

- [4] Anm. bei der Korrektur (26. 9. 79): Eine Röntgen-Strukturanalyse hat die Zuordnung (4e) bestätigt.
- [5] SP 8000 Spectraphysics, Säule 250 x 4,6 mm, Kieselgel 10 μ m Li-Chromosorb Si 100 Silica, Chloroform 2 ml/min, Retentionszeiten: (4e) 576 s, (4f) 517 s.
- [6] Cyclopropylen- und 7-Bicyclo[4.1.0]heptylen-dimethylammonium-Salze wurden isoliert a) E. Jongejan, W. J. M. van Tilborg, Ch. H. V. Dusséau, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Tetrahedron Lett. 1972, 2359; b) E. Jongejan, H. Steinberg, Th. J. de Boer, Synth. Commun. 4, 11 (1974); c) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 66 (1979).
- [7] K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 3288 (1977); W. Kirmse, H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1857 (1978).

1,4-Di-*tert*-butylsilabenzol; Erzeugung und Abfangreaktionen

Von Gottfried Märkl und Peter Hofmeister^[*]

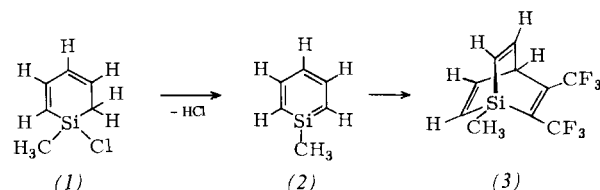
Nachdem sich die Heteroatom-Homologen des Pyridins als stabile aromatische Systeme erwiesen haben, interessiert zunehmend die Existenzfähigkeit der höheren Homologen des Benzols, d. h. des Silabenzols und des Germabenzols.

Theoretische Berechnungen des Silabenzols wurden von Dewar et al. (MINDO/3)^[1], von Schlegel et al. (ab initio, GAUSSIAN 70 und FORCE-Programm, STO-3G Basisatz)^[2] und von Blustin (ab initio, Frost's Floating Spherical Gaussian Orbital (FSGO)-Modell)^[3] durchgeführt. Diese Arbeiten kommen für Bindungslängen und Bindungswinkel des Silabenzols zu teilweise voneinander abweichenden Ergebnissen; nach den Rechnungen von Dewar et al. sowie Schlegel et al. besitzt Silabenzol einen Singulett-Grundzustand und eine aromatische Stabilisierungsenergie, deren Größenordnung mit der des Benzols vergleichbar ist.

Silabenzol weist nach den ab-initio-Berechnungen eine starke Polarisierung mit einer – nach den Elektronegativitäten $\chi_C = 2.50$ (2.55) und $\chi_{Si} = 1.74$ (1.90) zu erwartenden – geringeren Elektronendichte am Silicium und erhöhten Elektronendichten in 2-, 4- und 6-Stellung auf.

Die Problematik des Silabenzol-Systems beruht daher in erster Linie auf dessen – durch den δ^+ -Charakter des Siliciums verursachter – hoher elektrophiler Reaktivität. Der Silabenzolring muß unter Bedingungen dargestellt werden, die die Anwesenheit und/oder Bildung von Nucleophilen, die zur Addition an die Si=C-Bindung befähigt sind, vermeiden.

Barton et al.^[4] konnten die Bildung von 1-Methyl-1-silabenzol (2) durch HCl-Eliminierung aus (1) mit der sterisch gehinderten Base LiN(Si(CH₃)₃)₂ durch Abfangen von (2) mit Hexafluor-2-butin zum 1-Silabarrelenderivat (3) wahrscheinlich machen.

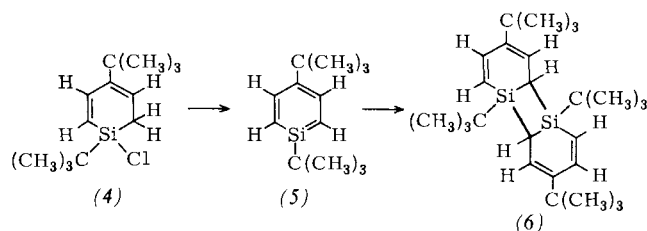


Die gleichzeitige Bildung von 1-[*N,N*-Bis(trimethylsilyl)amino]-1-methyl-1-sila-2,4-cyclohexadien läßt auf eine neben der Eliminierung stattfindende Substitution am Silicium schließen.

Ausgehend von 1,1-Di-*n*-butyl-4-*tert*-butyl-4-methoxy-1,4-dihydrostannin haben wir in Anlehnung an die kürzlich von uns beschriebenen Methoden^[5] 1,4-Di-*tert*-butyl-1-chlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (4) dargestellt.

Bei der Umsetzung von (4) mit Lithiumdiisopropylamid in *n*-Pentan bei 0 °C erhält man – neben LiCl und HN(iPr)₂

– als alleiniges Reaktionsprodukt eine farblose, kristalline Verbindung, Fp = 204 °C, bei der es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten (Tabelle 1 und 2) um das von Dewar et al. vorhergesagte^[1] dimere Silabenzol (6) mit 1,3-Disilacyclobutanstruktur handelt.

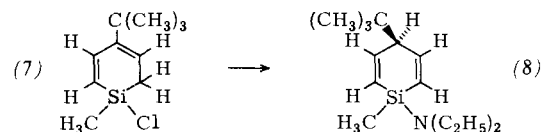


Ist 1,4-Di-*tert*-butylsilabenzol (5) bei der Dimerenbildung Zwischenstufe?

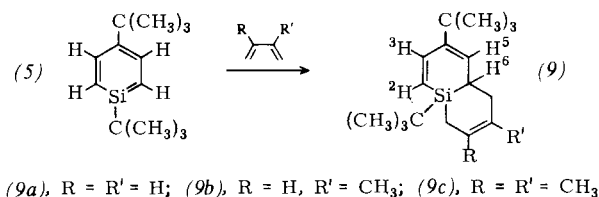
Bei der Chlorwasserstoff-Eliminierung wird kein Diisopropylamin-Substitutionsprodukt gebildet; die *tert*-Butylgruppe am Silicium verhindert – anders als bei (1) – aus sterischen Gründen sowohl die Substitution von (4) durch LiN(iPr)₂ als auch die denkbare Addition von LiN(iPr)₂ oder HN(iPr)₂ an die Si=C-Doppelbindung von (5).

Dieser Befund schließt die Bildung von (6) auf anderem Wege als durch Dimerisation des intermediär gebildeten Silabenzols (5) aus. Die Si=C-Doppelbindung von (5) verhält sich also völlig analog wie die Silaethene, die ebenfalls zu 1,3-Disilacyclobutanen dimerisieren^[6].

Für die HCl-Eliminierung von (4) zu (5) spricht auch die Umsetzung von 4-*tert*-Butyl-1-chlor-1-methyl-1-sila-2,4-cyclohexadien (7) mit Lithiumdiethylamid, die anders als bei (4) praktisch ausschließlich zum Substitutionsprodukt führt, das noch zum 2,5-Dien (8) isomerisiert.



Die Bildung von (5) aus (4) wird ebenso eindeutig durch die Umsetzung von (4) mit LiN(iPr)₂ in *n*-Pentan in Gegenwart von 1,3-Dienen (1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien) bei 0 bis –20 °C bewiesen. Bei großem Dienüberschuß (Dien/*n*-Pentan = 1:1 v/v) erhält man die [4+2]Cycloaddukte (9); die Dimerisierung von (5) zu (6) läßt sich unter diesen Bedingungen völlig unterdrücken.



Die Diels-Alder-Addukte (9) werden durch die analytischen und spektroskopischen Daten bewiesen (Tabelle 1). Bei der elektronenstoßinduzierten Retro-Diels-Alder-Reaktion bilden die Addukte mit hoher Intensität das Silabenzolderivat (5) (Tabelle 2).

(5) reagiert gegenüber den 1,3-Dienen als *Dienophil* und gleicht demnach im chemischen Verhalten den Silaethenen, für die Abfangreaktionen, z. B. mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, beschrieben wurden^[7].

Versuche, 1,4-Di-*tert*-butylsilabenzol (5) – in Analogie zur Bildung des 1-Silabarrelens (3)^[4] – als *Dien* (unter Einbeziehung der Si=C-Bindung) durch Umsetzung mit Dienophilen abzufangen, schlugen bislang fehl.

[*] Prof. Dr. G. Märkl, P. Hofmeister

Institut für Chemie, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen (4), (6) und (9).

Verb.	Ausb. [%]	Kp [°C] 10 ⁻² Torr [a]	Si CMe ₃	¹ H-NMR. δ-Werte, J [Hz][b] C CMe ₃ H ² H ³ (J(H ² ,H ³))	H ⁵ (J(H ³ ,H ⁵))	H ⁶ (J(H ⁵ ,H ⁶))	—CH ₂ CR—CR'CH ₂ —
(4)	—	75–90	0.98 (s)	1.03 (s) 5.99 (d) 7.11 (dd) (15.0)	5.86 (td) (≈ 2.0)	1.75 (d) (5.5)	
(6)	29	Fp = 204 °C	0.93 (s)	1.03 (s) 5.59 (d) 7.02 (dd) (15.0)	5.72 (dd) (≈ 1.5)	1.92 (d) (9.5)	
(9a)	56	80–90	0.88 (s)	1.06 (s) 5.53 (d) 7.00 (dd) (14.0)	5.87 (dd) (≈ 1.5)		Bandenkomplex 0.96–2.63 CH ≈ 5.77 (m)
(9b)	68	90–100	0.86 (s)	1.04 (s) 5.81 (d) 6.94 (dd) (14.6)	5.73 (m) (1.66)		Bandenkomplex 0.84–2.51 CH ≈ 5.40–5.57 (m)
(9c)	53	100–110	0.86 (s)	1.04 (s) 5.76 (dd) 6.92 (dd) (14.6) [c]	5.68 (ddd) (1.58)		Bandenkomplex 0.83–2.50

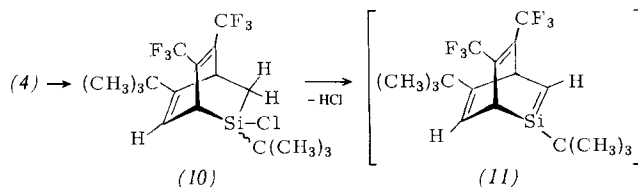
[a] Mikrodestillation im rotierenden Kugelrohr. [b] Lösungsmittel CDCl₃. [c] J(H²,H⁵) = 1.05 Hz (90 MHz).

Tabelle 2. Massenspektren der Verbindungen (9) und (6) (Varian MAT 5, 70 eV).

Verb.	M ⁺ m/e	(5) ⁺ m/e	[(5) ⁺ - CH ₃] ⁺ m/e	[(5) ⁺ - C ₄ H ₉] ⁺ m/e
(9a)	260 (15.5%)	206 (100%) m* 163.2	191 (45%) m* 177.1	149 (58%) m* 107.8
(9b)	274 (20%)	206 (100%) m* 154.9	191 (49.5%) m* 177.1	149 (52%) m* 107.8
(9c)	288 (28%)	206 (100%) m* 147.3	191 (11.5%) m* 177.1	149 (57%) m* 107.8
(6) [a]	412 (45.5%)	206 (44%)	191 (54%)	149 (100%)

[a] Weitere Fragmente: [M - C₄H₉]⁺, 355 (28%); m* 305.9; (5)⁺ - CH₃⁺, 221 (93%).

Hexafluorbutin als Dienophil reagiert in Gegenwart von (4) auch bei -100 °C augenblicklich mit LiN(iPr)₂ [oder LiN(Si(CH₃)₃)₂] zu braunen, unlöslichen Produkten, und das Edukt (4) wird zurückerhalten. Ähnlich verlaufen die Umsetzungen von (4) mit den Lithiumamiden in Gegenwart von Acetylendicarbonsäurediethylester, Azodicarbonsäureester und 2-Butin.



Für das im Gegensatz zu den Ergebnissen von Barton et al.^[4] völlige Mißlingen der Abfangreaktionen von (5) mit Alkin-Dienophilen könnte sterische Hinderung verantwortlich sein; allerdings reagiert (4) bei 60–100 °C glatt mit Hexafluorbutin zum 2,3-Dihydro-2-silabarrelenderivat (10), das sich

mit LiN(iPr)₂ zum spontan dimerisierenden 2-Silabarrelenderivat (11) dehydrochlorieren läßt.

Eingegangen am 27. Juni 1979 [Z 302]

- [1] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, Ch. A. Ramsden, J. Am. Chem. Soc. 97, 1311 (1975).
- [2] H. B. Schlegel, B. Coleman, M. Jones, Jr., J. Am. Chem. Soc. 100, 6499 (1978).
- [3] P. H. Blustin, J. Organomet. Chem. 166, 21 (1979).
- [4] Th. J. Barton, D. S. Banasiak, J. Am. Chem. Soc. 99, 5199 (1977); siehe auch Th. J. Barton, G. T. Burns, ibid. 100, 5246 (1978).
- [5] G. Märkl, P. Hofmeister, Tetrahedron Lett. 1976, 3419; G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees, C. Soper, J. Organomet. Chem. 173, 125 (1979).
- [6] P. R. Jones, T. F. O. Lim, J. Am. Chem. Soc. 99, 2013 (1977); O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kole, M. E. Jung, J. A. Löwe, Th. J. Barton, M. L. Tumey, ibid. 98, 7844 (1976); M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, H. Shechter, ibid. 98, 7846 (1976); siehe auch [7b].
- [7] a) N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, R. L. Ushakova, V. M. Vdovin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 201, 1365 (1971); W. J. Bailey, M. S. Kaufmann, 157th Nat. Meeting of the ACS, Minneapolis, Minn., April 1969; Abstract ORGN-55; L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, Acc. Chem. Res. 8, 18 (1975); C. M. Golini, R. D. Bush, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 97, 7371 (1975); b) N. Wiberg, G. Preiner, Angew. Chem. 89, 343 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 328 (1977).

NEUE BÜCHER

Solvent Effects in Organic Chemistry. Monographs in Modern Chemistry, Bd. 3. Von C. Reichardt. Verlag Chemie, Weinheim 1979. XI, 355 S., 45 Abb., 69 Tab., Ln. DM 108.00.

Gerade in den letzten Jahren ist sich der Chemiker der großen Bedeutung des Lösungsmittels für alle Bereiche der organischen Chemie bewußt geworden: Die im Massenspektrometer (also solvensfrei) gewonnenen Reaktivitätsreihen, die Aktivierung metallorganischer Verbindungen durch komplexierende Liganden und die Verwendung chiraler Solventien markieren einige Wege, die über die Fragestellungen

der früheren Jahrzehnte hinausführen. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß die 1973 in 2. Auflage erschienene Monographie „Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie“ nunmehr in einer völlig überarbeiteten Form vorliegt, die das schwer zu recherchierende Material unter Auswertung von über 1200 Literaturstellen in der bewährten Gliederung für den mechanistisch und präparativ orientierten Organiker aufbereitet.

Nach einer Einführung in die physikalisch-chemischen Grundlagen der Wechselwirkung zwischen Solvens und Gelöstem (31 S.), wobei z. B. auch selektive sowie micellare Sol-