

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXXXIX *. SILYLIERTE CYCLOBUTENE

LEONHARD BIRKOFER* und DIETMAR EICHSTÄDT

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf 1 (B.R.D.)
(Eingegangen den 6. Dezember 1985)

Summary

By photoaddition of maleic anhydride to the trimethylsilylsubstituted acetylenes (**1a–c**) the trimethylsilylated cyclobut-3-ene-1,2-dicarboxylic acid anhydrides (**2a–c**) are obtained. Hydrolysis of **2a–c** leads to the *cis*-dicarboxylic acids (**3a–c**), which are esterified with diazomethane to give the dimethyl esters (**4a–c**). **2a–c** are reduced to the silylated 3,4-bis(hydroxymethyl)-cyclobut-1-enes (**5a–c**). The bicyclic compounds **6a**, **7a** and **b** are obtained by the etherification of **5a–c**.

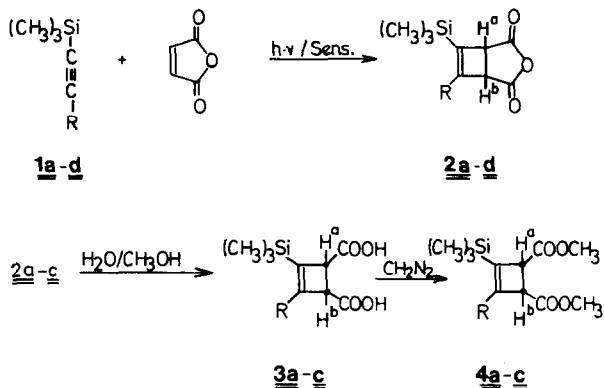
Zusammenfassung

Durch Photoaddition von Maleinsäureanhydrid an die trimethylsilylierten Acetylene (**1a–c**) entstehen die silylierten Cyclobut-3-en-1,2-dicarbonsäureanhydride (**2a–c**), deren Hydrolyse die *cis*-Dicarbonsäuren (**3a–c**) ergibt. Die Veresterung mit Diazomethan liefert die entsprechenden Dimethylester (**4a–c**). Reduktion von **2a–c** führt zu den silylierten 3,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclobut-1-enen (**5a–c**), die bei der Veretherung die Bicyclen **6a**, **7a** und **b** ergeben.

Einleitung

Die sensibilisierte photochemische [2 + 2]-Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an Alkine [2] führt zu Cyclobutenen, die besonders interessant im Hinblick auf mögliche Folgeprodukte sind. Zur Synthese trimethylsilylsubstituierter Cyclobutene bot sich daher die Übertragung dieser Reaktion auf silylierte Acetylene an.

* LXXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.



	1a	1b	1c	1d
	2a	2b	2c	2d
R	H ^c	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	COCH ₃
	3a	3b	3c	
	4a	4b	4c	

SCHEMA 1

Silyl-cyclobut-3-en-1,2-dicarbonsäureanhydride, -1,2-dicarbonsäuren und -1,2-dicarbonsäuredimethylester

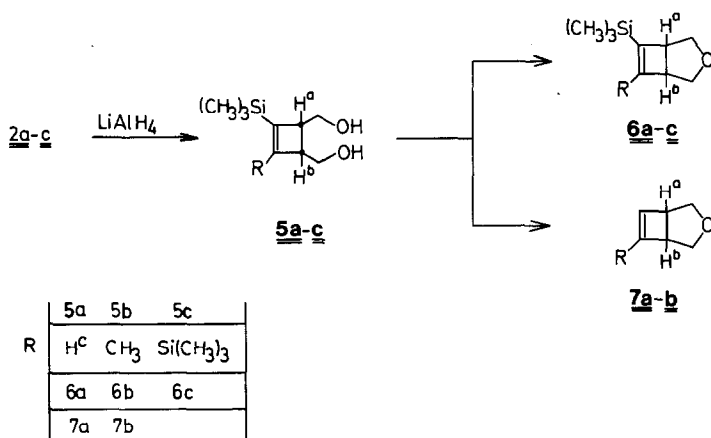
Aus equimolaren Lösungen von Mono-(trimethylsilyl)acetylen (**1a**) [3], 1-(Trimethylsilyl)propin (**1b**) [4] bzw. Bis(trimethylsilyl)acetylen (**1c**) [5] und MSA in absol. Aceton bei 10°C unter UV-Bestrahlung erhielten wir jeweils das gewünschte 3-(Trimethylsilyl)- (**2a**) [6], 3-Methyl-4-(trimethylsilyl)- (**2b**) bzw. 3,4-Bis(trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**2c**) [6] in guten Ausbeuten. Bei der Umsetzung von Acetyl(trimethylsilyl)acetylen (**1d**) [7] mit MSA entstand lediglich in Spuren ein Produkt, dessen Molekülmasse dem erwarteten 3-Acetyl-4-(trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**2d**) entspricht.

Die Hydrolyse von **2a-c**, die zur Vermeidung einer *cis-trans*-Isomerisierung [8] nicht in verdünnter Natronlauge, sondern in Wasser/Methanol erfolgte, lieferte 3-(Trimethylsilyl)- (**3a**), 3-Methyl-4-(trimethylsilyl)- (**3b**) und 3,4-Bis(trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-*cis*-1,2-dicarbonsäure (**3c**). Durch Veresterung von **3a-c** mittels Diazomethan gelangten wir zu den jeweiligen Methylestern **4a-c**.

Bis(hydroxymethyl)-but-1-ene und 3-Oxabicyclo[3.2.0]-hept-6-ene

Die Reduktion von **2a-c** mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu 3,4-Bis(hydroxymethyl)-1-(trimethylsilyl)- (**5a**), 3,4-Bis(hydroxymethyl)-1-methyl-2-(trimethylsilyl)- (**5b**) und 3,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)-cyclobut-1-en (**5c**).

Bei dem Versuch durch Veretherung 6-(Trimethylsilyl)- (**6a**), 6-Methyl-7-(trimethylsilyl)- (**6b**) und 6,7-Bis(trimethylsilyl)-3-oxabicyclo[3.2.0]-hept-6-en (**6c**) darzustellen, trat bei der Umsetzung von **5a-c** in Gegenwart katalytischer Mengen



SCHEMA 2

Schwefelsäure unter simultanem Abdestillieren der Reaktionsprodukte in allen Fällen Entsililyierung auf. Lediglich **5a** ergab das erwartete **6a**, daneben aber auch das entsilylierte, bereits bekannte 3-Oxabicyclo[3.2.0]-hept-6-en (**7a**) [9]. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen entstand aus **5b** unter Verlust der Trimethylsilyl-Gruppe das 6-Methyl-3-oxabicyclo[3.2.0]-hept-6-en (**7b**). **6b** konnte dabei nicht erhalten werden. Bei der Veretherung von **5c** fanden wir nur **6a**, jedoch kein **6c**.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert. Die Bestrahlungen erfolgten mit einer Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W unter Stickstoff in Gefäßen mit wassergekühltem Tauchschaft aus Quarzglas. ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer XL 100 der Firma Varian Darmstadt, interner Standard Tetramethylsilan; alle Messungen in CDCl₃. Massenspektren: Varian MAT Bremen, Modell CH5, gekoppelt mit einem Hewlett-Packard-Gaschromatographen, Modell 5750; 2.50 m Stahlsäulen von 2 mm innerem Durchmesser, gepackt mit Silicongummi (SE 30, SE 52) auf Chromosorb W (AWDMCS), 80–100 mesh.

2a und **2c** wurden nach [6] hergestellt.

3-Methyl-4-(trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**2b**)

112.2 g (1.0 mol) 1-(Trimethylsilyl)propin (**1b**) [4], 98.1 g (1.0 mol) MSA und 5.0 g Benzophenon werden in 300 ml absol. Aceton gelöst und bei 10°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 150 h belichtet. Die Reaktionsmischung wird bei 30°C i. Vak. eingengt und der Rückstand über eine beheizte 40 cm-Vigreux-Kolonnen bei 80–100°C/0.2 Torr fraktioniert. Das bei Raumtemp. erstarrte Destillat ergibt nach mehrfacher Umkristallisation aus Diethylether 123.3 g (59%) **2b**; Schmp. 68°C. ¹H-NMR: δ 0.18 (s, 9H, SiMe₃), 1.93 (dvd, *J* 1.2, 1.9 Hz, 3H, CH₃), 3.73 (qvd, *J* 1.9, 3.1 Hz, 1H, H^a), 3.90 (qvd, *J* 1.2, 3.1 Hz, 1H, H^b). MS(70 eV): *m/e* = 210(3.5%, M⁺), 195 (2.3, M⁺ – CH₃), 123 (100, C₅H₅SiMe₂⁺). Gef.: C, 57.17; H, 6.53; Si, 13.43. C₁₀H₁₄O₃Si (210.3) ber.: C, 57.11; H, 6.71; Si, 13.36%.

3-(Trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-cis-1,2-dicarbonsäure (3a)

Eine Lösung von 19.6 g (100 mmol) **2a** in 300 ml Wasser/Methanol (5/1) wird 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschliessend dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknem der vereinigten Extrakte über Na₂SO₄ fällt man mit Petrolether (40–60°C) **3a** aus. Ausb. 19.3 g (91%); Schmp. 128°C (Ether/Petrolether, 1/1). MS (70 eV): $m/e = 214(0.6\%, M^+)$, 199(36, $M^+ - \text{CH}_3$), 75(100, Me₂SiOH⁺). Gef.: C, 50.31; H, 6.47; Si, 13.27. C₉H₁₄O₄Si (214.3) ber.: C, 50.44; H, 6.59; Si, 13.11%.

3-Methyl-4-(trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-cis-1,2-dicarbonsäure (3b)

Eine Lösung von 10.5 g (50 mmol) **2b** in 300 ml Wasser/Methanol (2/1) rührt man 24 h bei Raumtemp. und arbeitet, wie bei **3a** beschrieben, auf. Man erhält einen farblosen Sirup. Ausb. 9.2 g (80%), der selbst bei längerem Stehen nicht kristallisierte und direkt weiter verarbeitet wird.

3,4-Bis(trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-cis-1,2-dicarbonsäure (3c)

6.7 g (25 mmol) **2c** löst man in 300 ml Wasser/Methanol (1/1) und rührt 24 h bei 50°C. Nach Einengen am Rotationsverdampfer i.Vak. fällt **3c** kristallin aus. Nach Waschen mit Wasser wird zweimal aus Wasser/Methanol (1/1) umkristallisiert; Ausb. 6.1 g (85%); Schmp. 179°C. MS (70 eV): $m/e = 286(0.2\%, M^+)$, 271(33, $M^+ - \text{CH}_3$), 73(100, SiMe₃⁺). Gef.: C, 50.45; H, 7.67; Si, 19.73. C₁₂H₂₂O₄Si₂ (286.5) ber.: C, 50.31; H, 7.74; Si, 19.61%.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der silylierten Cyclobut-3-en-cis-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4a–c)

100 mmol der Säuren **3a–c**, gelöst in 600 ml absol. Diethylether, versetzt man bei 0–5°C unter Rühren tropfenweise mit einer 4-proz. etherischen Diazomethan-Lösung (es empfiehlt sich einen Überschuss von 10% anzuwenden). Nach Einengen der Reaktionsmischung i.Vak. erhält man durch Destillation die Ester als farblose Flüssigkeiten.

3-(Trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-cis-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4a)

Ausb. 14.7 g (61%); Sdp. 67°C/0.07 Torr; $n_D^{20} = 1.4690$. ¹H-NMR: δ 0.10 (s, 9H, SiMe₃), 3.67(s, 6H, 2CH₃ ester), 3.89(d, *J* 5.0 Hz, 1H, H^a), 3.95(dvd, *J* 0.8, 5.0 Hz, 1H, H^b), 6.68(d, *J* 0.8 Hz, 1H, H^c). MS (70 eV): $m/e = 242(1.0\%, M^+)$, 227(44, $M^+ - \text{CH}_3$), 79(100, C₅H₃O⁺). Gef.: C, 54.48; H, 7.43; Si, 11.77. C₁₁H₁₈O₄Si (242) ber.: C, 54.52; H, 7.49; Si, 11.59%.

3-Methyl-4-(trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-cis-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4b)

Ausb. 17.4 g (68%); Sdp. 69°C/0.05 Torr; $n_D^{20} = 1.4661$. ¹H-NMR: δ 0.12 (s, 9H, SiMe₃), 1.90(dvd, *J* 1.2, 1.85 Hz, 3H, CH₃), 3.65(s, 3H, CH₃ ester), 3.67(s, 3H, CH₃ ester), 3.68(qvd, *J* 1.85, 5.1 Hz, 1H, H^a), 3.80 (qvd, *J* 1.2, 5.1 Hz, 1H, H^b), MS (70 eV): $m/e = 256(0.7\%, M^+)$, 241 (19, $M^+ - \text{CH}_3$), 93(100). Gef.: C, 56.41; H, 7.78; Si, 10.84. C₁₂H₂₀O₄Si (256.4) ber.: C, 56.22; H, 7.86; Si, 10.95%.

3,4-Bis(trimethylsilyl)-cyclobut-3-en-cis-1,2-dicarbonsäuredimethylester (4a)

Ausb. 24.8 g (87%); Sdp. 67°C/0.03 Torr; $n_D^{20} = 1.4824$. ¹H-NMR: δ 0.14 (s, 18H, 2SiMe₃), 3.65(s, 6H, 2CH₃ ester), 3.92(s, 2H, H^a, H^b). MS (70 eV): $m/e =$

314(0.5%, M^+), 299(18, $M^+ - \text{CH}_3$), 151(57), 73(100, SiMe_3^+). Gef.: C, 53.62; H, 8.22; Si, 18.08. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si}_2$ (314.5) ber.: C, 53.46; H, 8.33; Si, 17.86%.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der silylierten 3,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclobut-1-ene (5a-c)

Zu 4.2 g (100 mmol) LiAlH_4 in 200 ml absol. Diethylether fügt man unter Rühren bei 0°C tropfenweise innerhalb von 2 h je 100 mmol von **2a-c**, gelöst in 150 ml absol. Diethylether, hinzu. Nach 24 h Rühren hydrolysiert man unter Eiskühlung die Reaktionsmischung mit 20 ml einer gesättigten wässrigen Na_2SO_4 -Lösung und wäscht den nach Abtrennen der etherischen Lösung verbleibenden Rückstand viermal mit 250 ml Diethylether. Die vereinigten Etherextrakte werden nach Trocknen über Na_2SO_4 i.Vak. eingengt, dann wird der jeweilige Rückstand über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

3,4-Bis(hydroxymethyl)-1-(trimethylsilyl)-cyclobut-1-en (5a)

Ausb. 13.4 g (72%); Sdp. 82°C/0.02 Torr; $n_D^{20} = 1.4797$. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.05 (s, 9H, SiMe_3), 3.06–3.40 (m, 2H, H^a , H^b), 3.47–3.95 (m, 4H, 2CH_2), 4.60 (s, br. 2H, 2OH), 6.47 (s, 1H, H^c). MS (70 eV): $m/e = 186$ (0.05%, M^+), 171(0.4, $M^+ - \text{CH}_3$), 73(100, SiMe_3^+). Gef.: C, 58.22; H, 9.77; Si, 15.04. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (186.3) ber.: C, 58.02; H, 9.74; Si, 15.07%.

3,4-Bis(hydroxymethyl)-1-methyl-2-(trimethylsilyl)-cyclobut-1-en (5b)

Ausb. 16.4 g (82%); Sdp. 92°C/0.04 Torr; $n_D^{20} = 1.4862$. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.08 (s, 9H, SiMe_3), 1.68(dvd, J 1.0, 1.8 Hz, 3H, CH_3), 2.87–3.23(m, 2H, H^a , H^b), 3.34–3.93(m, 4H, 2CH_2), 4.40(s, br., 2H, 2OH). MS (70 eV): $m/e = 200$ (0.01%, M^+), 185(3.3, $M^+ - \text{CH}_3$), 73(100, SiMe_3^+). Gef.: C, 60.25; H, 9.71; Si, 13.98. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ (200.4) ber.: C, 59.95; H, 10.06; Si, 14.02%.

3,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)-cyclobut-1-en (5c)

Ausb. 17.8 g (69%); Sdp. 108°C/0.03 Torr; Schmp. 55°C. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.10 (s, 18H, 2SiMe_3), 3.14–3.42(m, 2H, H^a , H^b), 3.52–4.00(m, 4H, 2CH_2), 4.10(s, br., 2H, 2OH). MS (70 eV): $m/e = 258$ (0.01%, M^+), 243(0.5, $M^+ - \text{CH}_3$), 73(100, SiMe_3^+). Gef.: C, 55.82; H, 9.92; Si, 21.75. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}_2$ (258.5) ber.: C, 55.76; H, 10.14; Si, 21.73%.

6-(Trimethylsilyl)-3-oxabicyclo[3.2.0]-hept-6-en (6a)

18.6 g (100 mmol) **5a** erhitzt man mit 1 ml 40-proz. Schwefelsäure i.Vak. (10 Torr) auf etwa 90°C, wobei die entstehenden Reaktionsprodukte gleichzeitig überdestillieren und in einer auf –70°C gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Anschliessend wird vom Destillat das Wasser abgetrennt, die organische Phase mit K_2CO_3 getrocknet und über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Neben einem Vorlauf von 3-Oxabicyclo[3.2.0]-hept-6-en (**7a**), der bei 65°/139 Torr siedet, (Lit. 9 Sdp. 66°C/148 Torr), erhält man 9.6 g (57%) reines **6a**; Sdp. 69°C/15 Torr; $n_D^{20} = 1.4644$. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.08 (s, 9H, SiMe_3), 3.08–3.48(m, 2H, H^a , H^b), 3.74(d, J 8.9 Hz, 4H, 2CH_2), 6.46(s, br., 1H, H^c). MS (70 eV): $m/e = 168$ (2.7%, M^+), 153(7.5, $M^+ - \text{CH}_3$), 73(100, SiMe_3^+). Gef.: C, 64.22; H, 9.67; Si, 16.82. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OSi}$ (168.3) ber.: C, 64.23; H, 9.58; Si, 16.69%.

6-Methyl-2-oxabicyclo[3.2.0]-hept-6-en (7b)

20.0 g (100 mmol) **5b** werden, wie bei **6a** beschrieben, mit 1 ml 40-proz. Schwefelsäure zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Man erhält 5.3 g (48%) **7b**: Sdp. 63°C/62 Torr; $n_D^{20} = 1.4598$. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.66 (s, br., 3H, CH_3), 3.07–3.30(m, 2H, H^a , H^b), 3.58–3.92(m, 4H, 2CH_2), 5.66(q, J 1.6 Hz, 1H, H^c). MS (70 eV): $m/e = 110(32\%, M^+)$, 79(100). Gef.: C, 76.41; H, 9.12. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2) ber.: C, 76.33; H, 9.15%.

6a aus 5c

12.9 g (50 mmol) **5c** werden, wie oben beschrieben, mit H_2SO_4 dehydratisiert. Das bei der Destillation erhaltene Produkt erweist sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und massenspektrometrisch mit dem aus **5a** gewonnenen **6a** als identisch. Ausb. 3.5 g (42%).

Literatur

- 1 L. Birkofer und K. Grafen, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 143.
- 2 H.D. Scharf und J. Mattay, *Liebigs Ann. Chem.*, (1977) 772; W. Hartmann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3974.
- 3 U. Krüerke, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 83.
- 4 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, S.88, Elsevier, Amsterdam 1971.
- 5 K.C. Frisch und R.B. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4853.
- 6 L. Birkofer und D. Eichstädt, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) C29.
- 7 L. Birkofer, A. Ritter und H. Uhlenbrauck, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3280.
- 8 R.E.K. Winter, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 1207.
- 9 A.T. Blomquist und A.G. Cook, *Chem. Ind. (London)*, (1960) 873.