

Darstellung 6-substituierter 2-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadiene und 3-substituierter Trimethylphenylsilane

Franz Effenberger* und Michael Keil¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 16. Juli 1981

Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen (**1**) reagiert mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat unter Hydridabspaltung zu den isomeren Trimethylsilyl-substituierten Kationen-Komplexen **2** und **3** (Isomerenverhältnis 2/3 = 97:3). Nucleophile addieren an **2** in guten Ausbeuten zu den 6-substituierten Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen-Komplexen **4**, die durch oxidative Abspaltung der Tricarbonylgruppe die Diene **5** und anschließende Aromatisierung mit DDQ die Trimethylphenylsilane **6** ergeben.

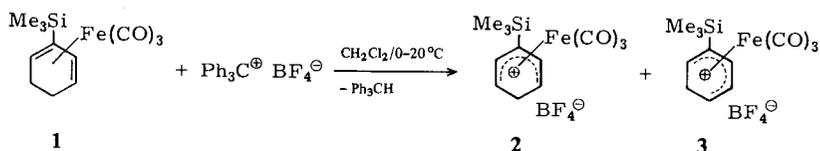
Preparation of 6-Substituted 2-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadienes and 3-Substituted Trimethylphenylsilanes

Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadiene]iron (**1**) reacts with triphenylmethyl tetrafluoroborate via hydride abstraction to the isomeric trimethylsilylated cationic complexes **2** and **3** (isomer ratio 2/3 = 97:3). Nucleophiles add to **2** in good yields to give 6-substituted tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadiene]iron complexes **4**, which give the dienes **5** by oxidative cleavage of the tricarbonyliron group. The trimethylphenylsilanes **6** result from subsequent aromatization with DDQ.

In der vorstehenden Arbeit²⁾ haben wir über die Darstellung Trimethylsilyl-substituierter Tricarbonyl(cyclohexadien)eisen-Komplexe berichtet. Diese Untersuchungen waren mit der Absicht durchgeführt worden, ausgehend von diesen Komplexen, über Hydridabspaltung und anschließende Umsetzung mit Nucleophilen, speziell substituierte Cyclohexadiene bzw. speziell substituierte Trimethylphenylsilane herzustellen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden mitgeteilt.

Darstellung von Tricarbonyl[3-(trimethylsilyl)cyclohexadienyl]eisen-tetrafluoroborat (**2**)

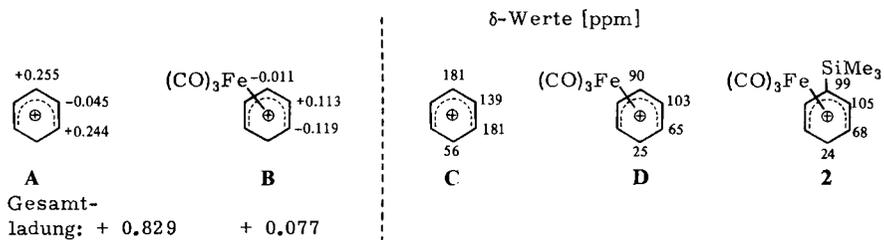
Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen (**1**), das auf einfache Weise auch in größeren Mengen hergestellt werden kann²⁾, wurde mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei in praktisch quantitativer Ausbeute ein Gemisch der isomeren Kationen-Komplexe **2** bzw. **3** erhalten wurde (Isomerenverhältnis 2:3 = 97:3).



Literaturbeispiele der Hydridabspaltung aus 2-substituierten Tricarbonyl(1,3-cyclohexadien)eisen-Komplexen mit Trityl-tetrafluoroborat zeigen bezüglich der Bildung der isomeren Kationen-Komplexe eine stark ausgeprägte Substituentenabhängigkeit. So ergibt das Methylderivat ein Verhältnis 40:60^{3a)}, die Carboxymethylverbindung ein Verhältnis 80:20^{3b)} und das Methoxyderivat ein Verhältnis 6:94^{3c)} an den mit **2** bzw. **3** vergleichbaren Kationen-Komplexen. Legt man die bekannten I- und M-Effekte für die angeführten Substituenten zugrunde, so sollte man für die nicht durch Tricarbonyl-eisen-Gruppen komplexierten Cyclohexadienyl-Ionen (*Wheland-Zwischenstufen*) genau die umgekehrte Isomerenverteilung erwarten.

Da Trimethylsilyl-Substituenten besonders gut positive Ladungen in β -Stellung stabilisieren⁴⁾, sollte ohne die Komplexierung mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ebenfalls ein umgekehrtes Isomerenverhältnis zu erwarten sein.

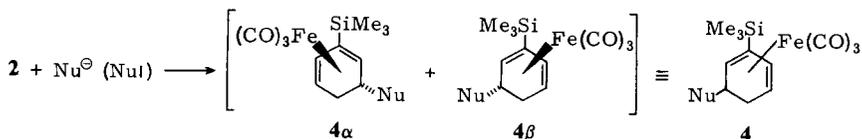
Eine Erklärung für den zunächst überraschenden Befund der nahezu ausschließlichen Bildung von **2** sind die – im Vergleich zu freien Cyclohexadienylm-Ionen – völlig anderen Bindungsverhältnisse in den durch Tricarbonyleisen stabilisierten Kationen-Komplexen. So ergeben vergleichende Berechnungen⁵⁾ der beiden Cyclohexadienyl-Kationen **A** und **B** nicht nur sehr unterschiedliche Gesamtladungen am Pentadienyl-Fragment, sondern auch eine Ladungsumkehr, was die oben diskutierte Isomerenverteilung (**2**:**3**) zwanglos erklärt. Eine experimentelle Bestätigung der angeführten Berechnungen liefern die ¹³C-NMR-Spektren. Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte), die Aussagen über die relativen Ladungsdichten erlauben, zeigen die zu erwartende Abstufung, wie der Vergleich von **C** mit **A** und der von **D** mit **B** beweist⁶⁾. Das ¹³C-NMR-Spektrum der von uns hergestellten Verbindung **2** ist bezüglich der relativen chemischen Verschiebungen erwartungsgemäß mit **D** vergleichbar.



Darstellung 6-substituierter Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen-Komplexe **4**

In der Literatur sind viele Additionen von Nucleophilen an Tricarbonyl(cyclohexadienyl)eisen-Komplexe beschrieben⁷⁾. Grundsätzlich kann der Angriff eines Nucleophils zwar am Eisenatom unter Abspaltung von CO erfolgen⁸⁾, in den meisten Fällen addieren sich Nucleophile jedoch an das Cyclohexadienyl-System, und zwar stets in *exo*-Stellung zum Tricarbonyleisen-Rest an der sterisch am wenigsten beanspruchten Stelle⁷⁾.

Bei den Umsetzungen von **2** mit Nucleophilen erhielten wir ausschließlich Addition in 1- bzw. der gleichberechtigten 5-Position zu 6-substituierten Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen-Komplexen **4** (Tab. 1), die als Racemate anfallen, deren Trennung in die beiden Enantiomeren **4 α** /**4 β** jedoch nicht versucht wurde⁹⁾, so daß im folgenden nur jeweils das Racemat **4** diskutiert wird.

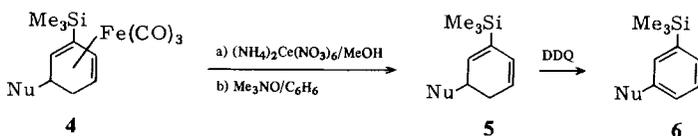
Tab. 1. 6-Substituierte Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen-Komplexe **4** aus **2** und Nucleophilen

Nucleophil	Tricarbonyl- [...-2-(trimethylsilyl)-1,3- cyclohexadien]eisen	Ausb. %	Schmp. °C [Sdp. °C/Torr]
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	4a <i>exo</i> -6- <i>n</i> -butyl-	92	[80/10 ⁻³]
$\text{Na}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2]$	4b <i>exo</i> -6-[bis(methoxycarbonyl)- methyl]-	91	61
NaCN	4c <i>exo</i> -6-cyan-	92	83
	4d <i>exo</i> -6-(2-oxocyclohexyl)-	82	Öl
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	4e <i>exo</i> -6-[di(acetyl)methyl]-	90	60–63
	4f <i>exo</i> -6-(4,4-dimethyl-2,6-dioxo- cyclohexyl)-	91	141 (Zers.)
	4g <i>exo</i> -6-[4-(dimethylamino)- phenyl]-	90	108
	4h <i>exo</i> -6-morpholino-	96	77
$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	4i <i>exo</i> -6-dimethoxyphosphoryl-	91	Öl

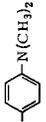
Grundsätzlich können alle denkbaren C-, O-, N-, P- und S-Nucleophile eingesetzt werden; dies unterstreicht die synthetische Bedeutung dieser Reaktion. Da die mit C-Nucleophilen entstehenden Verbindungen für weitere Umsetzungen – insbesondere zu den entsprechend substituierten Aromaten – besonders interessierten, haben wir bevorzugt diese Reaktionen untersucht und stets Ausbeuten um 90% erhalten.

6-Substituierte 2-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadiene **5** und 3-substituierte Trimethylphenylsilane **6**

Die oxidative Abspaltung der Tricarbonylisen-Gruppe aus Dien-Komplexen bereitet oft große Schwierigkeiten¹⁰⁾. Das Problem der selektiven Oxidation von 1,3-Cyclohexadien-Komplexen wie z. B. **4** besteht darin, mögliche Folgereaktionen der zuerst gebildeten 1,3-Cyclohexadiene **5** mit



Tab. 2. 2-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadiene 5 und (Trimethylsilyl)benzole 6 durch Oxidation der Komplexe 4 mit Ammoniumcer(IV)-nitrat (A) oder Tri-methylaminoxid (B) und anschließende Aromatisierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ)

Komplex	Nu	Methode	Produkte			Ausb. %
			-2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien 5 + 1-(trimethylsilyl)benzol 6	prozent. Zusammensetzung 5/6 ^{a)}	(Trimethylsilyl)benzole 6	
4a	$n-C_6H_5$	A	5a 6- <i>n</i> -Butyl-	52	6a 3- <i>n</i> -Butyl-1-(trimethylsilyl)-benzol	87
4b	$-CH(CO_2CH_3)_2$	A	5b 6-[Bis(methoxycarbonyl)methyl]-	82	6b 3-[Bis(methoxycarbonyl)methyl]-1-(trimethylsilyl)benzol	73
4c	-CN	A	5c 6-Cyan- + 6c 3-Cyan-	88	6c	88 ^{c)}
4d		A	5d 6-(2-Oxocyclohexyl)- + 6d 3-(2-Oxocyclohexyl)-	88	6d	81 ^{c)}
4g		B	5g 6-[4-(Dimethylamino)phenyl]- + 6g 3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-	92	6g	87 ^{c)}
4h		B	5h 6-Morpholino- + 6h 3-Morpholino-	84	6h	21 ^{c,d)}
4i		A	5i 6-Dimethoxyphosphoryl- + 6i 3-Dimethoxyphosphoryl-	87	6i ^{b)}	52 ^{c)}

a) Nach GC und ¹H-NMR. — b) Mit Chloramil anstelle DDQ. — c) Bezogen auf vorliegendes Dien 5. — d) Geringere Ausbeute infolge nicht untersuchter Nebenreaktionen.

den Oxidations- und Lösungsmitteln oder mit sich selbst zu verhindern. Unter der Vielzahl der beschriebenen Oxidationsmittel⁷⁾ erfüllten Ammoniumcer(IV)-nitrat^{3a,11)} und Trimethylaminoxid¹²⁾ diese Forderungen am besten.

Bei den Umsetzungen der basischen Komplexe **4g** und **h** wurde das basische Trimethylaminoxid verwendet, in allen anderen Fällen ergab Ammoniumcer(IV)-nitrat die besseren Ergebnisse. Im Fall der *n*-Butyl- und Bis(methoxycarbonyl)methyl-substituierten Komplexe **4a** und **b** entstehen die reinen Cyclohexadiene **5a** und **b**, während in allen anderen Fällen gleichzeitig die Aromatisierung zu **6** als Nebenreaktion erfolgt (Tab. 2).

Die Aromatisierung der gebildeten 1,3-Cyclohexadiene **5** zu den entsprechenden Aromaten **6** bereitete keine Schwierigkeiten und wurde mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ)¹³⁾ durchgeführt (Tab. 2).

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und durch ein *NATO research grant* (Nr. 1602) gefördert. Für präparative Mitarbeit danken wir den Herren cand.-chem. *J. Kühlwein* und *G. Götz*.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Geräte A60, T60 und EM360 der Firma Varian, WP80 und HX90 der Firma Bruker, δ -Werte, bezogen auf TMS als int. Standard in CDCl₃. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Registrierphotometer 221 und 700 E. – Präparative Mitteldrucksäulenchromatographie: Nach *Glatz*¹⁴⁾ Kieselgelsäule Typ C (25 × 2.4 cm) mit Kieselgel Merck (0.015–0.025 mm), 7800 theoretische Böden. – EI-Massenspektren: Massenspektrometer MAT 711 der Firma Varian (20 bzw. 70 eV).

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre mit sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

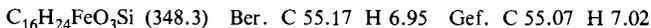
Tricarbonyl[3-(trimethylsilyl)cyclohexadienyl]eisen-tetrafluoroborat (**2**): Man läßt zu der Lösung von 19.81 g (60.0 mmol) Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in 150 ml Dichlormethan langsam die Lösung von 14.61 g (50.0 mmol) *Tricarbonyl*[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen (**1**)²⁾ in 20 ml Dichlormethan unter Rühren bei 0°C zutropfen, rührt 1 h bei Raumtemp. nach, gibt das Reaktionsgemisch zu 1 l Diethylether, saugt nach 10 min kräftigem Rühren ab, nimmt den gelben Niederschlag nach Trocknen i. Vak. in 20 ml Acetonitril auf, filtriert, gibt zu dem Filtrat 150 ml Diethylether, saugt ab und trocknet den Niederschlag i. Hochvak. über P₂O₅. Ausb. 17.5 g (93%) reines **2**, Schmp. 166°C (Zers.). – IR (CH₂Cl₂): 2115, 2060 cm⁻¹ (C≡O). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 5.67 (d, ³J = 7 Hz; 2H, 2-H, 4-H), 4.38 (t, ³J = 7 Hz; 2H, 1-H, 5-H), 2.93 (dt, ²J = 15 Hz, ³J = 7 Hz; 1H, 6-H_{endo}), 1.88 (d, ²J = 15 Hz; 1H, 6-H_{exo}), 0.52 (s; 9H, (CH₃)₃Si). – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 104.58 (C-2, C-4), 99.54 (C-3), 68.17 (C-1, C-5), 23.76 (C-6) und -1.41 ((CH₃)₃Si).

C₁₂H₁₅BF₄FeO₃Si (378.0) Ber. C 38.13 H 3.99 Gef. C 38.05 H 3.99

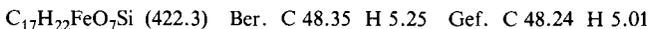
Umsetzungen von 2 mit Nucleophilen zu 6-substituierten Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen-Komplexen **4** (zu Tab. 1; ¹H-NMR s. Tab. 3).

4a: 1.90 g (5.0 mmol) fein pulverisiertes **2** werden in 10 ml Hexan bei -20°C unter kräftigem Rühren suspendiert. Hierzu läßt man bei -20°C langsam 0.32 g (5.2 mmol) *n*-Butyllithium (als 15proz. Lösung in Hexan) unter Rühren zutropfen, läßt auf Raumtemp. erwärmen, schüttelt mit Pentan/Wasser aus, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat und fraktioniert nach

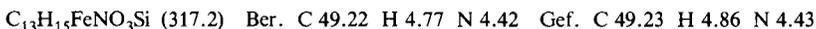
Einengen. Ausb. 1.60 g gelbes Öl. – IR (flüss. kap.): 2040, 1960 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{O}$). – MS: $m/e = 348$ (7%), 320 (66%), 292 (32%), 290 (60%), 262 (100%).



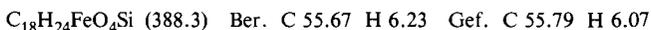
4b: 3.80 g (10.0 mmol) **2** werden mit 1.70 g (11.0 mmol) Natrium-malonsäure-dimethylester und 100 ml Tetrahydrofuran 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 100 ml Wasser und 500 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherphase wird nach Trocknen über Magnesiumsulfat eingengt und das zurückbleibende rote Öl mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert. Ausb. 3.85 g hellgelber Feststoff. – IR (CH_2Cl_2): 2040, 1965 ($\text{C}\equiv\text{O}$) und 1730 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{O}$). – MS: $m/e = 422$ (3%), 394 (2%), 366 (30%), 338 (100%).



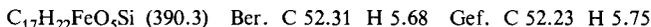
4c: Zu der Lösung von 2.45 g (50.0 mmol) Natriumcyanid in 15 ml zuvor im Stickstoffstrom ausgekochtem Wasser läßt man die Lösung von 3.8 g (10.0 mmol) **2** in 10 ml Acetonitril und 15 ml Wasser (vorbehandelt wie vorstehend) langsam bei Raumtemp. zutropfen, wobei das Produkt sofort als Feststoff oder Öl ausfällt. Nach 3 h wird mit Ether extrahiert, der Etherextrakt eingengt und der oxidationsempfindliche Rückstand sofort mit 120 ml Pentan aufgenommen, wobei gleichzeitig ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet wird. Nach Filtrieren und Einengen des Filtrats unter Durchleiten eines kräftigen Stickstoffstroms läßt man das Reaktionsgemisch bei beginnender Trübung im verschlossenen Gefäß bei -20°C stehen und saugt dann die ausgefallenen Kristalle ab. Ausb. 2.93 g gelbe Nadeln. – IR (CH_2Cl_2): 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2050, 1980 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{O}$). – MS: $m/e = 317$ (6%), 289 (17%), 261 (53%), 259 (11%), 331 (62%), 206 (100%).



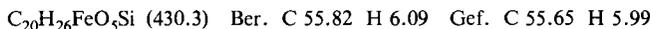
4d: Zu der Lösung von 3.80 g (10.0 mmol) **2** in 15 ml Acetonitril läßt man langsam 1.90 g (11.5 mmol) frisch destilliertes 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen bei Raumtemp. unter Rühren zutropfen, rührt 2 h bei Raumtemp. nach, gibt dann 20 ml Diisopropylether und 30 ml Wasser zu, erhitzt 30 min auf 80°C , läßt abkühlen, extrahiert mit 200 ml Petrolether, trocknet die organische Phase, engt sie ein und chromatographiert den Rückstand über eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan. Ausb. 3.17 g zäh-viskoses gelbes Öl. – IR (flüss. kap.): 2040, 1960 ($\text{C}\equiv\text{O}$) und 1705 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – MS: $m/e = 388$ (1%), 360 (3%), 332 (28%), 304 (62%), 302 (100%), 206 (84%).



4e: Zu der Lösung von 3.8 g (10.0 mmol) **2** in 50 ml Acetonitril läßt man bei Raumtemp. 1.0 g (10.0 mmol) Acetylaceton und 1.0 g (10.0 mmol) Triethylamin unter Rühren zutropfen, rührt 1 h bei Raumtemp. nach, gibt das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser und extrahiert erschöpfend mit Diethylether. Die vereinigten Etherextrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt, der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan chromatographiert. Nach Einengen erhält man ein zäh-viskoses Öl, aus dem nach Aufnehmen in Pentan bei -70°C gelbe Kristalle ausfallen. Ausb. 3.52 g. – IR (flüss. kap.): 2040, 1960 ($\text{C}\equiv\text{O}$) und 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – MS: $m/e = 390$ (2%), 362 (1%), 334 (10%), 306 (93%), 304 (8%) und 264 (100%).



4f: 0.76 g (2.0 mmol) **2**, 0.28 g (2.0 mmol) 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion und 30 ml Acetonitril werden 48 h unter Rühren auf 60°C erhitzt, nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird die dunkelrote Lösung in 15 ml Wasser gegeben, der ausfallende, hellgelbe Niederschlag abgesaugt und über P_2O_5 getrocknet. Die Mutterlauge wird eingengt, der Rückstand aus 30 ml Methanol umkristallisiert und ebenfalls über P_2O_5 getrocknet. Gesamtausb. 0.78 g. – IR (KBr): 2035, 1055 ($\text{C}\equiv\text{O}$) und 1700 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – MS: $m/e = 430$ (1%), 402 (5%), 374 (32%), 372 (2%) und 344 (100%).



4g: 3.80 g (10.0 mmol) **2**, 1.21 g (10.0 mmol) *N,N*-Dimethylanilin und 150 ml Acetonitril werden 20 h unter Rühren auf 60 °C erwärmt, nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 200 ml 0.1 M KOH und 200 ml Diethylether intensiv gerührt, anschließend wird die Etherphase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der gelbe Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und bei -20 °C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 3.69 g gelbliche Kristalle. – IR (CH₂Cl₂): 2040 und 1965 cm⁻¹ (C≡O). – MS: *m/e* = 411 (8%), 383 (18%), 355 (9%), 353 (36%) und 325 (100%).

C₂₀H₂₅FeNO₃Si (411.3) Ber. C 58.40 H 6.13 N 3.41 Gef. C 57.84 H 6.27 N 3.26

4h: Zu 7.56 g (20.0 mmol) **2** in 75 ml Acetonitril läßt man bei 0 °C 3.66 g (42.0 mmol) Morpholin in 75 ml Acetonitril zutropfen, rührt 10 min, extrahiert mit Wasser/Ether, trocknet den Etherauszug über Magnesiumsulfat, zieht den Ether wieder ab, nimmt den Rückstand in Pentan auf und kühlt auf -20 °C. Ausb. 7.27 g hellgelber Feststoff. – IR (CH₂Cl₂): 2040 und 1965 cm⁻¹ (C≡O). – MS: *m/e* = 377 (1%), 349 (28%), 321 (4%), 319 (30%) und 281 (100%).

C₁₆H₂₃FeNO₄Si (377.3) Ber. C 50.93 H 6.14 N 3.71 Gef. C 50.72 H 6.00 N 3.81

4i: Zu der Lösung von 3.80 g (10.0 mmol) **2** in 30 ml Methanol läßt man langsam unter Rühren bei Raumtemp. 2.48 g (20.0 mmol) Trimethylphosphit zutropfen, rührt noch 1 h bei Raumtemp., zieht das Methanol im Rotationsverdampfer ab und das überschüssige Trimethylphosphit bei 40 °C i. Hochvak. Das zurückbleibende hochviskose orangerote Öl wird mit Aceton über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Die isolierte gelbe Bande gibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein hochviskoses gelbes Öl, das i. Hochvak. bei 50 °C getrocknet oder bei 160 °C/10⁻³ Torr destilliert (Kugelrohr) wird. Ausb. 3.65 g. – IR (flüss. kap.): 2050, 1965 (C≡O) und 1250 cm⁻¹ (P=O). – MS: *m/e* = 400 (6%), 372 (8%), 344 (24%), 342 (2%), 316 (100%) und 314 (12%).

C₁₄H₂₁FeO₆PSi (400.2) Ber. C 42.01 H 5.29 Gef. C 42.08 H 5.30

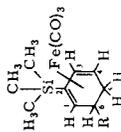
Oxidation der Komplexe 4 zu 6-substituierten 2-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadienen 5 bzw. Gemischen aus 5 und Aromaten 6

a) *Mit Ammoniumcer(IV)-nitrat (Methode A):* Man läßt zu der methanolischen Lösung von **4** bei Raumtemp. die methanolische Lösung von überschüssigem Ammoniumcer(IV)-nitrat zutropfen, rührt 2 h bei Raumtemp., engt die Lösung ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf, extrahiert die wäßrige Lösung erschöpfend mit Ether oder *n*-Hexan, schüttelt die vereinigten organischen Extrakte mit einer wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus und wäscht mit Wasser neutral. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen bleibt das Rohprodukt zurück, das nach der Destillation oder nach Mitteldrucksäulenchromatographie das reine Dien **5** oder ein Gemisch aus Dien **5** und Aromat **6** als farblose Flüssigkeit ergibt (Tab. 4; ¹H-NMR s. Tab. 5).

b) *Mit Trimethylaminoxid (Methode B):* **5g/6g:** 1.87 g (4.5 mmol) **4g**, 2.73 g (36.3 mmol) fein pulverisiertes, wasserfreies Trimethylaminoxid und 50 ml Toluol werden 5 h bei 80 °C gerührt und nach dem Abkühlen mit 100 ml Pentan und 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach wiederholter Extraktion der wäßrigen Phase mit Pentan werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die zurückbleibende rotorange ölige Flüssigkeit (1.15 g, ca. 85%) besteht aus **5g/6g** (nach GC und ¹H-NMR) (s. Tab. 2). Eine Trennung durch fraktionierende Kristallisation oder über Säulenchromatographie gelang nicht.

5h/6h: 6.81 g (18.0 mmol) **4h**, 10.57 g (140.7 mmol) Trimethylaminoxid und 200 ml Benzol werden 18 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird wie vorstehend beschrieben mit Pentan/Wasser ausgeschüttelt und aufgearbeitet. Ausb. 3.58 g Gemisch aus **5h/6h** (nach GC und ¹H-NMR) (s. Tab. 2). Die Reindarstellung von **5h** erfolgte säulenchromatographisch über Aluminiumoxid mit Petrolether/Essigester (3:1) (¹H-NMR s. Tab. 5).

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektroskopische Daten der 6-substituierten Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen-Komplexe **4** (δ-Werte, [] = Kopplungskonstanten in Hz)



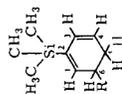
	R	Si(CH ₃) ₃	1-H	3-H	4-H	5-H (endo)	5-H (exo)	6-H (endo)	R
4a	<i>n</i> -C ₄ H ₉	0.21 s	3.18 m	5.14 dt [6; 1.4]	3.15 m	2.05 m	0.7–1.4 ^{a)}	2.05 m	0.7–1.4 m
4b	–CH(CO ₂ CH ₃) ₂	0.21 s	2.83 m	5.19 d [6]	2.83 m	2.24 m	1.32 d [15]	3.23 ddd [6; 3.6; 2.2]	3.74 s, 3.68 s (CH ₃ O); 2.83 m (6-CH)
4c	–CN	0.29 s	3.08 d [3]	5.31 d [7]	3.39 dt [7; 3]	2.35 ddd [15; 11; 3]	1.98 dt [15; 3]	2.95 dt [11; 3]	–
4d		0.20 s	3.03 m	5.14 d [6]	3.21 m	–	–	1.02–2.8 ^{a)}	–
4e	–CH(COCH ₃) ₂	0.23 s	2.98 m	5.18 d [6]	2.96 m	2.13 m	1.13 d [15]	3.24 ddd [6; 3.6; 2.2]	3.10 d [10] (6-CH); 2.16 s, 2.08 s (CH ₃ O)
4f		0.08 s	2.80 d [3]	5.45 d [6]	3.42 m	–	–	–	–
4g		0.13 s	3.0–3.5 ^{a)}	5.41 d [6]	3.0–3.5 ^{a)}	2.38 ddd [15; 11; 3]	1.62 d [16]	3.0–3.5 ^{a)}	6.98 d [9] (2', 6'-H); 6.67 d [9] (3', 5'-H); 2.93 s (N(CH ₃) ₂)
4h		0.25 s	2.8–3.2 ^{a)}	5.24 d [6]	2.8–3.2 ^{a)}	2.15 ddd [15; 11; 3]	1.44 d [15]	2.8–3.2 ^{a)}	3.64 t [4] (OCH ₂); 2.39 t [4] (NCH ₂)
4i		0.23 m	3.10 m	5.17 d [6]	3.36 m	–	–	1.5–2.7 ^{a)}	3.68 d [10.5]

a) Nicht zugeordnet.

Tab. 4. 2-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadiene **5** aus Tricarbonyl[2-(trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadien]eisen-Komplexen **4** mit Ammoniumcer(IV)-nitrat in Methanol

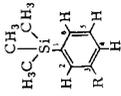
eingesetzter Komplex 4	g (mmol)	MeOH ml	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ g (mmol)	Ausb. g	Produkt nach	Summenformel (Molmasse) [ber. auf 5]	Analyse C H N
4a	3.39 (9.7)	90 + 60	16.1 (29.4)	1.06	Destillation bei 107°C/10 Torr	C ₁₃ H ₂₄ Si (208.4)	Ber. 74.91 11.61 Gef. 74.66 11.73
4b	1.46 (3.5)	30 + 40	5.69 (10.4)	0.81	MSC ^{b)} mit Dichlor-methan	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ Si (282.4)	Ber. 59.54 7.85 Gef. 59.73 7.86
4c	2.93 (9.2)	30 + 100	15.13 (27.6)	1.43	Kugelrohrdestillation bei 60°C/0.1 Torr	C ₁₀ H ₁₅ NSi (177.3)	Ber. 67.73 8.53 7.90 Gef. 67.92 8.73 8.03
4d	2.74 (7.1)	50 + 100	11.58 (21.1)	1.55	MSC ^{b)} mit Petrolether/Essigester (7:1) → 300 mg (17%) 5d + 115 mg (7%) 6d	C ₁₃ H ₂₃ O ₃ Si (247.4)	Ber. 72.81 9.34 Gef. 70.49 9.82
4i	1.50 (3.8)	30 + 40	6.16 (11.2)	0.85 roh	MSC ^{b)} mit Dichlor-methan/Aceton (4:1) → 510 mg (52%) 5i + 340 mg (35%) 6i	C ₁₁ H ₂₁ O ₃ PSi (260.3)	Ber. 50.74 8.13 Gef. 50.77 8.26

a) Gaschromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. – b) Mitteldrucksäulenchromatographie.

Tab. 5. Spektroskopische Daten der 6-substituierten 2-(Trimethylsilyl)-1,3-cyclohexadiene **5** (δ -Werte)

R	Si(CH ₃) ₃	1-H, 3-H, 4-H	¹ H-NMR ^{a)}	R	Si-C	IR	Sonstige	MS m/e
			5-H	6-H				EI(M ⁺)
5a n-C ₄ H ₉	0.07 s (9H)	5.85 m (3H)	2.03 m (3H)	0.65 - 1.65 m (9H)	840 1250	840 1250		208
5b -CH(CO ₂ CH ₃) ₂	0.07 s (9H)	5.85 m (3H)	2.13 m (2H)	2.95 dtd [10.5; 9.2; 4.4]	840 1250	840 1250	1745 (C=O)	282
5c -CN	0.12 s (9H)	5.98 m (3H)	2.43 m (2H)	3.33 ddd [9.3; 9.0; 3.6]	840 1250	840 1250	2240 (C≡N)	177 ^{b)}
5d	0.19 s (9H)	5.94 m (3H)	3.28 - 1.08 m (12H)		840 1250	840 1250	1708 (C=O)	248
5g	0.09 s (9H)	6.15 - 5.65 m (3H)	2.30 m (2H)	3.43 m	840 1250	840 1250	7.13 d (2H, 2',6'-H) [8]; 6.68 d (2H, 3',5'-H) [8]; 2.90 s (6H, N(CH ₃) ₂)	272
5h	0.10 s (9H)	5.90 m (3H)	2.36 - 2.19 m (2H)	3.31 td [9.5; 3.7]	845 1245	845 1245	3.71 t (4H, CH ₂ OCH ₃) [4.6]; 2.58 t (2H, N-CH) [4.6]; 2.54 t (2H, N-CH) [4.6]	237
5i	0.05 s (9H)	5.85 m (3H)	3.1 - 2.0 m (3H)	3.70 d (6H, P(OCH ₃) ₂) [10.4]	840	840	1240 - 1250 (C-Si; P=O)	260

a) [] = Kopplungskonstanten in Hz. - b) GC/MS (Cl/Methan, MH⁺ = 178).



Tab. 6. Spektroskopische Daten der Aromaten **6** (δ -Werte)

R	Si(CH ₃) ₃	¹ H-NMR 2-H, 4-H, 5-H, 6-H	R	Si-C	IR	Sonstige	MS m/e EI (M ⁺)
6a $n\text{-C}_4\text{H}_9$	0.27 s (9H)	— 7.30 m (4H) —	0.7–1.9 m (7H, C ₃ H ₇); 2.65 t (2H, CH ₂)	835 1255	—	—	206 ^a
6b $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	0.28 s (9H)	— 7.43 m (4H) —	4.67 s (1H, CH); 3.79 s (6H, 2 OCH ₃)	840 1250	1735 (C=O)	1735 (C=O)	280
6c $-\text{CN}$	0.28 s (9H)	— 7.53 m (4H) —	—	840 1250	2955 (C≡N)	2955 (C≡N)	176
6d	0.25 s (9H)	— 7.27 m (4H) —	3.59 m (1H, 1-H); 2.14 m (8H, 3',4',5',6'-H)	835 1245	1708 (C=O)	1708 (C=O)	246
6g	0.38 s (9H)	7.3–7.8 m (6H, 2',6'-H, 2,4,5,6-H)	6.84 d (2H, 3',5'-H); 3.05 s (6H, N(CH ₃) ₂)	840 1245	—	—	270 ^a
6h	0.30 s (9H)	— 7.14 m (4H) —	3.88 m (4H, CH ₂ OCH ₂); 3.17 m (4H, CH ₂ NCH ₂)	840 1245	—	—	235
6i	0.33 s (9H)	— 7.3–8.2 m (4H) —	3.78 d (6H, P(OCH ₃) ₂) [10.7]	840 1245	1240–1250 (C-Si; P=O)	1240–1250 (C-Si; P=O)	258

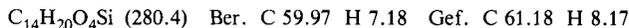
^a) GC/MS (Cl/Methan, MH⁺). [] = Kopplungskonstante in Hz.

Oxidation der Diene 5 zu den Aromaten 6

6a: 106.0 mg (0.50 mmol) **5a** und 116.0 mg (0.50 mmol) DDQ werden in 30 ml absol. Benzol 2 h unter Rühren auf 80°C erhitzt und dann mit überschüssigem Petrolether versetzt. Nach Filtrieren des Gemisches wird eingeeengt, das zurückbleibende rotorange Öl über eine Kieselgelsäule mit Petrolether chromatographiert und im Kugelrohr bei 107°C/10 Torr destilliert. Ausb. 92 mg farblose Flüssigkeit.

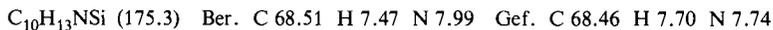


6b: Aus 194.0 mg (0.69 mmol) **5b** und 156.0 mg (0.70 mmol) DDQ in 30 ml absol. Benzol und 2 h Rühren wie vorstehend. Das nach Einengen zurückbleibende gelbliche, teils kristalline Produkt wird im Kugelrohr bei 160°C/10⁻¹ Torr destilliert. Ausb. 142 mg farblose Flüssigkeit.

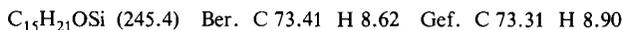


Bessere Analysenwerte konnten nicht erhalten werden, nach den spektroskopischen Daten (Tab. 6) liegt die Verbindung **6b** eindeutig vor.

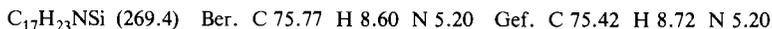
6c: 1.28 g (7.2 mmol) Gemisch **5c/6c** (90:10) und 2.46 g (11.5 mmol) DDQ werden in 200 ml absol. Benzol 48 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Pentan/Wasser ausgeschüttelt, die Pentanphase über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Ausb. 1.12 g farblose Flüssigkeit, Sdp. 60°C/91 Torr.



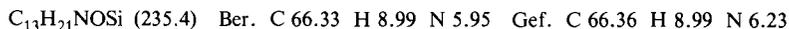
6d: 292.3 mg (1.18 mmol) **5d** und 267.0 mg (1.25 mmol) DDQ werden in 30 ml absol. Benzol 3 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit überschüssigem Petrolether versetzt, filtriert und eingeeengt. Der zähe bräunliche Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit Petrolether/Essigester (6:1) chromatographiert. Ausb. 235.0 mg (81%) zähes gelbbraunes Öl, das nach ¹H-NMR nur geringe Mengen an Verunreinigungen enthält. Analysenreines Produkt erhält man durch Mitteldrucksäulenchromatographie nur unter großem Substanzverlust.



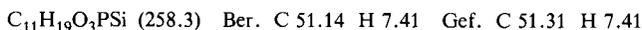
6g: 810 mg (2.99 mmol) Gemisch **5g/6g** (72:28) und 0.68 g (3.2 mmol) DDQ werden in 35 ml Diethylether 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand erschöpfend mit Pentan/Wasser ausgeschüttelt, die vereinigten Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der rote ölige Rückstand wird mit Methanol aufgenommen und bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.73 g farblose Kristalle, Schmp. 80–81°C.



6h: 3.58 g (15.0 mmol) Gemisch **5h/6h** (2:1) in 15 ml Ether werden mit 3.4 g (15.9 mmol) DDQ in 115 ml Ether 70 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeiten wie vorstehend wird der nach Einengen erhaltene Rückstand (rote Flüssigkeit) im Kugelrohr destilliert. Ausb. 0.5 g, Sdp. 120°C/10⁻² Torr.



6i: 2.13 g (8.2 mmol) Gemisch **5i/6i** (80:20) werden mit 2.46 g (10.0 mmol) Chloranil in 50 ml absol. Benzol 4 d bei 80°C gerührt. Nach Einengen wird mit Petrolether aufgenommen, abfiltriert und wieder eingeeengt. Der Rückstand (dunkelrotes Öl mit Kristallen) wird bei 55°C/10⁻² Torr destilliert und anschließend durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit Petrolether/Essigester als Laufmittel gereinigt. Ausb. 1.32 g.



- 1) *M. Keil*, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1980.
- 2) *M. Keil* und *F. Effenberger*, Chem. Ber. **115**, 1103 (1982), vorstehend.
- 3) ^{3a)} *A. J. Birch*, *K. B. Chamberlain*, *M. A. Haas* und *D. J. Thompson*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 1882. – ^{3b)} *A. J. Birch* und *D. H. Williamson*, ebenda **1973**, 1892. – ^{3c)} *R. E. Ireland*, *G. G. Brown jr.*, *R. H. Stanford jr.* und *T. C. McKenzie*, J. Org. Chem. **39**, 51 (1974).
- 4) *E. W. Colvin*, Chem. Soc. Rev. **7**, 15 (1978).
- 5) *R. Hoffmann* und *P. Hofmann*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 598 (1976).
- 6) *A. J. Birch*, *P. W. Westermann* und *A. J. Pearson*, Aust. J. Chem. **1976**, 1671.
- 7) ^{7a)} *R. B. King*, in The Organic Chemistry of Iron (*E. A. Koerner von Gustorf*, *F.-W. Grevels* und *I. Fischler*), Vol. 1, S. 556–573, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978. – ^{7b)} *A. J. Birch*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **333**, 107 (1980). – ^{7c)} *A. J. Pearson*, Acc. Chem. Res. **13**, 463 (1980).
- 8) *M. A. Hashmi*, *J. D. Munro*, *P. L. Pauson* und *J. M. Williamson*, J. Chem. Soc. A **1967**, 240.
- 9) ^{9a)} Lit. ^{7a)}, S. 324–325. – ^{9b)} *A. J. Birch* und *B. M. R. Bandara*, Tetrahedron Lett. **1980**, 2981.
- 10) *A. J. Birch*, in Further Perspectives in Organic Chemistry, CIBA Foundation Symposium 53, S. 194–202, Elsevier-Excerpta, Medica North Holland, Amsterdam, Oxford, New York 1978.
- 11) *G. F. Emerson*, *L. Watts* und *R. Pettit*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 131 (1965).
- 12) *Y. Shvo* und *E. Hazum*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 336.
- 13) *H. O. House*, Modern Synthetic Reactions, 2. Ed., S. 34–44, W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California 1972.
- 14) *B. Glatz*, Dissertation, Univ. Stuttgart 1976.

[264/81]