

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

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<sup>1,2)</sup>

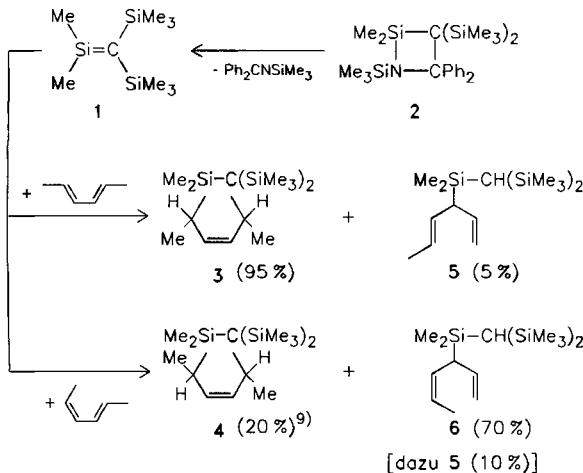
[4 + 2] Cycloaddition of *trans,trans*- and *cis,trans*-2,4-hexadiene to silaethene  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**) takes place stereo-

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 Dienen  $\text{>C=C-C=C<}$  an Dienophile  $\text{>C=C<}$  verlaufen – ausgehend von der *cisoiden* Dienkonformation – im Normalfall einstufig, regioselektiv und stereospezifisch<sup>4)</sup>. Wie sich im Zusammenhang mit unseren Studien über ungesättigte Siliciumverbindungen<sup>1)</sup> ergab, werden Diels-Alder-Reaktionen mit Silaethenen  $\text{>Si=C<}$  als Dienophilen in ihrer Geschwindigkeit ähnlich wie jene mit Ethenen durch konformative Effekte im Dien beeinflußt (*cis*-Piperylen reagiert wesentlich langsamer als *trans*-Piperylen)<sup>5)</sup>. 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)<sup>6)</sup>. 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<sup>5–8)</sup> Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**) aus dem 1-Aza-2-silacyclobutan **2**<sup>8)</sup> in Anwesenheit von *trans,trans*- bzw. *cis,trans*-2,4-Hexadien bei 100 bzw. 125 °C (Solvans 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

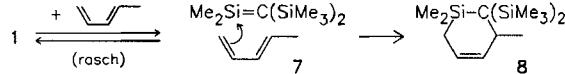


Hiernach erfolgen Diels-Alder-Reaktionen mit Silaethenen ähnlich wie mit Ethenen *stereospezifisch*. Erwartungsgemäß setzt sich dabei das *trans,trans*-Hexadien rascher mit dem Silaethen **1** um als das *cis,trans*-Hexadien, dessen *cisoid* Konformation sich aus sterischen Gründen weniger leicht als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

Mechanistisch gesehen sprechen die konformativen Einflüsse auf die Cycloadditions geschwindigkeit<sup>5)</sup> sowie der regioselektive<sup>6)</sup> und stereospezifische Reaktionsablauf (s. oben) für einen Synchronmechanismus, die geringen Einflüsse der Lösungsmittelpolarität<sup>5,10)</sup> und des Radikalfängers  $\text{R}_2\text{SnH}$ <sup>10)</sup> 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*-Pentadien<sup>11)</sup>, während für Diels-Alder-Reaktionen mit Ethenen das Umgekehrte zutrifft<sup>4)</sup>. 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*-Pentadien<sup>11)</sup> 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 „ $\pi$ -Komplexes“ **7** des Silaethens mit *trans*-Piperylen als Ursache einer erhöhten Reaktivität von **1** hinsichtlich letzteren Dien (für die Existenzmöglichkeit von **7** spricht die Stabilität von „ $\sigma$ -Komplexen“ ungesättigter Siliciumverbindungen mit n-Donoren wie Ethern oder Aminen<sup>12)</sup>; **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 „ $\pi$ -Komplexbildung“ zeigen<sup>11)</sup>. 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- $\pi$ -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.<sup>8)</sup>. 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 Ölumpenvakuum zurückgewonnen. – Die Produkttrennungen erfolgten durch präparative HPLC mit einem Apparat M 600 der Fa. Waters (Detektion durch UV bei 223 nm sowie refraktometrisch). – <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>29</sup>Si-NMR: Jeol FX 270, FX 400 (Verschiebungen gegen internes TMS). Ausbeutebestimmungen durch Flächenintegration geeigneter <sup>1</sup>H-NMR-Signale. – Die Molekülmassen wurden massenspektrometrisch (Varian CH 7) 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, evakuerten NMR-Rohr auf 100°C erhitzt. Nach Abkondensieren des Hexadiens versetzt man den Rückstand zunächst mit 1 ml MeOH (zum Überführen von Ph<sub>2</sub>C=NSiMe<sub>3</sub> in Ph<sub>2</sub>C=NH und Me<sub>3</sub>SiOMe), 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% H<sub>2</sub>O; 15–21 min mit Gradient auf 85% MeOH/15% TBME; 21–28 min mit Gradient auf 99% MeOH/1% H<sub>2</sub>O]: 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. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.193/0.203 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 0.141/0.180 (SiMe<sub>2</sub>), 1.071 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; SiCCH<sub>3</sub>), 1.256 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; CCCH<sub>3</sub>), 1.4 (m; SiCH), 2.5 (m; CCH), 5.4/5.4 (jeweils m; 2CH=). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.81/1.06 (SiMe<sub>2</sub>), 3.40/5.73 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 11.19 (Si<sub>3</sub>C), 14.58/22.96 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>), 20.52/34.00 (CH/CH), 135.3/136.9 (2CH=). – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.476/1.248 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 5.587 (SiMe<sub>2</sub>). – MS (70 eV): m/z (%) = 298 (5) [M<sup>+</sup>], 283 (7) [M<sup>+</sup> - 15], 216 (59) [Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**2,2-Dimethyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-3-vinyl-2-sila-trans-hex-4-en (5):** Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.371 (Si<sub>3</sub>CH), 0.157/0.157 (2 SiMe<sub>3</sub>), 0.170/0.170 (SiMe<sub>2</sub>), 1.6 (m; CCH<sub>3</sub>), 3.0 (SiCH), 4.9 (m; CH<sub>2</sub>=), 5.3/5.5/5.8 (jeweils m; 3CH=). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-

NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.056 (Si<sub>3</sub>C), -0.95/-0.97 (SiMe<sub>2</sub>), 3.57/3.59 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 18.25 (CH<sub>3</sub>), 41.72 (SiCH), 111.8 (CH<sub>2</sub>=), 123.2/130.3/138.8 (3CH=). – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.264/-0.246 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 0.768 (SiMe<sub>2</sub>). – MS (70 eV): m/z (%) = 298 (1) [M<sup>+</sup>], 283 (5) [M<sup>+</sup> - 15], 217 (100) [Me<sub>2</sub>Si-CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**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 <sup>1</sup>H-NMR 10% **5**, 70% **6**), 20% **3** + **4** (nach 14.9 min; laut <sup>1</sup>H-NMR nur Spuren von **3**); 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. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.127/0.205 (SiMe<sub>2</sub>), 0.196/0.250 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 0.965 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz; SiCCH<sub>3</sub>), 1.182 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; CCCH<sub>3</sub>), 1.1 (m; SiCH), 2.7 (m; CCH), 5.4/5.6 (2CH=). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -2.81/0.71 (SiMe<sub>2</sub>), 3.80/5.55 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 13.25 (Si<sub>3</sub>C), 16.29/24.06 (CH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>), 20.37/33.30 (CH/CH), 136.1/136.5 (2CH=). – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.400/1.311 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 2.268 (SiMe<sub>2</sub>). – MS (70 eV): m/z (%) = 298 (7) [M<sup>+</sup>], 283 (9) [M<sup>+</sup> - 15], 216 (63) [Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**5:** Charakterisierung s. oben. Nach Abzug der NMR-Signale von **5** in den Summenspekten 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. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.379 (Si<sub>3</sub>CH), 0.160/0.174 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 0.157/0.167 (SiMe<sub>2</sub>), 1.6 (m; CCH<sub>3</sub>), 3.1 (m; SiCH), 4.9 (m; CH<sub>2</sub>=), 5.5/5.5/5.8 (jeweils m; 3CH=). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.228 (Si<sub>3</sub>C), -0.94/-1.21 (SiMe<sub>2</sub>), 3.50/3.55 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 13.82 (CH<sub>3</sub>), 36.89 (SiCH), 111.6 (CH<sub>2</sub>=), 121.6/129.7/138.8 (3CH=). – <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.350/-0.221 (SiMe<sub>3</sub>/SiMe<sub>3</sub>), 1.801 (SiMe<sub>2</sub>). – MS (70 eV): m/z (%) = 298 (7) [M<sup>+</sup>], 283 (9) [M<sup>+</sup> - 15], 216 (63) [Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

**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 Deutero-benzol (jeweils 23.5 mg (50 µmol) **2**, 0.8 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) bei 105°C führt laut <sup>1</sup>H-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.

<sup>1)</sup> 38. Mitteilung über ungesättigte Silicium-Verbindungen. 37. Mitteilung: Lit.<sup>3a)</sup>. Zugleich 92. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 91. Mitteilung: Lit.<sup>3b)</sup>; 90. Mitteilung: Lit.<sup>3a)</sup>.

<sup>2)</sup> Herr Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet.

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

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

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

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

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

Reaktivität des Silaethens  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 

- <sup>8)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1055, 1062.  
<sup>9)</sup> 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.  
<sup>10)</sup> A. G. Brook, K. Vorspohl, R. R. Ford, M. Hesse, W. J. Chatterton, *Organometallics* **6** (1987) 2128.

- <sup>11)</sup> N. Wiberg, G. Fischer, S. Wagner, Veröffentlichung in Vorbereitung.  
<sup>12)</sup> 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]