

## Notizen

Diels-Alder-Reaktionen von 2,3-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1,3-butadien mit HeterodienophilenWalter Ried\* und Uwe Reiher<sup>1)</sup>

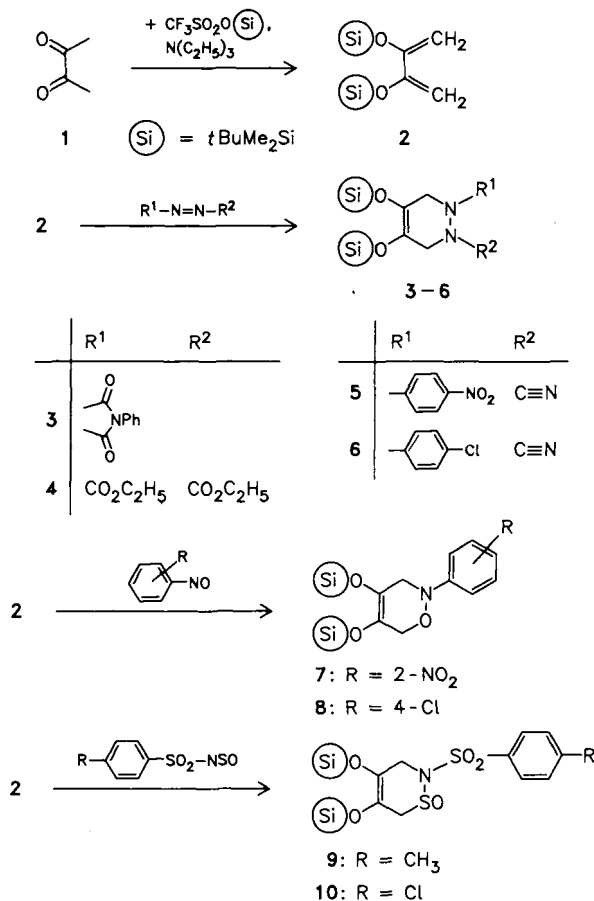
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70

Eingegangen am 5. August 1987

Diels-Alder Reactions of 2,3-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1,3-butadiene with Heterodienophiles

Double silylation of biacetyl (1) yields 2,3-bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1,3-butadiene (2). This diene reacts with various heterodienophiles to give the adducts 3–10.

Die zweifache Silylierung von Biacetyl (1) mit *tert*-Butyldimethylsilyl-trifluormethansulfonat<sup>2)</sup> und Triethylamin führt zur Bildung von 2,3-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1,3-butadien (2). Azo- und Nitrosoverbindungen sowie *N*-Sulfinylsulfonamide<sup>3)</sup> reagieren mit 2 zu den Addukten 3–10. Diese sind bei Raumtemperatur an der Luft stabil. Die Hydrolyse von 3–10, sowohl mit Flußsäure an Acetonitril<sup>4)</sup> als auch mit *N*-Bromsuccinimid in Dimethylsulfoxyd<sup>5)</sup>, führte zu nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten.



Wir danken der *Hoechst Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden und dem *Verband der Chemischen Industrie e. V.* für die Gewährung eines Stipendiums.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert. – IR-Spektren (NaCl-Platten für 2, 4 und 7; KBr für alle übrigen Verbindungen): Perkin-Elmer 398. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (270 MHz, interner Standard TMS für 2, 5, 9 und 10, CHCl<sub>3</sub> für 3, 4 und 6–8): Bruker WH 270. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. – Die Darstellung des Diens 2 wird unter Argon durchgeführt.

2,3-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1,3-butadien (2): Zu der Lösung von 3.01 g (35.0 mmol) Biacetyl (1) in 11.8 ml (84.6 mmol) Triethylamin und 80 ml absol. Benzol wird bei Raumtemp. 19.0 g (71.8 mmol) *tert*-Butyldimethylsilyl-trifluormethansulfonat in 10 ml absol. Benzol getropft und 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die benzolische Schicht wird abgetrennt, das Benzol abdestilliert und der Rückstand fraktionierend destilliert: 8.3 g (75%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 89°C/0.05 Torr. – IR: 2955 cm<sup>-1</sup>, 2930, 2850 (CH); 1590 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.21 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.98 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.32 und 4.85 (2s, Vinyl-H).

6,7-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-5,8-dihydro-1*H*-[1,2,4]triazolo[1,2-*a*]pyridazin-1,3(2*H*)-dion (3): Die Lösung von 0.27 g (1.54 mmol) 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion in 20 ml absol. Chloroform wird bei –20°C mit 0.50 g (1.58 mmol) 2 in 10 ml absol. Chloroform versetzt. Danach wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt [Fließmittel Ether/Petrolether (40–80°C), 1:10]. Das Eluat wird eingengt und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.68 g (90%), farblose Blättchen vom Schmp. 92°C. – IR: 2920 cm<sup>-1</sup>, 2850 (CH); 1770, 1715 (CO); 1715, 1590 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.19 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.95 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.06 (s, CH<sub>2</sub>), 7.34–7.52 (m, arom. H).

C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (489.8) Ber. C 58.85 H 8.02 N 8.58  
Gef. C 59.09 H 8.16 N 8.68

Darstellung der Diels-Alder-Addukte 4–8: Zu der Lösung von 1.59 mmol Azo- bzw. Nitrosoverbindung in 30 ml absol. Chloroform werden bei Raumtemp. 0.52 g (1.65 mmol) 2 in 10 ml absol. Chloroform getropft. Man erhitzt 24 h unter Rückfluß, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel [Fließmittel Ether/Petrolether (40–80°C), 1:5]. Nach dem Einengen des Eluats wird das Produkt in reiner Form erhalten.

4,5-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-pyridazindicarbonsäure-diethylester (4): Ausb. 0.55 g (71%), farbloses Öl. – IR: 2945 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2850 (CH); 1715 (CO); 1715 (C=C). –

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.15$  und  $0.18$  [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ],  $0.92$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $1.23-1.32$  (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $3.60-4.25$  (m,  $\text{CH}_2$ ).

*4,5-Bis(tert-butyl dimethylsilyloxy)-1,2,3,6-tetrahydro-2-(4-nitrophenyl)-1-pyridazincarbonitril (5)*: Ausb.  $0.53$  g (68%), hellgelbe Blättchen vom Schmp.  $185^\circ\text{C}$ . — IR:  $2950$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $2920$ ,  $2850$  (CH);  $2210$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ );  $1705$ ,  $1595$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.13$  und  $0.24$  [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ],  $0.92$  und  $0.98$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $3.85$  und  $4.03$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $7.04-7.09$  (m, arom. H),  $8.20-8.25$  (m, arom. H o zu  $\text{NO}_2$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_2$  (490.8) Ber. C 56.29 H 7.80 N 11.41  
Gef. C 56.06 H 7.86 N 11.39

*4,5-Bis(tert-butyl dimethylsilyloxy)-2-(4-chlorphenyl)-1,2,3,6-tetrahydro-1-pyridazincarbonitril (6)*: Ausb.  $0.14$  g (19%), hellgelb, mikrokristallin, Schmp.  $85^\circ\text{C}$ . — IR:  $2920$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $2850$  (CH);  $2210$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ );  $1695$ ,  $1595$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.12$  und  $0.22$  [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ],  $0.91$  und  $0.97$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $3.79$  und  $3.87$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $6.93-6.96$  (m, arom. H),  $7.25-7.30$  (m, arom. H o zu Cl).

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{Si}_2$  (480.2) Ber. C 57.53 H 7.97 N 8.75  
Gef. C 57.54 H 8.11 N 8.81

*4,5-Bis(tert-butyl dimethylsilyloxy)-3,6-dihydro-2-(2-nitrophenyl)-2H-1,2-oxazin (7)*: Ausb.  $0.73$  g (98%), gelbes Öl. — IR:  $2945$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $2915$ ,  $2850$  (CH);  $1710$ ,  $1605$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.16$  und  $0.19$  [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ],  $0.87$  und  $0.96$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $3.78$  und  $4.22$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $7.05-7.18$  (m, arom. H),  $7.45-7.95$  (m, arom. H o zu  $\text{NO}_2$ ).

*4,5-Bis(tert-butyl dimethylsilyloxy)-2-(4-chlorphenyl)-3,6-dihydro-2H-1,2-oxazin (8)*: Ausb.  $0.27$  g (37%), farblos, mikrokristallin, Schmp.  $49^\circ\text{C}$ . — IR:  $2950$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $2920$ ,  $2850$  (CH);  $1705$ ,  $1595$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.15$  und  $0.18$  [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ],  $0.93$  und  $0.95$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $3.72$  und  $4.29$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $6.98-7.02$  (m, arom. H),  $7.22-7.26$  (m, arom. H o zu Cl).

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{ClNO}_3\text{Si}_2$  (456.2) Ber. C 57.92 H 8.39 N 3.07  
Gef. C 58.12 H 8.46 N 3.26

*2-(Arylsulfonyl)-4,5-bis(tert-butyl dimethylsilyloxy)-3,6-dihydro-2H-1,2-thiazin-1-oxid 9 und 10*: Die Lösung von  $2.99$  mmol *N*-Sulfonylsulfonamid in  $30$  ml absol. Benzol wird bei Raumtemp. mit  $1.00$  g ( $3.18$  mmol) **2** in  $5$  ml absol. Benzol versetzt und  $1$  h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der

Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt [Fließmittel Ether/Petrolether ( $40-80^\circ\text{C}$ ),  $1:5$ ]. Das Eluat wird eingengt und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert.

*4,5-Bis(tert-butyl dimethylsilyloxy)-3,6-dihydro-2-(4-methylphenylsulfonyl)-2H-1,2-thiazin-1-oxid (9)*: Ausb.  $0.25$  g (16%), farblose Blättchen vom Schmp.  $101^\circ\text{C}$ . — IR:  $2955$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $2920$ ,  $2850$  (CH);  $1700$ ,  $1590$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.04$ ,  $0.11$ ,  $0.13$  und  $0.14$  [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ],  $0.87$  und  $0.90$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $2.44$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $3.24-4.05$  (4d,  $\text{CH}_2$ ),  $7.34-7.81$  (m, arom. H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{41}\text{NO}_5\text{S}_2\text{Si}_2$  (531.9) Ber. C 51.94 H 7.77 N 2.63  
Gef. C 51.69 H 7.78 N 2.64

*4,5-Bis(tert-butyl dimethylsilyloxy)-2-(4-chlorphenylsulfonyl)-3,6-dihydro-2H-1,2-thiazin-1-oxid (10)*: Ausb.  $0.92$  g (56%), farblos, mikrokristallin, Schmp.  $119^\circ\text{C}$ . — IR:  $2950$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $2920$ ,  $2850$  (CH);  $1695$ ,  $1580$  ( $\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.05$ ,  $0.12$ ,  $0.14$  und  $0.15$  [s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ],  $0.88$  und  $0.91$  [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ],  $3.27-4.06$  (4d,  $\text{CH}_2$ ),  $7.53-7.88$  (m, arom. H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{ClNO}_5\text{S}_2\text{Si}_2$  (552.3) Ber. C 47.84 H 6.93 N 2.53  
Gef. C 47.73 H 6.86 N 2.61

#### CAS-Registry-Nummern

1: 431-03-8 / 2: 110719-34-1 / 3: 110719-35-2 / 4: 110719-36-3 / 5: 110719-37-4 / 6: 110719-38-5 / 7: 110719-39-6 / 8: 110719-40-9 / 9: 110719-41-0 / 10: 110719-42-1 /  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CN}=\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ : 1972-28-7 /  $\text{O}_2\text{N}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NCN}$ : 829-78-7 /  $\text{Cl}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NCN}$ : 33554-72-2 /  $\text{O}_2\text{N}-o-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$ : 612-29-3 /  $\text{Cl}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}$ : 932-98-9 /  $\text{Me}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NSO}$ : 4104-47-6 /  $\text{Cl}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NSO}$ : 52867-26-2 / 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion: 15988-11-1

<sup>1)</sup> U. Reiher, Teil der geplanten *Dissertation*, Univ. Frankfurt/Main, 1987.

<sup>2)</sup> H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Her-gott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, Th. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1.

<sup>3)</sup> G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla, A. Trede, *Angew. Chem.* **74** (1962) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 89.

<sup>4)</sup> R. F. Newton, D. P. Reynolds, M. A. W. Finch, D. R. Kelly, S. M. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3981.

<sup>5)</sup> R. J. Batten, A. J. Dixon, R. J. K. Taylor, *Synthesis* **1980**, 234.