

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

Nils Wiberg*, Susanne Wagner und Gerd Fischer

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

Eingegangen am 8. Mai 1991

Key Words: Silaethene / Diels-Alder reactions

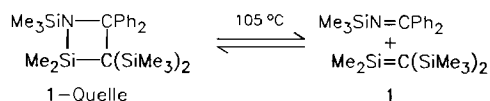
On the Reactivity of the Silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Relative Rates of Diels-Alder Reactions with Organic Dienes^{1,2)}

[4 + 2] Cycloaddition of dienes to silaethene $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ is accelerated in the directions: (i) butadiene < isoprene < $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ with $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (increase in electron donation of the diene substituents), (ii) *trans*-piperylene < 2,3-dimethylbutadiene (DMB) <

isoprene (decrease in steric hindrance of diene substituents), (iii) *cis*-piperylene or *cis,trans*-hexadiene < *trans*-piperylene and *trans,trans*-hexadiene (decrease in equilibrium concentration of the *cisoid* conformer).

[4 + 2]-Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktionen) von Dienem $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$ an Dienophile $\text{>C}=\text{C}<$ verlaufen – ausgehend von der *cisoiden* Dienkonformation – im Normalfall *einstufig*, *regioselektiv* und *stereospezifisch*, wobei *elektronenliefernde Substituenten im Dien reaktionsfördernd* wirken (HOMO-Dien- und LUMO-Dienophil-kontrollierte Synchronreaktionen)⁴⁾. Wie sich im Zusammenhang mit unseren Studien über ungesättigte Siliciumverbindungen¹⁾ ergab, erfolgen Diels-Alder-Reaktionen mit Silaethenen $\text{>Si}=\text{C}<$ als Dienophilen ohne Bildung radikalischer oder ionischer Zwischenstufen regioselektiv⁵⁾ und stereospezifisch³⁾. Es stellte sich nunmehr noch die Frage, ob „Silico-Diels-Alder-Reaktionen“ auch hinsichtlich des Einflusses der Diensubstituenten auf die Cycloadditionsgeschwindigkeit „kohlenstoffanalog“ verlaufen.

Zur Beantwortung der Frage haben wir das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) aus einem 1-Aza-2-silacyclobutan (1-Quelle)⁸⁾ in Anwesenheit von Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien (DMB) bei 105 °C erzeugt.



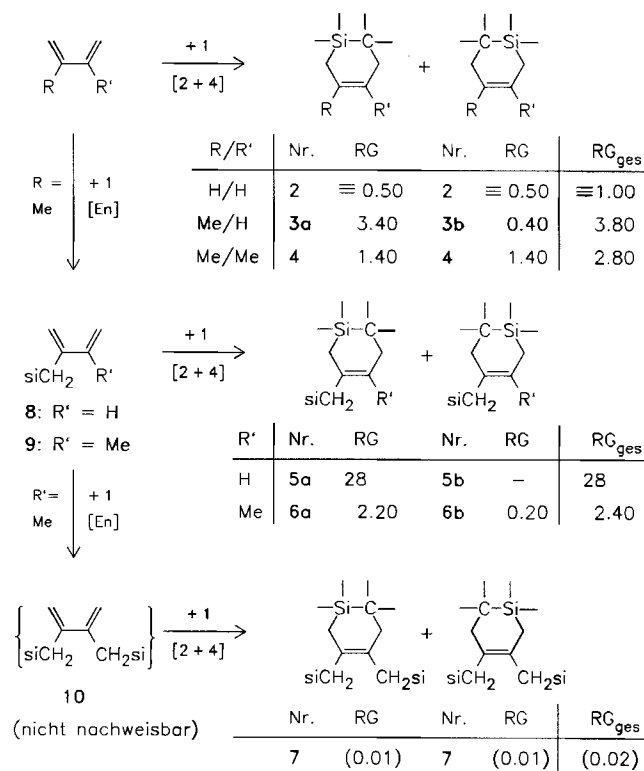
Hierbei bilden sich als Produkte von Diels-Alder-, von En- sowie von En/Diels-Alder-Reaktionen im Falle von Butadien als 1-Fänger die Verbindung 2, im Falle von Isopren die Verbindungen 3a, 3b, 5a, 5b (nicht nachweisbar) sowie 8 und im Falle von DMB 4, 6a, 6b sowie 7 (vgl. Schema 1)⁹⁾. Setzt man allerdings Isopren oder DMB in großem Überschub ein, so erhält man im wesentlichen nur 3a, 3b und 8 bzw. 4 und 9. Im gleichzeitigen und hintereinandergeschalteten Ablauf von En- und [4 + 2]-Reaktion (wird bei organischen Diels-Alder-Reaktionen in der Regel nicht beobachtet) dokumentiert sich die vergleichsweise hohe Reaktivität von Silaethenen.

Wie aus Schema 1 zudem entnommen werden kann, bewirken elektronenliefernde Substituenten im Dien eine Geschwindigkeitserhöhung der Silico-Diels-Alder-Reaktionen. So reagiert Isopren fast 4mal rascher, silyliertes Isopren 8 fast 30mal rascher als Butadien, entsprechend der Substitution eines Butadienwasserstoffs durch eine elektronenliefernde Methylgruppe bzw. eine stärker elek-

tronenliefernde silylierte Methylgruppe¹⁰⁾. Daß die Geschwindigkeit der [4 + 2]-Cycloaddition beim Übergang von Butadien ($\text{RG}_{\text{ges}} = 1$) nach DMB ($\text{RG}_{\text{ges}} = 2.80$) und silyliertem DMB 9 ($\text{RG}_{\text{ges}} = 2.40$) vergleichsweise wenig ansteigt, hat wohl sterische Gründe.

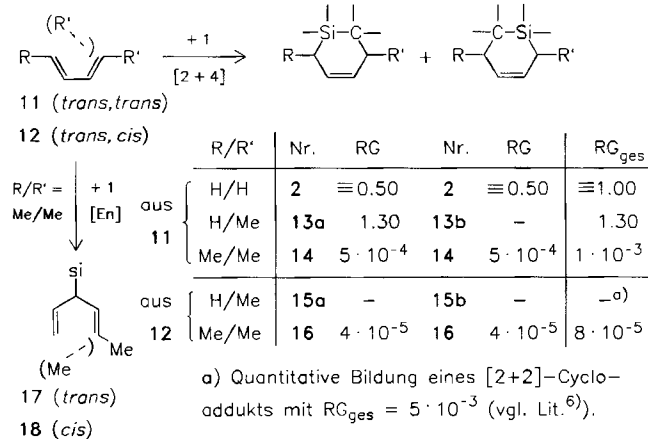
Weniger produktreich sind die Umsetzungen von 1 mit Dienem, die nicht in 2- und 3-, sondern in 1- und 4-Stellung Methylgruppen tragen. So setzt sich unter den Pentadienen (Piperylenen) *trans*-

Schema 1. Produkte und relative Produktbildungsgeschwindigkeiten RG der Umsetzungen von 1 mit Butadien, Isopren, DMB⁹⁾ [der Übersichtlichkeit halber sind in den Produkten die Si-gebundenen Me- und C-gebundenen Me_3Si -Gruppen weggelassen: si = $\text{SiMe}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$]



Me-CH=CH-CH=CH₂ ausschließlich, *cis*-Me-CH=CH-CH=CH₂ überhaupt nicht zu einem Diels-Alder-Produkt mit **1** um (Schema 2)⁶⁾. *cis*-Piperylen reagiert wieder aus sterischen Gründen langsamer als Isopren oder DMB (Schema 1, 2). Im Falle von *cis*-Piperylen beobachtet man nur [2 + 2]-Cycloaddition, die – obwohl bei Silaethenen weniger bevorzugt – offensichtlich rascher als die [4 + 2]-Cycloaddition abläuft. Ursache sind sterische Effekte, welche die Konzentration an *cisoid*-konformiertem *cis*-Pentadien (der reagierenden Dienform, s.o.) im Gleichgewicht mit *transoid*-konformiertem Dien drastisch verringern. Erstaunlicherweise ist demgegenüber der Unterschied in der Reaktivität der Hexadiene *trans,trans*-Me-CH=CH-CH=CH-Me und *cis,trans*-Me-CH=CH-CH=CH-Me, die beide unter Cycloaddition sowie En-Reaktion mit **1** zusammentreten (Schema 2)^{3,9)}, recht bescheiden: Letzteres Dien cycloaddiert nur 10mal langsamer als ersteres. Dieser „nicht Kohlenstoff-analoge“ geringere Einfluß konformativer Effekte, der bei organischen Diels-Alder-Reaktionen nicht zu beobachten ist, ließe sich damit erklären, daß im Zuge von Silico-Diels-Alder-Reaktionen auch *gauche*-konformierte Diene vergleichsweise leicht mit Silaethenen konzertiert reagieren. Es erhebt sich dann natürlich die Frage, warum sich die Cycloadditionsgeschwindigkeiten für *trans*- und *cis*-Pentadien so stark unterscheiden, d. h. warum *trans*-Pentadien so rasch reagiert (die relative Cycloadditionsgeschwindigkeit für *cis*-Pentadien ist nach Schema 2 $< 5 \cdot 10^{-3}$, liegt also im Bereich der Additions-geschwindigkeit von *cis,trans*-Hexadien). Als Erklärung für die hohe „Diels-Alder-Aktivität“ von *trans*-Pentadien hinsichtlich **1** böte sich die an anderer Stelle bereits erörterte Bildung eines π -Komplexes zwischen Lewis-saurem **1** und Lewis-basischem *trans*-Pentadien an (vgl. hierzu Lit.³⁾).

Schema 2. Produkte und relative Produktbildungsgeschwindigkeiten RG der Umsetzungen von **1** mit Butadien, *trans*- sowie *cis*-Pentadien und *trans,trans*- sowie *cis,trans*-2,4-Hexadien⁹⁾ [der Übersichtlichkeit halber sind in den Produkten die Si-gebundenen Me- und C-gebundenen SiMe₃-Gruppen weggelassen: si = SiMe₂CH(SiMe₃)₂]



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 der Quelle von **1**: vgl. Lit.⁸⁾. Die Produkttrennungen erfolgten durch präparative HPLC mit einem Gerät 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; bei Verwechslungsmöglichkeit steht „R“ für am oder im Ringteil des Moleküls situierte Atome); Ausbeutebestimmungen durch Integration geeigneter ¹H-NMR-Signale. – Die Molekülmassen wurden massenspektrometrisch (Varian CH7) überprüft. – Bezüglich der Umsetzungen von **1** mit Butadien⁸⁾, *trans*- und *cis*-Pentadien⁹⁾, *trans,trans*- und *cis,trans*-Hexadien³⁾ vgl. die betreffenden Lit.-Zitate.

Umsetzung der 1-Quelle mit Isopren: Eine Lösung von 2.345 g (5.00 mmol) **1**-Quelle in 2.50 ml (25.0 mmol) Isopren (5facher Überschuß) wird 24 h im abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohr auf 105°C erhitzt. Laut ¹H-NMR vollständige Umsetzung. Nach Abkondensieren des Isoprens versetzt man den Rückstand zunächst mit 2 ml MeOH (zum Überführen von Ph₂C=NSiMe₃ in Ph₂C=NH und Me₃SiOMe), dann mit 4 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: 0–12 min mit 100% MeOH; 12–20 min mit Gradient auf 80% MeOH/20% TBME; 20–24 min mit 80% MeOH/20% TBME; 24–30 min mit Gradient auf 100% MeOH]: 13.8% **8** (bei 8.8 min), 6.6% **3b** (bei 10.8 min), 65.1% **3a** (bei 11.2 min), 14.5% **5a** (bei 27.1 min). Bezüglich der Charakterisierung von **3a/b**, **8** vgl. Lit.⁹⁾, von **5a** unten. – **Anmerkung:** Erhitzen von 0.05 mmol **1**-Quelle in 1.40 mmol Isopren (28facher Überschuß) führt zu 25.8% **8**, 6.5% **3b**, 63.4% **3a**, 4.3% **5a**.

3-[2,2-Dimethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-2-silapropyl]-1,1-dimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (5a): Farbloser Feststoff. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –0.687 (Si₃CH), 0.162/0.191 (2 SiMe₃/2 SiMe₃), 0.222/0.263 (SiMe₂/SiMe₂), 1.23 (m; SiCH₂; R), 1.69 (m; SiCH₂), 2.33 (m; CCH₂; R), 5.40 (m; CH=). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 1.41 (SiMe₂; R), 1.89 (SiMe₃), 2.17 (SiMe₂), 2.54/3.11 (Si₃C/Si₃C), 3.63 (SiMe₃), 22.95 (SiCH₂; R), 27.46 (CCH₂; R), 34.18 (CH₂), 122.0 (C=), 138.2 (CH=). – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = –1.094 (SiMe₂; R), –0.375 (SiMe₃), 0.043 (SiMe₂), 2.483 (SiMe₃; R). – MS (70 eV): m/z (%) = 500 (2) [M⁺], 485 (2) [M⁺ – 15], 217 (100) [Me₂SiCH(SiMe₃)₂]⁺.

Umsetzung der 1-Quelle mit DMB und 9: Eine Lösung von 234.5 mg (0.50 mmol) **1**-Quelle in 1.13 ml (10.0 mmol) 2,3-Dimethylbutadien (DMB) (20facher Überschuß) wird 8 h auf 105°C (A) bzw. ein Gemisch von 187.6 mg (0.40 mmol) **1**-Quelle und 59.94 mg (0.20 mmol) **9** (0.5facher Überschuß) in 1 ml Deuteriobenzol 3 d auf 105°C (B) erhitzt. Laut ¹H-NMR vollständige Umsetzung. Nach Abkondensieren von DMB (A) versetzt man die Reaktionsgemische (A, B) mit 1 ml MeOH, dann mit 1 ml TBME (s.o.). 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 im Falle von A: 0–11 min mit 99% MeOH/1% TBME; 11–21 min mit Gradient auf 70% MeOH/30% TBME; 21–25 min mit 70% MeOH/30% TBME; 25–30 min mit Gradient auf 99% MeOH/1% TBME; mobile Phase im Falle von B: 80% MeOH/20% TBME]: A: 25.5% **9** (bei 9.9 min), 73.0% **4** (bei 12 min), 0.1% **6b** (bei 24.1 min), 1.4% **6a** (bei 24.9 min); B: 8% **6b** (bei 13.2 min), 91% **6a** (bei 14.7 min), <1% **7** (bei 25.0 min). Bezüglich der Charakterisierung von **4**, **9** vgl. Lit.⁸⁾, von **6a/b**, **7** unten. – **Anmerkungen:** (i) Reaktionen von **1** [aus Me₂SiBr-CBr(SiMe₃)₂ und PhLi in Et₂O]⁷⁾ mit DMB bei –78°C liefert **4** und **9** im Verhältnis 6.6:1; Reaktion von **1** [aus Me₂SiF-CBr(SiMe₃)₂ und PhLi in Et₂O]⁷⁾ mit DMB bei 0°C liefert **4** und **9** im Verhältnis 4:1. – (ii) **1** (aus der **1**-Quelle) reagiert bei 105°C in Benzol nicht mit **4**.

3-[2,2-Dimethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-2-silapropyl]-1,1,4-trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (6a): Farbloser Fest-

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

körper. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.706$ (Si_3CH), 0.161 (2 SiMe_3 ; R), 0.189 (2 SiMe_3), 0.223 (SiMe_2 ; R), 0.245 (SiMe_2), 1.26 (m; SiCH_2 ; R), 1.75 (m; CH_3), 1.76 (m; SiCH_2), 2.39 (CCH_2 ; R). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.42$ (SiMe_2 ; R), 2.01 (SiMe_3 ; R), 2.64 (SiMe_2), 3.55 (Si_3C ; R), 3.69 (SiMe_3), 4.52 (Si_3C), 22.79 (CH_3), 24.64 (SiCH_2 ; R), 30.92 (CH_2), 35.03 (CCH_2 ; R), 124.8 (C=), 130.6 (MeC=). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.824$ (SiMe_2 ; R), -0.400 (SiMe_3), 1.703 (SiMe_2), 2.471 (SiMe_3). Die Zuordnung erfolgte durch $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ - und $^1\text{H}/^1\text{H}$ -korrelierte 2D-NMR-Spektren. — MS (70 eV); m/z (%) = 514 (5) [M^+], 499 (1) [$\text{M}^+ - 15$], 217 (100) [$\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2^+$].

4-[2,2-Dimethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-2-silapropyl]-1,1,3-trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (**6b**): Farbloser Festkörper. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.681$ (Si_3CH), 0.201 (2 SiMe_3 ; R), 0.204 (2 SiMe_3), $0.211/0.211$ ($\text{SiMe}_2/\text{SiMe}_2$), 1.16 (SiCH_2 ; R), 1.71 (CH_3), 1.88 (CH_2), 2.42 (CCH_2 ; R). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.33$ (SiMe_2 ; R), 1.00 (SiMe_3 ; R), 1.30 (SiMe_2), 2.62 (SiMe_3), $2.99/3.16$ ($\text{Si}_3\text{C}/\text{Si}_3\text{C}$), 22.13 (SiCH_2 ; R), 23.55 (CH_3), 28.38 (CH_2), 35.77 (CCH_2 ; R), 124.7 (MeC=), 128.5 (C=). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.651$ (SiMe_2 ; R), -0.338 (SiMe_3), 1.924 (SiMe_2), 2.299 (SiMe_3 ; R).

3,4-Bis[2,2-dimethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-2-silapropyl]-1,4-dimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (**7**): Farbloser Festkörper. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.511/-0.630$ ($\text{Si}_3\text{CH}/\text{Si}_3\text{CH}$), $0.232/0.235/0.240$ ($2 \text{ SiMe}_3/2 \text{ SiMe}_3/2 \text{ SiMe}_3$), 0.243 (SiMe_2 ; R), $0.353/0.400$ ($\text{SiMe}_2/\text{SiMe}_2$), 1.36 (SiCH_2 ; R), $1.87/1.93$ (CH_2/CH_2), 2.55 (CCH_2 ; R). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.56$ (SiMe_2 ; R), 2.34 (SiMe_3 ; R), $2.81/3.16$ ($\text{SiMe}_2/\text{SiMe}_2$), $3.75/3.89$ ($\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$), $4.82/4.89$ ($\text{Si}_3\text{C}/\text{Si}_3\text{C}$), 24.05 (SiCH_2 ; R), $30.11/31.78$ (CH_2/CH_2), 36.61 (CCH_2 ; R), 126.6 ($^3\text{C}=\text{C}$; R), 128.5 ($^4\text{C}=\text{C}$; R). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.508/0.781/1.346$ ($\text{SiMe}_2/\text{SiMe}_2/\text{SiMe}_2$), $-0.455/-0.387/2.791$ ($\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$). — MS (70 eV); m/z (%) = 730 (59) [M^+], 715 (2) [$\text{M}^+ - 15$], 217 (81) [$\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2^+$].

Thermolyse der 1-Quelle in Anwesenheit zweier Fänger: Lösungen von je 23.5 mg (50.0 μmol) 1-Quelle in je 0.8 ml Deuteriobenzol werden mit Butadien und Isopren (Molverhältnis 1:24.6:6.5) (A) bzw. mit Butadien und DMB (Molverhältnis 1:8.23:6.28) (B) bzw. mit Butadien und **9** (Molverhältnis 1:2.01:1.40) (C) bzw. mit DMB und **8** (Molverhältnis 1:44.10:1.80) (D) (Bestimmung der Stöchiometrie durch Integration geeigneter Signale in Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) 24 h bei 105°C thermolysiert. Laut $^1\text{H-NMR}$ entstehen die Cycloaddukte von **1** mit Butadien und Isopren im Mol-

verhältnis 1:1.01 (A) bzw. mit Butadien und DMB im Molverhältnis 1:2.15 (B) bzw. mit Butadien und **9** im Molverhältnis 1:6.7 (C) bzw. mit DMB und **8** im Molverhältnis 2.43:1 (D). Hieraus errechnet sich die relative Reaktivität von Butadien/Isopren/DMB/**9** wie 1:3.80:2.81:2.40 bzw. die von DMB/**8** wie 1:10.1. Für weitere Daten aus Schema 1 und 2 siehe Lit.^{3,5,6}.

CAS-Registry-Nummern

1-Quelle: 80431-36-3 / 2: 80431-37-4 / 3a: 80431-39-6 / 3b: 80431-40-9 / 4: 62139-57-5 / 5a: 134818-62-5 / 6a: 134818-63-6 / 6b: 134818-65-8 / 7: 134818-64-7 / 8: 104598-36-9 / 9: 80980-06-9 / 11 (R = H, R' = Me): 2004-70-8 / 11 (R = R' = Me): 5194-51-4 / 12 (R = H, R' = Me): 1574-41-0 / 12 (R = R' = Me): 5194-50-3 / 13a: 104575-73-7 / 14: 132316-56-4 / 16: 132316-57-5 / 17: 132316-58-6 / 18: 132316-59-7 / DMB: 513-81-5 / Butadien: 106-99-0 / Isopren: 78-79-5 / (Z)-1,1-Dimethyl-3-(1-propenyl)-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclobutan: 109308-40-9

- ¹⁾ 39. Mitteilung über ungesättigte Silicium-Verbindungen. 38. Mitteilung: Lit.³⁾ Zugleich 93. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 92. Mitteilung: Lit.³⁾
- ²⁾ Herrn Professor Dr. Hans-Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ³⁾ N. Wiberg, G. Fischer, S. Wagner, *Chem. Ber.* **124** (1991) 769.
- ⁴⁾ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.
- ⁵⁾ N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3498.
- ⁶⁾ N. Wiberg, G. Fischer, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1605.
- 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 Verzweigungsverhältnis Diels-Alder-/En-Reaktion beträgt bei 105°C für Isopren 7:3, für DMB 3:1, für **9** 99:1 (**6a** und **6b** bilden sich im Verhältnis 11:1; statt **10** entsteht nur **7**), für **11** (R/R' = H/Me) 1:0 (**12** mit R/R' = H/Me bildet weder Diels-Alder- noch En-Produkt), für **11** (R/R' = Me/Me) 19:1, für **12** (R/R' = Me/Me) 1:4 (**17** und **18** bilden sich im Verhältnis 1:8). Das Verzweigungsverhältnis ist temperaturabhängig und wächst im Falle von DMB erwartungsgemäß so, daß der Anteil des En-Produkts (Minderprodukt) steigt, und zwar von ca. 7:1 bei -78°C über 4:1 bei 0°C auf 3:1 bei 100°C .
- ¹⁰⁾ S. Ohashi, W. E. Ruch, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 614.

[189/91]