

Preliminary communication

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXVI*. DARSTELLUNG VON 1-TRIMETHYLSILYLCYCLOBUTEN-3,4-DICARBONSÄUREANHYDRID UND 1,2-BIS(TRIMETHYLSILYL)-CYCLOBUTEN-3,4-DICARBONSÄUREANHYDRID

LEONHARD BIRKOFER* und DIETMAR EICHSTÄDT

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-4000 Düsseldorf (Deutschland)

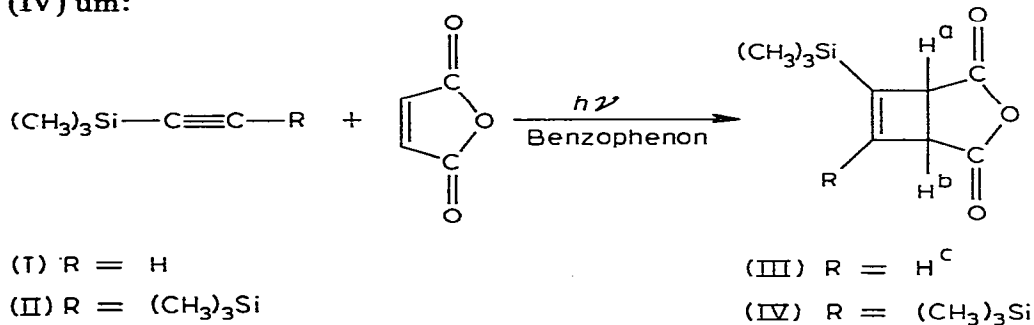
(Eingegangen den 30. November 1977)

Summary

Mono- and bis-(trimethylsilyl)cyclobutene-3,4-dicarboxylic acid anhydrides were obtained by photo-addition of maleic anhydride to trimethylsilyl-substituted acetylenes in acetone solvent, sensitized by benzophenone.

Während die sensibilisierte [2] photochemische (2+2)-Cycloaddition von Alkinen an Dicarbonsäureanhydride von der Art des Maleinsäureanhydrids bereits mehrfach untersucht wurde [3–10], ist die Anwendung dieses Reaktionstyps auf trimethylsilyl-substituierte Acetylene unseres Wissens noch nicht bekannt.

Um neue silylierte Cyclobutene auf diesem direkten, einstufigen Wege darzustellen, setzten wir Trimethylsilylacetylen (I) und Bis(trimethylsilyl)acetylen (II) mit Maleinsäureanhydrid in Aceton unter UV-Bestrahlung zu bisher noch nicht beschriebenem 1-Trimethylsilylcyclobuten-3,4-dicarbonsäureanhydrid (III) bzw. 1,2-Bis(trimethylsilyl)cyclobuten-3,4-dicarbonsäureanhydrid (IV) um:



*LXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die Hydrolyse von III und IV führte zu den entsprechenden Dicarbonsäuren, aus denen mit Diazomethan 1-Trimethylsilylcyclobuten-3,4-dicarbonsäuredimethylester und 1,2-Bis(trimethylsilyl)cyclobuten-3,4-dicarbonsäuredimethylester erhalten wurden.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die massenspektrometrischen Analysen wurden mit einem Massenspektrometer CH 5/II der Firma Varian MAT, Bremen, durchgeführt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten A-60A bzw. XL 100 der Firma Varian GmbH, Darmstadt, aufgenommen. Die Bestrahlungen erfolgten mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W unter Stickstoff in Gefäßen mit wassergekühltem Tauchschaft aus Quarzglas.

1-Trimethylsilylcyclobuten-3,4-dicarbonsäureanhydrid (III)

98.2 g (1.0 mol) Trimethylsilylacetylen, 98.1 g (1.0 mol) Maleinsäureanhydrid und 5.0 g Benzophenon wurden in 300 ml absol. Aceton gelöst und bei 10°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 150 h mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktionsmischung wurde bei 30°C Badtemperatur i. Vak. eingengt und der Rückstand über eine heizbare 40-cm-Vigreux-Kolonne bei 0.2 Torr/80– 100°C fraktioniert. Das Destillat erstarrte bei Raumtemperatur und wurde aus absol. Ether umkristallisiert. Schmp.: 64°C . Ausb.: 85.6 g (44%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; TMS_{int}): δ (ppm) 0.17 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 3.96 (d, H^a , J_{ab} 3.2 Hz); 4.09 (d v. d, H^b , J_{ab} 3.2 Hz, J_{bc} 1.0 Hz); 6.79 (d, H^c , J_{bc} 1.0 Hz). Massenspektrum: m/e 196. Gef.: C, 54.83; H, 6.11; Si, 14.58. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ ber.: C, 55.07; H, 6.16; Si, 14.31%.

1,2-Bis(trimethylsilyl)cyclobuten-3,4-dicarbonsäureanhydrid (IV)

Die Umsetzung erfolgte mit 170.4 g (1.0 mol) Bis(trimethylsilyl)acetylen, 98.1 g (1.0 mol) Maleinsäureanhydrid und 5.0 g Benzophenon in 800 ml absol. Aceton analog der Vorschrift für III. Nach 150 h Belichtung wurde das Aceton am Rotationsverdampfer bei 30°C Badtemperatur i. Vak. abgezogen und 61.2 g unumgesetztes Bis(trimethylsilyl)acetylen über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Nach Fraktionierung des Rückstandes über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne bei 0.2 Torr/80– 110°C wurde das erstarrte Destillat aus absol. Ether umkristallisiert. Schmp.: $71\text{--}72^\circ\text{C}$. Ausb.: 104.9 g (61%) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; TMS_{int}): δ (ppm) 0.20 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 3.96 (s, H^a , H^b). Massenspektrum: m/e 268. Gef.: C, 53.75; H, 7.40; Si, 21.20. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}_2$ ber.: C, 53.69; H, 7.51; Si, 20.92%.

Literatur

- 1 L. Birkofer, V. Foremny und G. Schmidtberg, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) C37.
- 2 G.O. Schenck und R. Steinmetz, *Tetrahedron Lett.*, (1960) 1.
- 3 R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2942.
- 4 H.D. Scharf und F. Korte, *Angew. Chem.* 77 (1965) 452.
- 5 R. Askani, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2322; 98 (1965) 3618.
- 6 G. Koltzenburg, P.G. Fuss und J. Leitich, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 3409.
- 7 W. Hartmann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3974; 104 (1971) 2864.
- 8 J.I. Brauman und W.C. Archie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4262.
- 9 G. Maier, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 491.
- 10 H.D. Scharf und J. Mattay, *Liebigs Ann. Chem.*, (1977) 772.