. C 59.07 H 11.33 Gef. C 57.80 H 10.76

1,1,5-Trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (6): Farblose Kristalle, Schmp. 110°C¹¹⁾. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.136/0.222 (jeweils s, SiMe₂), 0.196 (s, SiMe₃), 0.222 (s, SiMe₃), 1.13 (m, CH₂Si), 1.22 (d von m, J = 7.33 Hz, CH₃), 2.68 (m, –CH<), 5.44 (m, –CH=), 5.77 (m, –CH=). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 2.15/2.23 (jeweils q, SiMe₂), 3.77 (q, SiMe₃), 5.46 (q, SiMe₃), 11.35 (s, CSi₃), 16.87 (t, CH₂Si), 23.77 (q, CH₃), 33.45 (d, –CH<), 129.4 (d, –CH=), 137.5 (d, –CH=). Für die Konstitution von 6 spricht u.a.: 1) Flächenverhältnis der Signale für die CH₂Si- und CH-Protonen = 2:1. 2) Beim Übergang vom Cycloaddukt 4 zu 6 erfährt das Signal des CSi₃-Kohlenstoffs eine beachtliche Tieffeldverschiebung¹²⁾. 3) Beim Übergang des Butadien-Addukts von 1⁵⁾ (s. oben) zu 6 erfährt das Signal des –CH<-Kohlenstoffs eine Tieffeldverschiebung (um 17 ppm), während sich die Signallage des CH₂Si-Kohlenstoffs wenig ändert¹²⁾.

C₁₄H₃₂Si₃ (284.7) Ber. C 59.07 H 11.33 Gef. C 58.75 H 10.62

CAS-Registry-Nummern

1: 62139-73-5 / 2: 80431-36-3 / 3: 80431-39-6 / 4: 80431-40-9 / 5: 104598-36-9 / 6: 104575-73-1 / Isopren: 78-79-5 / trans-Piperylen: 2004-70-8

- ¹⁾ 17. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 69. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 16. (68.) Mitteilung: Lit.^{10).}
- ²⁾ *J. Sauer und R. Susimann, Angew. Chem. 92, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 779 (1980).*
- ³⁾ *K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. 95, 4092 (1973); K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, ebenda 95 7301 (1973).*
- ⁴⁾ *N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, Chem. Ber. 114, 3505 (1981).*
- ⁵⁾ *N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber. 114, 3518 (1981).*
- ⁶⁾ Die in einer früheren Mitteilung⁹⁾ noch offengelassene Frage nach der Konstitution des bevorzugt aus **1** [erzeugt durch Thermolyse von $\text{Me}_2\text{SiX} - \text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{X} = \text{OPO}(\text{OPh})_2$] und Isopren gebildeten Cycloaddukts ist damit ebenfalls beantwortet. — Höchstwahrscheinlich bildet sich aus 1,4-Di-*tert*-butyl-1-silabenzol und Isopren statt des vermuteten „*para*“-Produkts ebenfalls das „*meta*“-Produkt [vgl. *G. Märkl und P. Hofmeister, Angew. Chem. 91, 863 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 789 (1979)*].
- ⁷⁾ Unter den Reaktionsbedingungen (15facher Isoprenüberschuss) bildet sich das Diels-Alder-Addukt von **5** an **1** nicht in nachweisbarer Menge.
- ⁸⁾ *P. V. Alston und R. M. Ottenbrite, J. Org. Chem. 40, 1111 (1975).*
- ⁹⁾ *J. A. Titor, Russ. Chem. Rev. 31, 267 (1962).*
- ¹⁰⁾ *N. Wiberg und H. Köpf, J. Organomet. Chem. (1986), im Druck.*
- ¹¹⁾ Die Cycloaddukte (insbesondere **6**) reagieren mit Luftsauerstoff.
- ¹²⁾ *H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.*
- ¹³⁾ *N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber. 114, 2087 (1981).*

[129/86]