

Zur Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Stereospezifität der Diels-Alder-Reaktionen mit Hexadienen^{1,2)}

Nils Wiberg*, Gerd Fischer und Susanne Wagner

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

Eingegangen am 2. Januar 1991

Key Words: Silaethene / Diels-Alder reaction

On the Reactivity of Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Stereospecificity of Diels-Alder Reactions with Hexadienes^{1,2)}

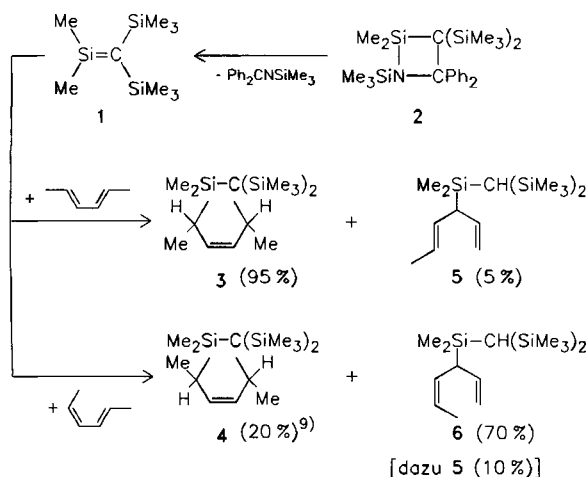
[4 + 2] Cycloaddition of *trans,trans*- and *cis,trans*-2,4-hexadiene to silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) takes place stereo-

specifically in one step with formation of **3** and **4**, respectively. In addition, both reactions lead to ene products **5**, **6**.

[4 + 2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen) von Dien $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$ an Dienophile $\text{>C}=\text{C}<$ verlaufen – ausgehend von der *cisoiden* Dienkonformation – im Normalfall einstufig, regioselektiv und stereospezifisch⁴⁾. Wie sich im Zusammenhang mit unseren Studien über ungesättigte Siliciumverbindungen¹⁾ ergab, werden Diels-Alder-Reaktionen mit Silaethenen $\text{>Si}=\text{C}<$ als Dienophilen in ihrer Geschwindigkeit ähnlich wie jene mit Ethenen durch konformative Effekte im Dien beeinflusst (*cis*-Piperylen reagiert wesentlich langsamer als *trans*-Piperylen)⁵⁾. Auch erfolgen [4 + 2]-Cycloadditionen mit Silaethenen regioselektiv bis -spezifisch (Isopren bzw. *trans*-Piperylen bilden fast nur bzw. ausschließlich ein Cycloaddukt mit *meta*-ständiger Methylgruppe im Ring)⁶⁾. Es stellte sich nunmehr die Frage nach der Stereospezifität der „Silico-Diels-Alder-Reaktionen“.

Zur Beantwortung der Frage haben wir das von uns eingehend untersuchte^{5–8)} Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) aus dem 1-Aza-2-silacyclobutan **2**⁸⁾ in Anwesenheit von *trans,trans*- bzw. *cis,trans*-2,4-Hexadien bei 100 bzw. 125 °C (Solvens Deuteriobenzol) erzeugt. Im ersten Falle bildet sich gemäß Schema 1 nur das [4 + 2]-Cycloaddukt **3**, in letzterem Falle – ca. 12mal langsamer – das [4 + 2]-Cycloaddukt **4** (in beiden Fällen entstehen zusätzlich die En-Reaktionsprodukte **5**, **6**).

Schema 1. Umsetzung von **1** mit Hexadienen

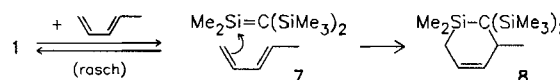


Hiernach erfolgen Diels-Alder-Reaktionen mit Silaethenen ähnlich wie mit Ethenen *stereospezifisch*. Erwartungsgemäß setzt sich dabei das *trans,trans*-Hexadien rascher mit dem Silaethen **1** um als das *cis,trans*-Hexadien, dessen *cisoid*e Konformation sich aus sterischen Gründen weniger leicht als die von *trans,trans*-Hexadien bildet.

Mechanistisch gesehen sprechen die konformativen Einflüsse auf die Cycloadditionsgeschwindigkeit⁵⁾ sowie der regioselektive⁶⁾ und stereospezifische Reaktionsablauf (s. oben) für einen Synchronmechanismus, die geringen Einflüsse der Lösungsmittelpolarität^{5,10)} und des Radikalfängers R_3SnH ¹⁰⁾ auf den zeitlichen Reaktionsfortschritt gegen einen ausgeprägten ionischen oder radikalischen Stufenmechanismus der [4 + 2]-Cycloaddition von Silaethenen an organische Diene. Weniger vereinbar mit einem „kohlenstoffanalogen“ Ablauf der „Silico-Diels-Alder-Reaktionen“ ist der Befund, daß die Cycloaddition des Silaethens **1** mit *trans,trans*-Hexadien über 1000mal langsamer erfolgt als die von **1** mit *trans*-Pentadien¹¹⁾, während für Diels-Alder-Reaktionen mit Ethenen das Umgekehrte zutrifft⁴⁾. Somit reagiert entweder *trans,trans*-Hexadien vergleichsweise langsam oder *trans*-Piperylen vergleichsweise rasch mit **1**.

Auszuschließen sind sterische Effekte als Ursache einer erniedrigten Reaktivität von **1** hinsichtlich *trans,trans*-Hexadien, da sowohl die Cycloaddition von **1** mit *trans*-Pentadien¹¹⁾ zu **8** (s. unten) als auch die von **1** mit *trans,trans*-Hexadien zu **3** (Schema 1) so erfolgt, daß die sperrigeren Teile der Cycloadditionspartner – nämlich $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ im Falle von **1**, CHMe im Falle der Diene – miteinander verknüpft werden. Denkbar erscheint demgegenüber die Bildung eines schwachen „ π -Komplexes“ **7** des Silaethens mit *trans*-Piperylen als Ursache einer erhöhten Reaktivität von **1** hinsichtlich letzteren Diens (für die Existenzmöglichkeit von **7** spricht die Stabilität von „ σ -Komplexen“ ungesättigter Siliciumverbindungen mit *n*-Donoren wie Ethern oder Aminen¹²⁾); **1** würde dann gewissermaßen als Lewis-Säure seine [4 + 2]-Cycloaddition mit *trans*-Piperylen gemäß Schema 2 autokatalysieren.

Schema 2



„Silico-Diels-Alder-Reaktionen“ von **1** mit Dienen, die wie 1,3-Pentadien eine substituentenfreie Methylengruppe aufweisen, soll-

ten hiernach insgesamt rascher ablaufen als solche mit Dienen, die wie 2,4-Hexadien keine derartige Gruppe besitzen und daher – sterisch bedingt – auch keine besondere Tendenz zur „ π -Komplexbildung“ zeigen¹¹⁾. In diesem Sinne bildet sich etwa bei der Reaktion von **1** mit *cis*-Piperylen – wohl zweistufig – ein [2 + 2]-Cycloaddukt, wogegen bei der Umsetzung von **1** mit *cis,trans*-Hexadien statt eines [2 + 2]-Cycloaddukts nur ein [4 + 2]-Cycloaddukt auftritt, das wohl *einstufig* entsteht. Die Untersuchungen, die u. a. den direkten Nachweis eines „Silaethen- π -Komplexes“ zum Ziel haben, werden fortgesetzt.

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

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Darstellung von **2**: vgl. Lit.⁸⁾. In *cis,trans*-2,4-Hexadien enthaltenes und mit **1** ca. 12mal rascher als *cis,trans*-Hexadien reagierendes *trans,trans*-Hexadien wurde durch 10tägiges Erhitzen des verunreinigten Hexadiens mit **2** (Molverhältnis 20:1) auf 105°C abgereichert (Überführung in schwerer flüchtige Produkte mit **1**). Das auf diese Weise gereinigte *cis,trans*-Hexadien wurde durch Destillation bei 0°C im Ölpumpenvakuum zurückgewonnen. – Die Produkttrennungen erfolgten durch präparative HPLC mit einem Apparat M 600 der Fa. Waters (Detektion durch UV bei 223 nm sowie refraktometrisch). – ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR: Jeol FX 270, FX 400 (Verschiebungen gegen internes TMS). Ausbeutebestimmungen durch Flächenintegration geeigneter ¹H-NMR-Signale. – Die Molekülmassen wurden massenspektrometrisch (Varian CH7) überprüft.

Umsetzung von 2 mit trans,trans-2,4-Hexadien: Eine Lösung von 234.5 mg (0.500 mmol) **2** und 0.576 ml (5.00 mmol) *trans,trans*-Hexadien wird 7 d im abgeschlossenen, evakuierten NMR-Rohr auf 100°C erhitzt. Nach Abkondensieren des Hexadiens versetzt man den Rückstand zunächst mit 1 ml MeOH (zum Überführen von Ph₂C=NSiMe₃ in Ph₂C=NH und Me₃SiOMe), dann mit 2 ml *tert*-Butylmethylether (TBME). Nach Filtrieren erfolgt die Trennung der im Filtrat enthaltenen Produkte durch präparative HPLC [Säule Zorbax ODS (DuPont) 21.2 × 250 mm; Fluß 21 ml/min; mobile Phase: 0–15 min mit 99% MeOH/1% H₂O; 15–21 min mit Gradient auf 85% MeOH/15% TBME; 21–28 min mit Gradient auf 99% MeOH/1% H₂O]: 5% **5** (bei 9.3 min), 95% **3** (14.7 min; Vorlage mit 1 ml 0.01proz. Lösung des Antioxidans 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-kresol in MeOH versetzt); nicht charakterisiertes Produkt in sehr kleiner Menge (27.2 min; laut Retentionszeit sollte dieses Produkt zwei Silaethen-Einheiten enthalten; da **5** und **6** nicht mit **1** reagieren, stellt es kein Folgeprodukt von **5** und **6**, sondern vielleicht das einer Verunreinigung dar).

1,1,cis-2,5-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-3-en (3): Farbloser Feststoff. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.193/0.203 (SiMe₃/SiMe₃), 0.141/0.180 (SiMe₂), 1.071 (d, ³J = 7.3 Hz; SiCCH₃), 1.256 (d, ³J = 7.3 Hz; CCCH₃), 1.4 (m; SiCH), 2.5 (m; CCH), 5.4/5.4 (jeweils m; 2CH=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –0.81/1.06 (SiMe₂), 3.40/5.73 (SiMe₃/SiMe₃), 11.19 (Si₃C), 14.58/22.96 (CH₃/CH₃), 20.52/34.00 (CH/CH), 135.3/136.9 (2 CH=). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –0.476/1.248 (SiMe₃/SiMe₃), 5.587 (SiMe₂). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 298 (5) [M⁺], 283 (7) [M⁺ – 15], 216 (59) [Me₂Si = C(SiMe₃)₂].

2,2-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-3-vinyl-2-sila-trans-hex-4-en (5): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –0.371 (Si₃CH), 0.157/0.157 (2 SiMe₃), 0.170/0.170 (SiMe₂), 1.6 (m; CCH₃), 3.0 (SiCH), 4.9 (m; CH₂=), 5.3/5.5/5.8 (jeweils m; 3 CH=). – ¹³C{¹H}-

NMR (C₆D₆): δ = –0.056 (Si₃C), –0.95/–0.97 (SiMe₂), 3.57/3.59 (SiMe₃/SiMe₃), 18.25 (CH₃), 41.72 (SiCH), 111.8 (CH₂=), 123.2/130.3/138.8 (3 CH=). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –0.264/–0.246 (SiMe₃/SiMe₃), 0.768 (SiMe₂). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 298 (1) [M⁺], 283 (5) [M⁺ – 15], 217 (100) [Me₂Si – CH(SiMe₃)₂].

Umsetzung von 2 mit cis,trans-Hexadien: Eine Lösung von 328.3 mg (0.700 mmol) **2** und 0.397 ml (3.50 mmol) *cis,trans*-2,4-Hexadien wird 21 d im abgeschlossenen, evakuierten NMR-Rohr auf 125°C erhitzt. Trennung der gebildeten Produkte – nach Vorbereitung der Probe wie oben beschrieben – durch präparative HPLC (Bedingungen wie oben): 80% **5** + **6** (bei 9.4 min; laut ¹H-NMR 10% **5**, 70% **6**), 20% **3** + **4** (nach 14.9 min; laut ¹H-NMR nur Spuren von **3**⁹⁾; Vorlage wie oben mit Antioxidans versetzt), Dimeres von **1** (ca. 20% neben 80% **3**–**6**; bildet sich als Konkurrenzprodukt wegen der schlechten Fängerqualität des Hexadiens).

1,1,trans-2,5-Tetramethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-3-en (4): Farbloser Feststoff. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.127/0.205 (SiMe₂), 0.196/0.250 (SiMe₃/SiMe₃), 0.965 (d, ³J = 7.8 Hz; SiCCH₃), 1.182 (d, ³J = 7.3 Hz; CCCH₃), 1.1 (m; SiCH), 2.7 (m; CCH), 5.4/5.6 (2 CH=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –2.81/0.71 (SiMe₂), 3.80/5.55 (SiMe₃/SiMe₃), 13.25 (Si₃C), 16.29/24.06 (CH₃/CH₃), 20.37/33.30 (CH/CH), 136.1/136.5 (2 CH=). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –0.400/1.311 (SiMe₃/SiMe₃), 2.268 (SiMe₂). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 298 (7) [M⁺], 283 (9) [M⁺ – 15], 216 (63) [Me₂Si = C(SiMe₃)₂].

5: Charakterisierung s. oben. Nach Abzug der NMR-Signale von **5** in den Summenspektren von **5** und **6** verbleiben die NMR-Signale von

2,2-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-3-vinyl-2-sila-cis-hex-4-en (6): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –0.379 (Si₃CH), 0.160/0.174 (SiMe₃/SiMe₃), 0.157/0.167 (SiMe₂), 1.6 (m; CCH₃), 3.1 (m; SiCH), 4.9 (m; CH₂=), 5.5/5.5/5.8 (jeweils m; 3 CH=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –0.228 (Si₃C), –0.94/–1.21 (SiMe₂), 3.50/3.55 (SiMe₃/SiMe₃), 13.82 (CH₃), 36.89 (SiCH), 111.6 (CH₂=), 121.6/129.7/138.8 (3 CH=). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –0.350/–0.221 (SiMe₃/SiMe₃), 1.801 (SiMe₂). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 298 (7) [M⁺], 283 (9) [M⁺ – 15], 216 (63) [Me₂Si = C(SiMe₃)₂].

Anmerkung: Die Thermolyse von **2**, *cis*-Piperylen und *trans,trans*-Hexadien (Molverhältnis 1:2.0:6.1) (A) bzw. von **2**, *cis*-Piperylen und *cis,trans*-Hexadien (Molverhältnis 1:4.8:54) (B) in Deuterio-benzol [jeweils 23.5 mg (50 μ mol) **2**, 0.8 ml C₆D₆] bei 105°C führt laut ¹H-NMR zu Cycloaddukten von **1** mit Penta- bzw. Hexadien im Molverhältnis 1.70:1 (A) bzw. 5.42:1 (B). Hieraus berechnet sich die relative Reaktivität von *cis*-Piperylen/*trans,trans*- bzw. *cis,trans*-Hexadien zu 5.2:1 (A) bzw. 61:1 (B) und daraus die relative Reaktivität von *trans,trans*-/*cis,trans*-Hexadien zu 11.7:1.

¹⁾ 38. Mitteilung über ungesättigte Silicium-Verbindungen. 37. Mitteilung: Lit.^{3a)}, Zugleich 92. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 91. Mitteilung: Lit.^{3b)}; 90. Mitteilung: Lit.^{3a)}.

²⁾ Herrn Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet.

^{3a)} N. Wiberg, S.-K. Vasisht, *Angew. Chem.* **103** (1991) 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 93. – ^{3b)} G. Zinner, G. Beck, W. P. Fehlhammer, N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 23.

⁴⁾ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.

⁵⁾ N. Wiberg, G. Fischer, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1605.

⁶⁾ N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3498.

⁷⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3505, 3518.

- ⁸⁾ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1055, 1062.
- ⁹⁾ Das zur Verfügung stehende *cis,trans*-Hexadien enthielt auch nach einem Reinigungsschritt noch geringe Mengen *trans,trans*-Hexadien, die zur Bildung von Spuren **3** (<1%) neben **4** führten.
- ¹⁰⁾ A. G. Brook, K. Vorspohl, R. R. Ford, M. Hesse, W. J. Chatterton, *Organometallics* **6** (1987) 2128.
- ¹¹⁾ N. Wiberg, G. Fischer, S. Wagner, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹²⁾ N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 9; N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 35; N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **341** (1988) 145, und *Chem. Ber.* **121** (1988) 581; G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 786.

[7/91]