

Leonhard Birkofer und Nazmi Ramadan

## Reduktive Silylierung von Naphthalin<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 27. August 1970)

Bei der reduktiven Silylierung von Naphthalin mit Natrium und Trimethylchlorsilan werden vorwiegend nur 1.4-Bis-trimethylsilyl-1.4-dihydro- und 1.2-Bis-trimethylsilyl-1.2-dihydro-naphthalin (**1**, **2**) gebildet. Ersetzt man jedoch das Natrium durch Kalium, so erhält man 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-1.4-dihydro- (**4**) sowie 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-1.2-dihydro-naphthalin (**5**) und vor allem 1.2.3.7-Tetrakis-trimethylsilyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (**3**). -- Die Aufklärung der Konfiguration erfolgte NMR-spektroskopisch.

### Reductive Silylation of Naphthalene<sup>1)</sup>

The reaction of naphthalene with trimethylchlorosilane and sodium has been found to afford 1.4-bis(trimethylsilyl)-1.4-dihydro- and 1.2-bis(trimethylsilyl)-1.2-dihydronaphthalene (**1**, **2**), whereas potassium reacts to give mainly 1.2.3.7-tetrakis(trimethylsilyl)-1.2.3.4-tetrahydronaphthalene (**3**) besides 1.2.4-tris(trimethylsilyl)-1.4-dihydro- (**4**) and 1.2.4-tris(trimethylsilyl)-1.2-dihydronaphthalene (**5**). The configuration has been determined by n.m.r. spectroscopy.

Nach Petrov und Chernysheva<sup>3)</sup> entsteht aus Naphthalin und metallischem Natrium in THF unter Stickstoff Naphthalinid. Läßt man dieses auf Trimethylchlorsilan einwirken, so bildet sich unter nucleophilem Angriff Bis-trimethylsilyl-dihydro-naphthalin, wobei das Chlor des Trimethylchlorsilans durch ein Naphthalinid-Anion substituiert wird.

Über die Stellung der Silylreste machten die genannten Autoren keine Angaben.

Bei der entsprechenden Reduktion von Benzol mit Lithium und Trimethylchlorsilan in Tetrahydrofuran fanden Weyenberg und Toporcer<sup>4)</sup> 3.6-Bis-trimethylsilyl-cyclohexadien-(1.4). Ähnliche Reduktionsreaktionen wurden mit Toluol, Anisol und Naphthalin<sup>5)</sup> beschrieben.

Dabei gelang es diesen Autoren<sup>5)</sup>, die 1.4- und 1.2-Isomeren Bis-trimethylsilyl-dihydronaphthaline (**1** und **2**) mittels Drehbanddestillation aufzutrennen. Die Positionen der Trimethylsilylgruppen wurden NMR-spektroskopisch ermittelt.

<sup>1)</sup> XLIII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XLII. Mitteil.: L. Birkofer, H. Dickopp und S. Majlis, Chem. Ber. 102, 3094 (1969).

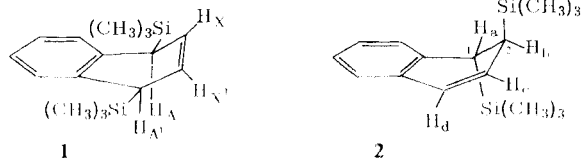
<sup>2)</sup> Anschrift: 4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127 - 129.

<sup>3)</sup> A. D. Petrov und T. I. Chernysheva, Dokl. Akad. Nauk SSSR 89, 73 (1953), C. A. 48, 3917a (1954).

<sup>4)</sup> D. R. Weyenberg und L. H. Toporcer, J. Amer. chem. Soc. 84, 2843 (1962).

<sup>5)</sup> D. R. Weyenberg und L. H. Toporcer, J. org. Chemistry 30, 943 (1965).

In Fortführung unserer früheren Arbeiten<sup>6)</sup>, bei denen wir Trimethylbrom- und Trimethyljodsilan durch Einwirkung von Brom bzw. Jod auf ein Gemisch von **1** und **2** erhielten, trennten wir **1** und **2** mittels präparativer Gaschromatographie. Über die Konfiguration von **1** und **2** geben die NMR-Spektren Auskunft.



Das NMR-Spektrum von **1** (TMS innerer Standard) zeigt ein scharfes Singulett bei  $\tau$  10.03 für die beiden Trimethylsilyl-Gruppen, ein Dublett ( $J = 1.5$  Hz) für 2 aliphatische Protonen bei  $\tau$  6.93 und ein Dublett ( $J = 1.5$  Hz) für 2 olefinische Protonen bei  $\tau$  4.29 (AA'XX'-System<sup>7)</sup>).

Ein Singulett für 4 aromatische Protonen tritt bei  $\tau$  3.01 auf.

Die kleine Kopplungskonstante zwischen den aliphatischen und olefinischen Protonen wird nur verständlich, wenn man einen Diederwinkel von ungefähr  $90^\circ$  annimmt, d. h., die aliphatischen Protonen müssen sich in axialer Stellung befinden. Für die beiden Trimethylsilyl-Gruppen ist dann nur noch die äquatoriale Stellung am reduzierten Ring möglich. Das Dreiding-Modell zeigt zudem, daß der reduzierte Ring — analog dem Cyclohexadien-(1.4) — in einer gespannten Wannenform vorliegt.

Im Falle von **2** zeigt das Dreiding-Modell des reduzierten Rings die Konformation einer verflachten Sesselform, analog dem Cyclohexadien-(1.3).

Im NMR-Spektrum von **2** finden sich zwei Singulettis gleicher Intensität bei  $\tau$  10.03 und 10.12 für die beiden Trimethylsilyl-Gruppen. Die unterschiedliche chemische Verschiebung ist Folge der unterschiedlichen Lage relativ zum Benzolkern.

Dem allylständigen Proton  $H_b$  ordnen wir das bei  $\tau$  8.09 auftretende Dublett zu. Die Kopplungskonstante von 6 Hz zum Proton  $H_c$  berechtigt zu der Annahme, daß die Protonen an C-2 und C-3 einen Diederwinkel von  $60^\circ$  bilden. Die kleine Kopplung ( $J_{ab} \sim 1$  Hz) zwischen  $H_a$  ( $\tau$  7.75) und  $H_b$  läßt auf einen Diederwinkel von ungefähr  $90^\circ$  schließen. Nach der Multipllett-Aufspaltung des olefinischen Protons  $H_c$  bei  $\tau$  4.2 koppelt dieses Proton sowohl mit  $H_d$  ( $J_{cd} = 10$  Hz) als auch mit  $H_b$  ( $J_{bc} = 6$  Hz). Das Dublett bei  $\tau$  3.38 mit  $J = 10$  Hz wird dem olefinischen Proton  $H_d$  und das Multipllett bei  $\tau$  2.99–3.19 4 aromatischen Protonen zugeordnet. Die Integration bestätigt das Protonenverhältnis. Aus der vorstehenden Analyse ergibt sich eindeutig die axiale Stellung der beiden Trimethylsilyl-Gruppen an C-1 und C-2.

Um weitere Silylgruppen in das Naphthalin einzuführen, haben wir mit jeweils sechs Äquivalenten Natrium und Trimethylchlorsilan reduzierend silyliert. Es entstanden vorwiegend Bis-trimethylsilyl dihydronaphthaline und nur zum geringen Teil Tetrakis-trimethylsilyl-naphthalin. Um eine höhere Silylierung zu erzielen, wandten wir an Stelle von Natrium Kalium an, das wegen seines kleineren Ionisierungspotentials für die Elektronenübertragung besser geeignet ist. Wir erhielten nach Destillation

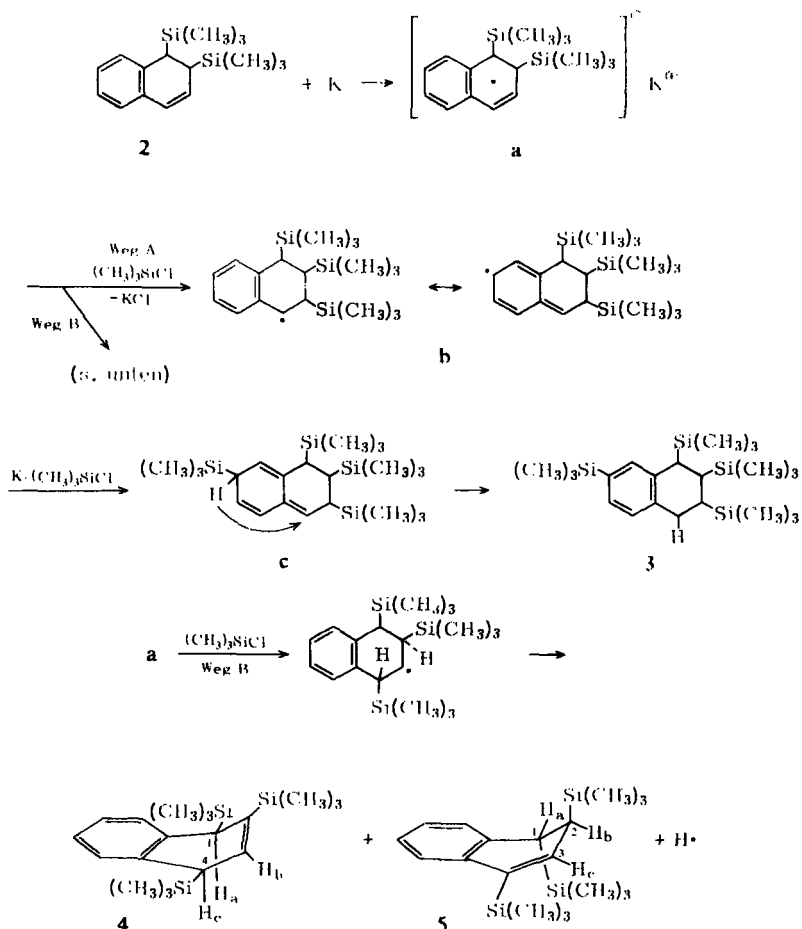
<sup>6)</sup> L. Birkofer und E. Krämer, Chem. Ber. **100**, 2776 (1967).

<sup>7)</sup> J. C. D. Brand und G. Eglington, Application of Spectroscopy to Org. Chemistry, S. 54–57, Oldburne Press, London 1965.

und anschließender präparativer Gaschromatographie 23% Tetrakis-trimethylsilyl-tetrahydronaphthalin **3** sowie zusammen 34% 1,4-Bis-trimethylsilyl-dihydronaphthalin **1** und die isomeren Tris-trimethylsilyl-dihydronaphthaline **4** und **5**.

Beim Versuch, die Bis-trimethylsilyl-dihydronaphthaline **1** und **2** weiter zu silylieren, ließ sich nur **2** in **3**, **4** und **5** überführen. **1** kann offenbar nicht das notwendige stabile Radikal-Anion bilden.

Als Mechanismus für den Übergang von **2** in **3** nehmen wir die Übertragung eines Elektrons von Kalium auf die konjugierte Doppelbindung in **2** an, die zur Bildung eines Dihydronaphthalinid-Radikals **a** führt. Dieses wird durch die Delokalisierung des ungepaarten Radikalelektrons am Benzolring stabilisiert. Während der Reaktion tritt Rotfärbung auf.



**a** reagiert weiter zum Tris-trimethylsilyl-dihydro-*H*-naphthalin-Radikal **b** (Weg A), von dem mehrere mesomere Grenzformeln denkbar sind. Das NMR-Spektrum deutet auf eine Anordnung von nur zwei zueinander *ortho*-ständigen Protonen.

Daraufhin erfolgt die Bildung des Tetrakis-trimethylsilyl-tetrahydronaphthalins **3**, das mit drei konjugierten Doppelbindungen energiereich ist. Durch intratransannulare 1—5-Verschiebung des allylischen Wasserstoffatoms entsteht das energieärmere 1.2.3.7-Tetrakis-trimethylsilyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (**3**).

Die Bildung des isomeren 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-1.4-dihydro-naphthalins (**4**) und 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-1.2-dihydro-naphthalins (**5**) kann eine Folge der Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus dem Tris-trimethylsilyl-dihydro-*H*-naphthalin-Radikal sein (Weg B).

Das NMR-Spektrum von **4** zeigt (bezogen auf Tetramethylsilan) Singulets für die Trimethylsilyl-Gruppen bei  $\tau$  9.95 und 9.88 im Verhältnis 2:1. Zwei sich genau überlagernde Dubletts bei  $\tau$  6.65 ordnen wir den aliphatischen Protonen  $H_a$  und  $H_c$  zu. Das olefinische Proton  $H_b$  erscheint als Triplett bei  $\tau$  4.07 und koppelt mit  $H_c$  und  $H_a$  jeweils mit  $J_{ab} - J_{bc} = 2$  Hz. Dieser Wert entspricht einem Diederwinkel von ungefähr  $90^\circ$  zwischen  $H_b$  und  $H_c$  und einer allylischen Kopplung (long range).

Das Singulett für 4 aromatische Wasserstoffatome liegt bei  $\tau$  3.03.

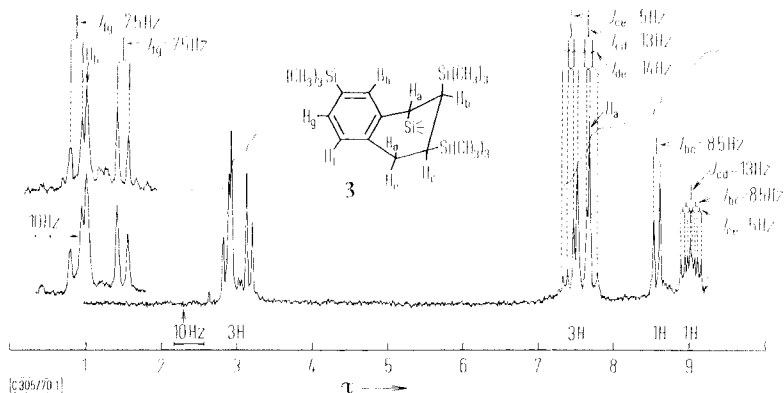
Der Diederwinkel von  $90^\circ$  zwischen den Protonen  $H_b$  und  $H_c$  bedingt die äquatoriale Anordnung der Trimethylsilyl-Gruppe an C-4. Aus der Allyl-Kopplung kann man die Stellung der Trimethylsilyl-Gruppe am C-1 nicht ableiten. Eine Aussage ist jedoch möglich, wenn man berücksichtigt, daß zwei Trimethylsilyl-Gruppen die gleiche chemische Verschiebung aufweisen, d. h. sie müssen die gleiche chemische Umgebung und Anordnung haben. Die drei Silylreste sind somit äquatorial angeordnet. Das Singulett für die aromatischen Wasserstoffatome und das Dreiding-Modell zeigen, daß der reduzierte Ring, wie im Falle des Cyclohexadiens-(1.4) die Konformation einer gespannten Wannenform hat.

Das NMR-Spektrum von **5** gibt einen deutlichen Hinweis auf die Konfiguration. Drei Singulets gleicher Intensität für die Trimethylsilyl-Gruppen erscheinen bei  $\tau$  10.18, 10.07 und 9.75. Die beiden aliphatischen Protonen  $H_a$  und  $H_b$  können als Bestandteile eines ABX-Systems betrachtet werden.  $H_a$  koppelt mit  $H_b$  und  $H_c$  etwa gleich, da die vicinale Kopplungskonstante wegen eines Diederwinkels von ungefähr  $90^\circ$  etwa dem Wert der „long range“-Kopplung über vier Bindungen entspricht. Das Proton  $H_a$  gibt bei  $\tau$  7.81 ein schlecht aufgelöstes Triplett. Die Resonanz von  $H_b$  ist in ein Quartett bei  $\tau$  8.07 ( $J_{ab} \sim 1$  Hz und  $J_{bc} = 7$  Hz) aufgespalten. Ebenso zeigt  $H_c$  als Proton X des ABX-Systems ein Quartett bei  $\tau$  3.47.

Das Multiplett für 4 aromatische Protonen bei  $\tau$  2.99 bis 3.15 zeigt, daß das Molekül asymmetrisch substituiert ist. Das Dreiding-Modell lehrt, daß der reduzierte Ring wie beim Cyclohexadien-(1.3) die Konformation einer verdrehten Sesselform hat. Aus den vorliegenden Ergebnissen dürfen wir schließen, daß sich die aliphatischen Wasserstoffatome an C-1 und C-2 und das olefinische Wasserstoffatom an C-3 in äquatorialer Stellung befinden. Die Silylgruppen sind an C-1 und C-2 axial, an C-4 quasiäquatorial angeordnet.

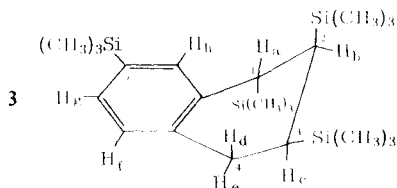
Zur Strukturaufklärung des Tetrakis-trimethylsilyl-tetrahydronaphthalins **3** liefert das 100-MHz-NMR-Spektrum (Abbild.) wichtige Hinweise. Das Spektrum läßt sich in vier Gruppen von Resonanzen unterteilen:

von  $\tau$  2.75–3.25 für drei aromatische Protonen,  
 von  $\tau$  7.25–7.80 für drei Allyl-Protonen,  
 von  $\tau$  8.40–9.30 für zwei aliphatische Protonen und  
 von  $\tau$  9.78–10.18 für vier Trimethylsilyl-Gruppen.



NMR-Spektrum von 1.2.3.7-Tetrakis-trimethylsilyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (**3**) (100 MHz; in  $\text{CCl}_4$ )

Da nur Signale für drei aromatische Protonen mit dem Aufspaltungsbild eines 1.2.4-trisubstituierten Benzols im Spektrum gefunden wurden, ist anzunehmen, daß ein Proton durch eine Trimethylsilyl-Gruppe ersetzt wurde.



Näherungsweise kann man die beiden Protonen  $H_f$  und  $H_g$  als AB-System betrachten, deren Kopplungswert 7.5 Hz beträgt, was einer *ortho*-Kopplung entspricht.  $H_b$  erscheint als Singulett, da die schwache *meta*-Kopplung nur zu einer Linienverbreiterung führt. Diese Aussage bestätigt, daß eine Substitution durch die Trimethylsilyl-Gruppe an C-6 oder C-7 erfolgt, wobei eine Substitution an C-7 infolge Vorliegens der radikalischen Grenzform **b** bevorzugt sein dürfte.

Daraus ergibt sich eine Substitution des reduzierten Ringes an C-1, C-2 und C-3.

Die dem NMR-Spektrum entnommenen Kopplungsparameter der Allyl-Protonen und aliphatischen Protonen machen die in **3** gezeichnete Konfiguration wahrscheinlich. Der reduzierte Ring liegt in einer verdrehten Sesselform vor. Die zugehörigen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Der Wert der kleinen Kopplung von 1 Hz zwischen den Protonen  $H_a$  und  $H_b$  steht mit einem Diederwinkel von ungefähr  $90^\circ$  in Übereinstimmung. Das Proton  $H_b$  gibt ein Quartett bei  $\tau$  5.58 mit  $J_{bc} = 8.5$  Hz.  $H_a$  und  $H_b$  stehen beide äquatorial. Das

Tab. 1. Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen von **3** (100 MHz, CCl<sub>4</sub>)

Proton	$\tau$ -Werte	Kopplung	Hz
H <sub>a</sub>	7.68	$J_{ab}$ $J_{ac}$	1 —
H <sub>b</sub>	8.58	$J_{bc}$	8.5
H <sub>c</sub>	9.03	$J_{cd}$ $J_{ce}$	13 5
H <sub>d</sub>	7.67	$J_{de}$	14
H <sub>e</sub>	7.42		

Signal von H<sub>c</sub> erscheint am stärksten aufgespalten als Octett, da es mit H<sub>b</sub>, H<sub>d</sub> und H<sub>e</sub> mit 8,5, 13 und 5 Hz koppelt. Die Protonen H<sub>c</sub> und H<sub>d</sub> sind dann diaxial angeordnet. Die Verschiebung des Signals von H<sub>c</sub> zu höherem Feld im Vergleich zu H<sub>b</sub> bestätigt dies.

Aus der vorstehenden Erläuterung der Protonen-Orientierung ergibt sich zwangsläufig die Lage der Trimethylsilyl-Gruppen in **3**: Die Trimethylsilyl-Gruppen an C-1 und C-2 stehen axial, die Trimethylsilyl-Gruppe an C-3 steht äquatorial.

Die IR-Spektren von **1–5** stimmen weitgehend überein. Die Frequenzen bei 3040/cm sind aromatische CH-Valenzschwingungsbanden, die bei 2955, 2895 und 2850/cm sind der CH-Valenzschwingung der Methyl- und Methingruppen zugeordnet. Das Auftreten der Banden bei 1600 und 1490/cm charakterisiert die Gerüstschwingung des Benzolkerns. Für die Trimethylsilyl-Gruppen sind die Frequenzen bei 1250, 843 und 756/cm typisch. Die Absorptionsbande bei 690/cm wird den C—H (out of plane)-Schwingungen des olefinischen Wasserstoffatoms zugeordnet.

Die UV-Absorptionsmaxima und molaren Extinktionen von **1–5** sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. UV-Maxima und molare Extinktionen von **1–5**

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\epsilon$
<b>1</b>	201.6	4.09 · 10 <sup>4</sup>
	220.8	4.57 · 10 <sup>4</sup>
	225.8	4.03 · 10 <sup>4</sup>
<b>2</b>	227.6	3.21 · 10 <sup>4</sup>
	233.6	3.31 · 10 <sup>4</sup>
<b>4</b>	202.6	7.36 · 10 <sup>4</sup>
	224.0	4.1 · 10 <sup>4</sup>
<b>5</b>	202.4	1.73 · 10 <sup>4</sup>
	235.8	2.22 · 10 <sup>4</sup>
<b>3</b>	259.0	4.86 · 10 <sup>3</sup>
	282.0	2.62 · 10 <sup>3</sup>

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Die IR- und NMR-Spektren wurden von Frau Dipl.-Chem. *B. Hammes* und Herrn Priv.-Doz. Dr. *H. Günther* in liebenswürdiger Weise aufgenommen. Herrn Dr. *Günther* danken wir insbesondere auch für die Diskussion der Spektren.

## Beschreibung der Versuche

Die Aufnahmen der Kernresonanz-Spektren erfolgten mit den Protonen-Resonanz-Spektrometern A-60 A und HA 100 der Firma Varian (innerer Standard Tetramethylsilan,  $\tau = 10$ ). Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 521, Ultraviolett-Spektren mit einem Zeiss-DMR 21-Spektrometer aufgenommen.

*Trennung der Bis-trimethylsilyl-dihydronaphthalin-Isomeren mit dem präparativen Gaschromatographen:* Der präparative Gaschromatograph F 21 der Firma Perkin-Elmer enthielt Silicongummi-Säulen (SE 52: 5%). Die Trennzeit für 10 ccm betrug ungefähr 8 Tage. Programm: Säulentemperatur 210° (isotherm), Einspritzblock und Verteilerofen 245°. Als Brenngas des FID diente ein Gemisch von Wasserstoff (1.5 at) und Druckluft (0.5 at), als Trägergas Helium (2 at). Vor der Trennung wurde das Gemisch der *Bis-trimethylsilyl-dihydronaphthalin-Isomeren* mit gereinigtem Chloroform verdünnt (Verhältnis 2:1). Das Vorratsgefäß wurde thermostatisiert (35°), um eine Veränderung des Viskositätsgrades der Lösung zu verhindern. Die Temperatur der Fellen wurde auf -70° gehalten.

*1.2.3.7-Tetrakis-trimethylsilyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (3), 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-1.4-dihydro- (4) und 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-1.2-dihydro-naphthalin (5)*

a) *Aus Naphthalin:* Zu 97.5 g (2.5 g-Atom) Kalium in 1000 ccm absol. THF gibt man tropfenweise unter Stickstoff und intensivem Rühren eine Lösung von 128 g (1 Mol) *Naphthalin* in 250 ccm absol. THF, wobei die Mischung eine blaugrüne Farbe annimmt. Nach Hinzutropfen von 270 g (2.5 Mol) *Trimethylchlorsilan* unter Kühlung (Reaktionstemp. 30–35°) wird die Mischung zunächst rot und schließlich gelb. Man filtriert vom ausgefallenen KCl ab und behandelt das Filtrat noch zweimal, wie vorher, mit je 39 g (1g-Atom) Kalium und je 108 g (1 Mol) *Trimethylchlorsilan*. Zur Entfernung vom überschüssigen Kalium gibt man zur Lösung 50 ccm Isopropylalkohol und einige ccm Methanol. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man den Rückstand mit 1 l Wasser und extrahiert dreimal mit 200 ccm Äther. Die ätherische Lösung wird mit  $MgSO_4$  getrocknet, der Äther i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine heizbare Vigreux-Kolonne i. Vak. fraktioniert. Hierbei konnte nur **3** verhältnismäßig rein mit Sdp.<sub>0.005</sub> 112° in 23proz. Ausb. (98 g) erhalten werden. Die andere Fraktion vom Sdp.<sub>0.005</sub> 86–97° ist eine Mischung aus **4**, **5** und *1.4-Bis-trimethylsilyl-1.4-dihydro-naphthalin (1)*, Ausb. (92 g) 34%.

Zur Analyse und spektroskopischen Strukturbestimmung trennten wir die Fraktion präparativ gaschromatographisch, Bedingungen wie bei den *Bis-trimethylsilyl-dihydronaphthalinen*, jedoch mit Säulentemp. 220° und Verdünnungsverhältnis mit Chloroform 2:3. Aus 20.0 g Gemisch wurden 4.6 g **3**, 2.2 g **4** und 2.0 g **5** als farblose Flüssigkeiten erhalten.

b) *Aus 1.2-Bis-trimethylsilyl-1.2-dihydro-naphthalin (2):* Zu 0.50 g (17 mg-Atom) Kalium in 100 ccm absol. THF in einer Stickstoffatmosphäre gibt man unter Rühren 1.6 g (5.8 mMol) **2**. Die Reaktionstemp. wird auf etwa 50° gehalten, wobei die Mischung eine rote Farbe annimmt. Nach etwa 24 Stdn. tropft man langsam 2.0 g (0.017 Mol) *Trimethylchlorsilan* in 50 ccm absol. THF zu. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a). Nach gaschromatographischer Untersuchung enthält das Reaktionsprodukt neben anderen Verbindungen 23% **3**, 11% **4** und 10% **5**.

$C_{19}H_{34}Si_3$  (346.8) Ber. C 65.80 H 9.88 Si 24.29

**4** Gef. C 66.21 H 9.76 Si 24.35

**5** Gef. C 65.45 H 10.56 Si 24.25

$C_{22}H_{44}Si_4$  (421.0) **3** Ber. C 62.77 H 10.53 Si 26.70

Gef. C 63.08 H 10.31 Si 26.57