

Notiz zur Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Konformative Effekte bei Diels-Alder-Reaktionen mit *trans*- und *cis*-Piperylen¹⁾

Nils Wiberg*, Gerd Fischer und Klaus Schurz

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

Eingegangen am 30. April 1987

Note on the Reactivity of Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Conformative Effects in the Course of Diels-Alder Reactions with *trans*- and *cis*-Piperylene¹⁾

Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reacts with *trans*-piperylene (which forms the *cisoid* conformation easier than *cis*-piperylene) to yield exclusively a [4 + 2] cycloadduct (3) in one step by a synchronous mechanism, with *cis*-piperylene only to a [2 + 2] cycloadduct (4) possibly by a two-step mechanism.

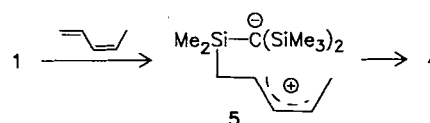
[4 + 2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen) von Dienen $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$ mit Dienophilen $\text{>C}=\text{C}<$ verlaufen im Normalfall einstufig. Bewegliche Diene reagieren hierbei aus ihrer möglichst planaren *cisoiden* Konformation heraus³⁾. Konformative Effekte im Dien beeinflussen demnach die Geschwindigkeit der Cycloadditionen mit der Folge, daß etwa Diels-Alder-Reaktionen mit *cis*-1-substituierten Dienen (*cisoid*e Konformation energetisch besonders ungünstig) deutlich langsamer verlaufen als solche mit *trans*-1-substituierten Dienen. Zudem konkurrieren in ersteren Reaktionsfällen zweistufige [2 + 2]- mit einstufigen [4 + 2]-Cycloadditionen, wobei die Diene im Zuge der [2 + 2]-Cycloadduktbildung aus ihrer *transoiden* Konformation heraus reagieren³⁻⁵⁾. Im Zusammenhang mit unseren Studien über ungesättigte Siliciumverbindungen¹⁾ stellte sich hier die Frage nach der Wirkung konformativer Effekte bei Umsetzungen von *trans*- und *cis*-1-substituierten Dienen mit Silaethenen $\text{>Si}=\text{C}<$ als Dienophilen.

Zur Beantwortung der Frage haben wir das von uns eingehend untersuchte⁶⁻¹⁰⁾ Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) aus dem 1-Aza-2-silacyclobutan **2**^{7,8)} in Anwesenheit von *trans*- bzw. *cis*-Piperylen $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ bei 100°C (Solvens Et_2O) erzeugt. In quantitativer Ausbeute bildet sich in ersterem Fall ein [4 + 2]-Cycloaddukt von *trans*-Piperylen an 1¹⁰⁾, in letzterem Fall (ca. 200mal

langsamer) ein [2 + 2]-Cycloaddukt von *cis*-Piperylen an 1 (vgl. Schema 1: 3 bzw. 4; ein En-Reaktionsprodukt entsteht in keinem Fall).

Hiernach werden Diels-Alder-Reaktionen mit Silaethenen in ihrer Geschwindigkeit ähnlich wie jene mit Ethenen durch konformative Effekte im Dien beeinflusst: eine Verringerung der Gleichgewichtskonzentration an *cisoid*-konformiertem Dien bedingt eine starke Abnahme der [4 + 2]-Cycloadditionstendenz des Diens (im vorliegenden Fall um über 200). Dieses Ergebnis und der Befund, daß aus 1 und *trans*-Piperylen nur 3 und kein 4 entsteht sprechen – ähnlich wie die gefundene Regiospezifität der Diels-Alder-Reaktionen von 1 mit Isopren oder *trans*-Piperylen¹⁰⁾ – für einen einstufigen (konzertierten) Verlauf der [4 + 2]-Cycloadditionen von 1 und organischen Dienen.

Für den Verlauf der (stereo- und regiospezifischen) [2 + 2]-Cycloaddition von 1 an *cis*-Piperylen bietet sich der skizzierte Ionenstufenmechanismus über 5 an.

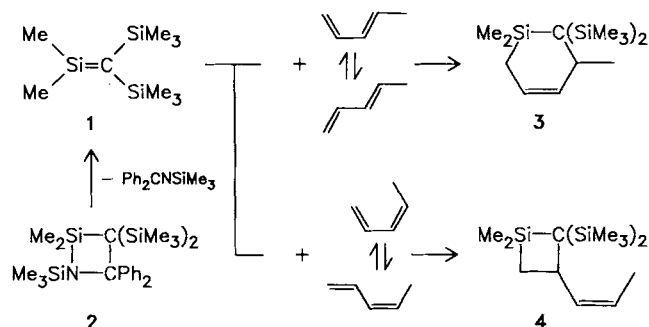


Für die zweistufige Bildung von 4 spricht einerseits, daß [2 + 2]-Cycloadditionen organischer Ene an Ene oder Diene in der Regel nicht-konzentriert verlaufen³⁾, andererseits für den Ionenmechanismus, daß Silaethene wie 1 beständige Addukte mit Donoren wie Trimethylamin bilden (die Bindung erfolgt über das ungesättigte Silicium)^{11,12)} und daß Ethylen nur dann mit 1 zu [2 + 2]-Cycloaddukten reagiert, wenn das Ethylen elektronenliefernde Substituenten wie z. B. eine Methoxygruppe⁹⁾ oder (im vorliegenden Fall) eine methylsubstituierte Vinylgruppe trägt. Allerdings führt die Umsetzung von 1 (aus 2) mit einem Gemisch von *trans*- und *cis*-Piperylen unabhängig davon, ob in Ab- oder Anwesenheit von polarem Diethylether gearbeitet wird, zu 3 bzw. 4 in etwa gleichem Ausbeuteverhältnis, was mit einem Radikalstufen- oder Einstufen-Mechanismus vereinbar wäre. Doch ist wegen des vergleichsweise kleinen Polaritätsunterschieds der verwendeten Reaktionsmischungen¹³⁾ mit keinen allzu großen Effekten zu rechnen. Auch wurden bisher bei Umsetzungen von 1 nie Produkte aufgefunden, die auf Radikalreaktionen deuteten.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt¹⁴⁾. Darstellung von 2: vgl. Lit.⁹⁾. Spurenweise in *cis*-Piperylen enthaltene und mit 1 viel rascher als *cis*-Piperylen reagierende Verunreinigungen (laut Angaben der Firma Fluka 0.6% *trans*-Piperylen und drei unbekannte Stoffe, zusammen 0.75%) wurden durch 3stdg. Erhitzen von *cis*-Piperylen mit wenig

Schema 1. Umsetzung von 1 mit *trans*- und *cis*-Piperylen



2 auf 120°C in schwerer flüchtige Produkte von 1 mit den Verunreinigungen übergeführt. Das durch Destillation bei 0°C im Ölpumpenvak. gewonnene Kondensat enthält dann außer *cis*-Piperylen keine gegenüber 1 reaktiven Stoffe. — Die Produkttrennungen erfolgten durch HPLC mit einem Gerät 830 der Firma Du Pont (Detektion durch UV bei 220 nm sowie durch Refraktometrie). Die Molekülmassen von 3 und 4 wurden massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q.

Umsetzung von 2 mit *trans*- und *cis*-Piperylen

a) Bezüglich der Umsetzung von 2 mit *trans*-Piperylen bei 100°C in Et₂O sowie der Charakterisierung von 3 vgl. Lit.¹⁰⁾

b) Eine Lösung von 0.47 g (1.00 mmol) 2 und 200 mmol *cis*-Piperylen in 15 ml Et₂O wird 5 d im abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohr auf 100°C erhitzt. Laut ¹H-NMR bildet sich neben Ph₂C=NSiMe₃ das Addukt 4 in quantitativer Ausbeute. Nach Zugabe von 1 ml Methanol (zum Überführen von Ph₂C=NSiMe₃ in Ph₂C=NH und Me₃SiOMe) und Entfernen aller bei Raumtemp. im Ölpumpenvak. flüchtiger Anteile verbleibt ein blaßgelbes Gemisch (4, Ph₂C=NH), dessen Trennung nach Aufnahme in 1 ml MeOH durch präparative HPLC erfolgte (Säule ODS 21.2 × 250 mm; mobile Phase MeOH/H₂O = 97:3; Fluß 21 ml/min entsprechend 44 bar; Kapazitätsfaktor *k'* für 4 = 4.00).

1,1-Dimethyl-3-(*cis*-1-propenyl)-2,2-bis(trimethylsilyl)silacyclobutan (4): Farblose Kristalle, Schmp. 109–111°C. — ¹H-NMR ([D₁₀]Et₂O): δ = 0.118 (s, SiMe₃), 0.207 (s, SiMe₃), 0.381 (breit, SiMe₂), 1.19 (d, *J* = 8.5 Hz, SiCH₂), 1.63 (m, CH₃), 3.68 (m, 3-H), 5.70 (m, 2 CH=). — (C₆D₆): δ = 0.172 (s, SiMe₃), 0.270 (s, SiMe₃), 0.283 (s, SiMe), 0.302 (s, SiMe), 1.28 (d, *J* = 9 Hz, SiCH₂), 1.57 (d, *J* = 7; 0.9 Hz, CH₃), 3.63 (m, 3-H), 5.81 + 5.21 (jeweils m, 2 CH=). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 2.85 (q, SiMe₃), 4.92 (q, SiMe₃), 2.26 (q, SiMe), 3.86 (q, SiMe), 13.15 (q, CH₃), 23.01 (s, CSi₃), 24.36 (t, CH₂Si), 35.67 (d, C-3), 120.2 (d, CH=), 138.7 (d, CH=). Für die in Schema 1 wiedergegebene Konstitution (kein [2+2]- bzw. [2+4]-Cycloadduktisomeres zu 4 bzw. 3) und -Konfiguration (keine *trans*-konfigurierte Methylgruppe) sprechen u. a. die Fläche des NMR-Signals für die Protonen am siliciumgebundenen Ringkohlenstoff (SiCH₂ aber nicht SiCH) sowie die vergleichsweise tiefen NMR-Signallagen für die Kohlenstoffatome des Rings und der Methylgruppe (vgl. hierzu Lit.¹⁵⁾).

C₁₄H₃₂Si₃ (284.7) Ber. C 59.07 H 11.33 Gef. C 59.54 H 11.03

Anmerkung: Die Thermolyse von 2, *trans*- und *cis*-Piperylen (mittleres Molverhältnis 1:3.6:200)¹⁶⁾ (A) bzw. von 2, *trans*- und *cis*-Piperylen (Molverhältnis 1:2.9:200)¹⁷⁾ in 6.7 mmol [D₁₀]Et₂O (B)

führt laut ¹H-NMR zu 3 und 4 im Molverhältnis 3.6 ± 0.3 (A) bzw. 2.8 ± 0.3 (B). Hieraus berechnet sich die rel. Reaktivität von *trans*- und *cis*-Piperylen gegenüber 1 wie 1:200 ± 16 (A) bzw. 1:193 ± 21 (B).

CAS-Registry-Nummern

2: 80431-36-3 / 3: 104575-73-7 / 4: 109308-40-9 / Ph₂CNSiMe₃: 17599-59-6 / *trans*-Piperylen: 2004-70-8 / *cis*-Piperylen: 1574-41-0

- ¹⁾ 24. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 76. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 23. (75.) Mitteilung: Lit.²⁾
- ²⁾ N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1357.
- ³⁾ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.
- ⁴⁾ C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1663.
- ⁵⁾ F. Kataoka, N. Shimizu, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 711.
- ⁶⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3505.
- ⁷⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3518.
- ⁸⁾ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987), August-Heft.
- ⁹⁾ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987), August-Heft.
- ¹⁰⁾ N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3498.
- ¹¹⁾ N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 9.
- ¹²⁾ N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 35.
- ¹³⁾ Die Herstellung von Mischungen mit größeren Polaritätsunterschieden ist aus versuchstechnischen Gründen unmöglich, vgl. experimentellen Teil.
- ¹⁴⁾ Das Cycloaddukt 4 reagiert in Anwesenheit von Molekularsieb mit Wasser sowie Methanol unter Spaltung der Me₂Si—CSi₂-Ringbindung, das Cycloaddukt 3 mit Luft-Sauerstoff unter Autoxidation¹⁰⁾.
- ¹⁵⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- ¹⁶⁾ Das Anfangsmolverhältnis für *trans*- zu *cis*-Piperylen betrug im Falle (A) 4:200, im Falle (B) 3.25:200, das Endmolverhältnis demnach ca. 3.25:200 für (A) bzw. 2.50:200 für (B) (pro mol 2 wurden ca. 0.75 mol *trans*- und 0.25 mol *cis*-Piperylen verbraucht; vgl. experimenteller Teil).
- ¹⁷⁾ Die vergleichsweise kleine Reaktivität von *cis*-Piperylen bedingt ein sehr großes Molverhältnis *cis*:*trans*-Piperylen. Als Folge hiervon enthält der (polare) Diethylether beachtliche Mengen (unpolare) Diene. Die Verwendung von Solvenzien, die polarer als Et₂O sind, verbietet sich, da sie mit 1 Addukte bilden (z. B. THF, NMe₃) oder mit 1 reagieren (z. B. CH₃CN, CH₂Cl₂)^{7,12)}.

[139/87]

Beilagenhinweis: Der Inlandsauflage dieser Ausgabe liegt ein Prospekt von W & P Buchversand für Wissenschaft und Praxis, Weinheim bei.

Dieses Heft wurde am 4. September 1987 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1987 — Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Robert Temme, München.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.