

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

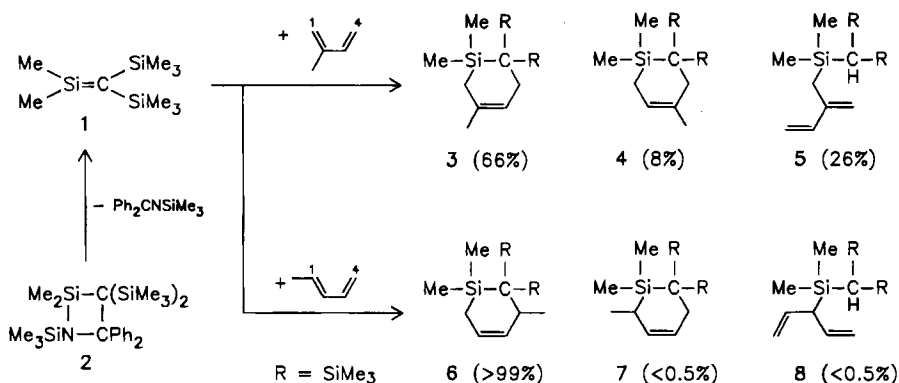
Notice on Reactivity of Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Regiospecificity of Diels-Alder Reactions with Isoprene and Piperylene¹⁾

[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 2³⁾ 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 elektronenarmer, als Michael-Systeme bezeichneter Dienophile $\text{Z}-\text{CH}=\text{CH}_2$ mit $\text{Z} = \text{CHO}, \text{CO}_2\text{R}, \text{CN}$, 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 $[\text{Z}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow {}^{\ominus}\text{Z}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\oplus}]$ 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.⁹⁾. 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 Verbindungsgemisch, dessen Trennung nach Aufnahme in 4 ml $\text{MeOH}/2 \text{ ml } t\text{BuOMe}$ durch HPLC erfolgte (Säule ODS 21.2 mm × 250 mm; mobile Phase $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 100:3:2 (A), $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 100:2.5 (B); Druck 46 bar \approx 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 CH₂Si-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 Triplett. 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: 62f39-73-5 / 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

- ¹¹⁾ 17. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 69. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 16. (68.) Mitteilung: Lit.¹⁰⁾
- ¹²⁾ J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).
- ¹³⁾ 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 Mitteilung⁵⁾ noch offengelassene Frage nach der Konstitution des bevorzugt aus **1** [erzeugt durch Thermolyse von $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$; 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]