

Antiaromatische Verbindungen, 22¹⁾

Abfangreaktionen eines „in situ“ erzeugten Silens mit cyclischen 1,3-Dienen

Hans Richter, Stefan Arenz, Gisbert Michels, Jürgen Schneider, Oliver Wagner und Manfred Regitz*

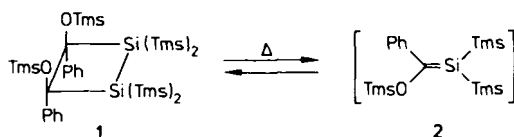
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 8. Februar 1988

Antiaromatic Compounds, 22¹⁾. — Trapping Reactions of an „in situ“ Generated Silene with Cyclic 1,3-Dienes

The silene **2** — generated by thermolysis of the dimer **1** — is trapped with the azete **3** with formation of the pyrrole **6**, the structure of which is based on an X-ray analysis. In contrast, 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene (**9**) and 1,3-cyclohexadiene (**10**) add the same silene in a normal Diels-Alder reaction leading to the bicyclic sila compounds **11** and **12**, respectively.

Silene — Verbindungen mit Si/C-Doppelbindung — haben großes Interesse in der Synthesechemie gefunden. Kinetisch stabilisierte Silene sind isoliert worden, doch sind die meisten Vertreter dieses Molekültyps nur kurzlebig²⁾. Als Abfangreagenz schien uns Tri-*tert*-butylazet (**3**)³⁾ sehr geeignet zu sein, dessen enormes Cycloadditionspotential wir kürzlich aufgezeigt haben⁴⁾.



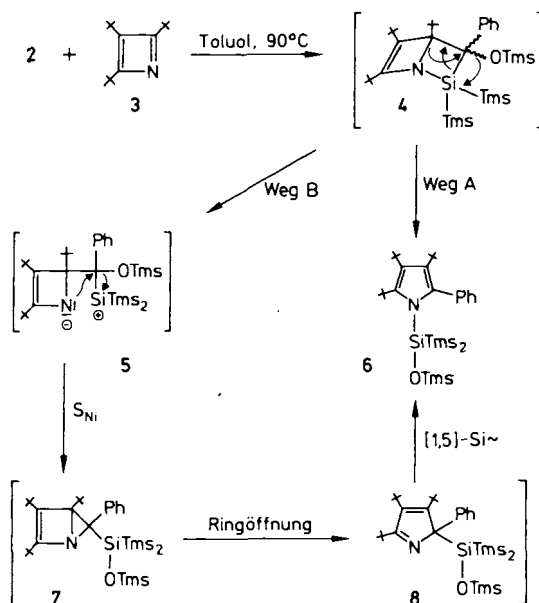
Für unser Vorhaben wurde das Silen **2** ausgewählt. Es ist monomer nicht stabil, kann aber aus dem gut zugänglichen Dimer **1** durch Erwärmen als Gleichgewichtspartner erzeugt werden⁴⁾.

Silylpyrrol **6**

Bringt man das 1,2-Disilacyclobutan **1** in Toluol bei 90°C mit dem Antiaromaten **3** zur Reaktion, so erhält man ein farbloses 1:1-Addukt des Monomers **2**. Hierauf deutet schon das ¹H-NMR-Spektrum hin, in dem man neben drei nicht identischen *t*-Bu-Signalen noch zwei Absorptionen für Tms-Gruppen findet, die 18 bzw. 9 Wasserstoffen entsprechen. Zugleich schließt dies aber auch die naheliegende Bildung eines bicyclischen Reaktionsproduktes gemäß **4** aus, für das man drei magnetisch verschiedene Silylreste erwartet. Zum gleichen Schluß führt das ¹³C-NMR-Spektrum des Adduktes, wenn man die Resonanzen der zuvor erwähnten Reste betrachtet oder die Tatsache wertet, daß im Bereich sp²-hybridisierter Kohlenstoffe neben Phenyl-C noch vier weitere Signale (δ = 136.4–149.2) auftreten (s. exp. Teil). Mit der Pyrrolstruktur **6** dagegen lassen sich alle spektroskopischen Befunde in Einklang bringen; sie ist zudem durch Kristallstrukturanalyse (s. später) abgesichert.

Versucht man eine mechanistische Deutung dieser ungewöhnlichen Reaktion, so führt kein Weg am einleitenden Cycloadditionsschritt der Reaktanden (**2** + **3** → **4**) vorbei. Den weiteren Verlauf kann man sich so vorstellen, daß der Siloxy-Sauerstoff das ringständige Silicium angreift, was das in Formel **4** durch Pfeile angezeigte Geschehen zur Folge hat (→ **6**, Weg A). Man kann aber auch

— durchaus plausibel — eine mehrstufige Umwandlung von **4** in **6** annehmen. Aus der Heterolyse der N/Si-Bindung geht zunächst das Betain **5** hervor; innere nucleophile Substitution verbunden mit der TmsO-Verschiebung endet mit der Bildung des Azabicyclus **7**. Elektrocyclische Ringöffnung (**7** → **8**) und sigmatrope [1,5]-Silylverschiebung (**8** → **6**) schließen dann die Reaktionsfolge ab (Weg B).

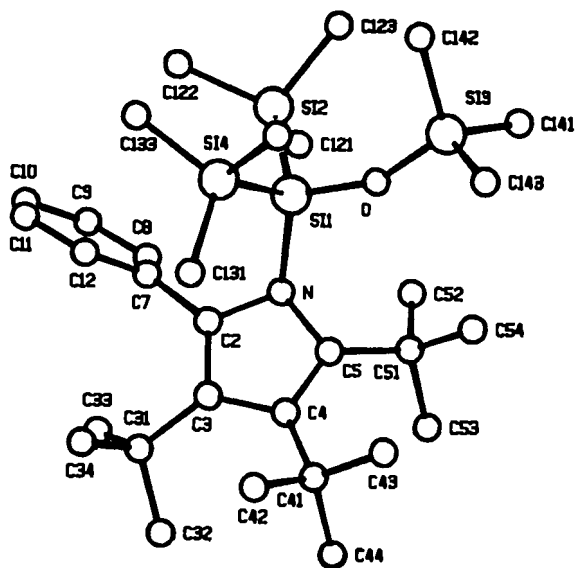


Für 1,2-Oxasiletane (aus **2** und Ketonen zugänglich) kennt man vergleichbare, mit TmsO-Wanderung verbundene Umlagerungen. Auch dort ist man sich noch nicht darüber im klaren, ob eine Synchronreaktion⁵⁾ oder ein Mehrstufenprozeß⁶⁾ hierfür verantwortlich ist.

Kristallstruktur von **6**

Die Konstitution des Pyrrols **6** ist durch Kristallstrukturanalyse abgesichert (Abb. 1). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel stehen in Tab. 1.

Betrachtet man die Bindungslängen im Pyrrolskelett, so findet man Bindungsalternanz zwischen den Doppelbindungen C2–C3 (1.382 Å) bzw. C4–C5 (1.390 Å) und den Einfachbindungen N–C2 (1.398 Å), C3–C4 (1.459) und N–C5 (1.417 Å); sie ist aufgrund der Aromatizität viel weniger ausgeprägt als die sterisch vergleichbar aufwendig substituierte Cyclopentadiene⁸⁾. Es überrascht nicht, daß das Fünfringsystem von **6** nicht mehr planar ist. So weist der Heterocyclus eine Faltung von 10.4° entlang der N–C3-Verbindungsline auf⁹⁾. Verständlicherweise ist auch die erwartete Coplanarität von Pyrrolring und Phenylsubstituent aufgehoben. Eine Verdrillung von 66° (relativ zu der als planar an-

Abb. 1. Molekül-Plot von **6**⁷⁾

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]

Bindungslängen					
Si1-Si2	2.395(1)	N-C2	1.398(3)	C3-C31	1.554(4)
Si1-Si4	2.401(1)	N-C5	1.417(3)	C4-C5	1.390(4)
Si1-O	1.639(2)	C2-C3	1.382(3)	C4-C41	1.559(3)
Si1-N	1.830(2)	C2-C7	1.483(3)	C5-C51	1.557(4)
Si3-O	1.636(2)	C3-C4	1.459(4)		
Bindungswinkel					
Si2-Si1-Si4	118.62(4)	Si1-N-C5	124.6(2)	C4-C3-C31	131.2(2)
Si2-Si1-O	105.38(7)	C2-N-C5	107.0(2)	C3-C4-C5	107.9(2)
Si2-Si1-N	112.69(7)	N-C2-C3	110.7(2)	C3-C4-C41	127.2(2)
Si4-Si1-O	102.63(7)	N-C2-C7	118.5(2)	C5-C4-C41	123.5(2)
Si4-Si1-N	107.50(7)	C3-C2-C7	130.4(2)	N-C5-C4	107.9(2)
O-Si1-N	109.26(9)	C2-C3-C4	105.5(2)	N-C5-C51	117.0(2)
Si1-O-Si3	156.3(1)	C2-C3-C31	122.5(2)	C4-C5-C51	130.0(2)
Si1-N-C2	116.8(2)				

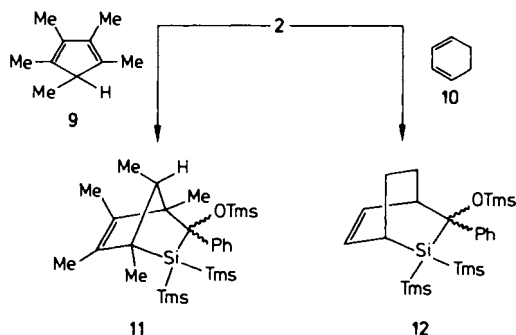
gesehenen Pyrroleinheit) wird auf sterische Wechselwirkung zwischen den Phenylwasserstoffen und denen der voluminösen Nachbarsubstituenten zurückgeführt. Erwähnenswert scheint uns noch die mit 1.830 Å ausgesprochen lange Si1-N-Einfachbindung zu sein, wofür es nur wenige Beispiele gibt¹⁰⁾. Als normal gelten Werte von 1.70–1.76 Å, ein Bereich, in dem sich auch der entsprechende Abstand in 1-Silylpyrrol (1.736 Å) einordnen läßt¹¹⁾.

Bicyclische Addukte **11** und **12**

Die ungewöhnliche Produktbildung bei der Umsetzung von **2** mit **3** veranlaßte uns, auch normale cyclische 1,3-Diene wie **9** und **10** mit dem Silen umzusetzen. In beiden Fällen werden stabile Silabicyclen (**11**, **12**) erhalten, bei denen die Konfiguration am ursprünglichen Silen-Kohlenstoff offen bleiben muß. Auch die Konfiguration an C-7 des Pentamethylcyclopentadien-Adduktes **11** ist im strengen Sinne nicht bewiesen. Doch sprechen allgemeine sterische Gründe für die *syn*-Anordnung der Methylgruppe.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren weisen beide Verbindungen als Diels-Alder-Addukte aus (s. exp. Teil). Konstitutionsisomere aus

durchaus denkbaren *en*-Reaktionen, zu denen Silene befähigt sind¹²⁾, lassen die NMR-Daten nicht zu. Kürzlich wurden unabhängig von uns Diels-Alder-Reaktionen anderer Silene (**2**, *t*-Bu und 1-Ad anstatt Ph) mit **9** (H statt Me) und **10** beschrieben¹³⁾.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Frau M. Alester danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 710 B. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390 [Dichlormethan (δ = 5.28 relativ zu TMS) für **11** und **12**, Toluol (δ = 2.21 relativ zu TMS) für **6** als interne Standards]. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 [CDCl₃ (δ = 77.3 relativ zu TMS)]. — Alle Umsetzungen werden in ausgeheizten Apparaturen unter Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel werden über Natrium/Kalium-Legierung getrocknet und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

1-[Bis(trimethylsilyl)(trimethylsiloxy)silyl]-2,3,4-tri-tert-butyl-5-phenylpyrrol (6): Die Suspension von 1.05 g (1.5 mmol) **1**⁴⁾ und 0.66 g (3.0 mmol) **3**³⁾ in 10 ml Toluol wird 3 d bei 90°C gerührt, wobei sich die anfangs braune Lösung entfärbt. Eindampfen bei 20°C/5 · 10⁻³ mbar, Aufnehmen des verbleibenden blaßgelben Öls in 3 ml Pentan und Kühlen bei -25°C liefert 0.40 g (23%) farblose, analysenreine Kristalle vom Schmp. 216°C. — IR (KBr): 2960 cm⁻¹, 1600, 1360, 1260, 1115, 1010, 840. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.22 (s, 18H, Tms), 0.06 (s, 9H, OTms), 0.86, 1.31, 1.39 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 6.9–7.5 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.8 [Si(CH₃)₃], 4.9 [OSi(CH₃)₃], 34.4, 34.9, 39.1 [C(CH₃)₃], 35.5, 36.0, 36.8 [C(CH₃)₃], 128.1–128.5 (Phenyl-C), 136.4 (C-4), 138.9 (C-3), 143.6 (C-5), 149.2 (C-2).

C₃₁H₅₉NOSi₄ (574.2) Ber. C 64.85 H 10.36 N 2.44
Gef. C 64.6 H 10.30 N 2.2

1,4,5,6-syn-7-Pentamethyl-3-phenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-3-(trimethylsiloxy)-2-silabicyclo[2.2.1]hept-5-en (11): Die Suspension von 0.77 g (1.1 mmol) **1**⁴⁾ und 0.66 g (4.9 mmol) **9**¹⁴⁾ in 20 ml Benzol wird 3 d unter Rückfluß erhitzt, wobei das Dimer nach kurzer Zeit in Lösung geht. Eindampfen bei 50°C/20 mbar, Aufnehmen des verbleibenden orangefarbenen Öls in 3 ml Petrolether (30–75°C) und Kühlen bei -25°C liefert 0.31 g (30%) farblose Kristalle vom Schmp. 163°C. — IR (KBr): 2960 cm⁻¹, 1610, 1450, 1245, 1115, 835. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.28, -0.16 (jeweils s, jeweils 9H, Tms), 0.29 (s, 9H, OTms), 0.66 (d, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 3H, 7-Me), 1.17, 1.31, 1.55, 1.74 (jeweils s, jeweils 3H, Me), 2.83 (q, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 1H, 7-H), 7.0–7.5 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.6, 1.3 [Si(CH₃)₃], 3.4 [OSi(CH₃)₃], 4.7, 8.2, 13.0, 14.1, 14.8 (CH₃),

42.2 (C-1), 60.2 (d, $^1J_{C,H} = 130$ Hz, C-7), 61.0 (C-4), 92.2 (C-3), 125.9, 127.7, 128.9, 130.3 (Aromaten-C), 144.2, 147.2 (C-5/C-6).

$C_{26}H_{48}OSi_4$ (489.0) Ber. C 63.86 H 9.89
Gef. C 62.7 H 9.57

3-Phenyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-3-(trimethylsiloxy)-2-silabicyclo[2.2.2]oct-5-en (**12**): Die Suspension von 1.06 g (1.5 mmol) **1**⁴⁾ und 0.30 g (3.74 mmol) **10**¹⁵⁾ in 10 ml Toluol wird 3 d bei 90°C/2 bar Argondruck gerührt. Eindampfen bei 20°C/5 · 10⁻³ mbar, Aufnehmen des verbleibenden, blaßgelben Öls in 3 ml Pentan und Kühlen bei -25°C liefert 0.25 g (19%) farblose Kristalle vom Schmp. 199°C. — IR (KBr): 3050 cm⁻¹, 2965, 2910, 1610, 1495, 1450, 1245, 1030, 830. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.37, -0.18$ (jeweils s, jeweils 9H, Tms), 0.31 (s, 9H, OTms), 1.2–2.2 (m, 4H, 7-H/8-H), 2.3–2.6 (m, 1H, 1-H), 3.1–3.4 (m, 1H, 4-H), 6.0–6.6 (m, 2H, H-5/H-6), 7.0–7.4 (m, 5H, Aromaten-H)¹⁶⁾. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.1, 1.1$ [Si(CH₃)₃], 2.9 [OSi(CH₃)₃], 22.3, 23.0 (C-7/C-8), 24.5 (C-1), 42.1 (C-4), 83.2 (C-3), 126.3, 128.2, 131.4, 136.6 (Aromaten-C), 149.4 (C-5/C-6).

$C_{22}H_{40}OSi_4$ (432.9) Ber. C 61.04 H 9.31
Gef. C 60.7 H 9.24

Tab. 2. Lageparameter und U_{eq} von **6**. Standardabweichungen stehen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} (Å ²)
Si1	0.2047(1)	0.0227(1)	0.1952(1)	0.029(1)
Si2	0.2478(1)	0.1524(1)	0.1243(1)	0.045(1)
Si3	0.0380(1)	0.1717(1)	0.1564(1)	0.043(1)
Si4	0.1574(1)	-0.2134(1)	0.1645(1)	0.039(1)
O	0.1265(1)	0.1058(3)	0.1917(1)	0.039(1)
N	0.2782(1)	0.0179(3)	0.2810(1)	0.029(1)
C2	0.3348(2)	-0.0886(3)	0.2977(1)	0.032(1)
C3	0.3525(2)	-0.1394(4)	0.3605(1)	0.034(1)
C4	0.2999(2)	-0.0653(4)	0.3828(1)	0.035(1)
C5	0.2620(2)	0.0397(4)	0.3370(1)	0.033(1)
C7	0.3712(2)	-0.1192(4)	0.2515(1)	0.035(1)
C8	0.4193(2)	-0.0170(4)	0.2424(2)	0.050(1)
C9	0.4626(2)	-0.0456(5)	0.2067(2)	0.066(1)
C10	0.4585(2)	-0.1758(6)	0.1783(2)	0.066(1)
C11	0.4097(2)	-0.2782(5)	0.1851(2)	0.057(1)
C12	0.3672(2)	-0.2496(4)	0.2217(2)	0.044(1)
C31	0.4248(2)	-0.2351(4)	0.3983(2)	0.045(1)
C32	0.4570(2)	-0.2195(6)	0.4741(2)	0.068(1)
C33	0.4946(2)	-0.1934(5)	0.3833(2)	0.061(1)
C34	0.4074(2)	-0.3928(4)	0.3805(2)	0.062(1)
C41	0.2742(2)	-0.1129(5)	0.4378(2)	0.050(1)
C42	0.2672(2)	-0.2763(5)	0.4345(2)	0.068(1)
C43	0.1911(2)	-0.0633(6)	0.4223(2)	0.074(1)
C44	0.3259(3)	-0.0647(6)	0.5099(2)	0.077(2)
C51	0.2375(2)	0.1912(4)	0.3476(2)	0.049(1)
C52	0.2589(2)	0.2938(4)	0.3042(2)	0.058(1)
C53	0.2898(3)	0.2372(5)	0.4199(2)	0.077(2)
C54	0.1521(2)	0.2153(6)	0.3338(2)	0.076(1)
C121	0.3215(3)	0.2935(5)	0.1662(2)	0.073(1)
C122	0.2838(3)	0.0350(6)	0.0760(2)	0.074(1)
C123	0.1618(3)	0.2475(6)	0.0612(2)	0.084(2)
C131	0.1892(2)	-0.3250(4)	0.2403(2)	0.065(1)
C132	0.0472(2)	-0.2152(5)	0.128(2)	0.065(1)
C133	0.1831(3)	-0.2938(5)	0.0996(2)	0.068(1)
C141	0.0439(3)	0.3665(5)	0.1617(2)	0.071(2)
C142	-0.0137(3)	0.1258(5)	0.0675(2)	0.070(2)
C143	-0.0237(2)	0.1050(7)	0.1963(2)	0.082(2)

Kristallstrukturanalyse von **6**

Kristalldaten: Einkristalle wurden aus Petrolether (30–75°C)/Pentan (1:1) nach Abdampfen bei 25°C erhalten. $C_{31}H_{59}NOSi_4$, M

= 574.14; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 18.776(4)$, $b = 9.489(2)$, $c = 22.269(4)$ Å, $\beta = 114.81(2)^\circ$; $V = 3601.5(26)$ Å³; $Z = 4$, $d_{ber.} = 1.06$ g cm⁻³, $\mu = 16.986$ cm⁻¹.

Datensammlung: Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD 4). Kristallabmessungen 0.3 · 0.4 · 0.5 mm. Messung einer Viertelkugel im Bereich $2^\circ < \Theta < 62^\circ$, Mo-K α , h 0–21, k 0–10, l –25–23, Scanweite (0.85 + 0.14 tan Θ)°, $\omega/2$ Θ -Scan, Scangeschwindigkeit 0.85 – 5.03° min⁻¹, 5461 unabhängige Reflexe. Die drei Kontrollreflexe (2,2,12/0,2,2/0,4,0) zeigten über die Meßzeit eine Intensitätsabnahme von 1.9%, die anisotrop korrigiert wurde.

Strukturlösung und Verfeinerung: Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst. Fehlende Atome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, fehlende Wasserstoffe wurden geometrisch berechnet. Schweratome wurden anisotrop mit 5260 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] bis zu $R = 0.056$, $R_w = 0.061$ verfeinert. Die Wasserstoffe wurden nur bei der Strukturfaktorrechnung berücksichtigt. Das größte Shift/Error-Verhältnis war an diesem Punkt 0.22¹⁷⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 60154-99-6 / 2: 60155-00-2 / 3: 103794-87-2 / 6: 113811-14-6 / 9: 4045-44-7 / 10: 592-57-4 / 11: 113811-15-7 / 12: 113811-16-8

¹⁾ 21. Mitteilung: U.-J. Vogelbacher, M. Ledermann, T. Schach, G. Michels, U. Hees, M. Regitz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 272.

²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **79** (1979) 529. — ^{2b)} B. Coleman, M. Jones, *Rev. Chem. Intermed.* **4** (1980) 297. — ^{2c)} N. Wiberg *J. Organomet. Chem.* **273** (1984) 141. — ^{2d)} G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419. — ^{2e)} A. G. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* **25** (1986) 1.

³⁾ U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **98** (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 842.

⁴⁾ A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. L. Sheik, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 83.

⁵⁾ A. G. Brook, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, D. W. Hughes, K. Vorspohl, *Organometallics* **6** (1987) 1246.

⁶⁾ G. Märkl, M. Horn, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1477.

⁷⁾ W. S. Sheldrick, *RS PLOT-Program System for Molecule and Lattice Plots and Calculations*, Braunschweig 1975.

⁸⁾ J. Fink, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2159.

⁹⁾ Im Falle sterisch aufwendig substituierter Heterobenzole werden diese gar doppelt gefaltet (Bootformen): G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 819.

¹⁰⁾ W. S. Sheldrick in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, im Druck, sowie dort zitierte Literatur.

¹¹⁾ C. Glidewell, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, *J. Mol. Struct.* **9** (1971) 476.

¹²⁾ S. hierzu Lit.^{3c)} sowie die Zusammenfassung zur En-Reaktion von J. Dubac, A. Laporterie, *Chem. Rev.* **87** (1987) 319.

¹³⁾ A. G. Brook, K. Vorspohl, R. R. Ford, M. Hesse, W. J. Chatterton, *Organometallics* **6** (1987) 2128.

¹⁴⁾ Käufliches Produkt der Firma Aldrich, D-7924 Steinheim.

¹⁵⁾ Käufliches Produkt der Firma Janssen, D-4054 Nettetal.

¹⁶⁾ Im Absorptionsbereich der Tms-Gruppen findet man drei weitere, intensitätsschwache Signale, die vermutlich von einem Isomer stammen.

¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52903, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.