

SYNTHESE UND REAKTIONEN DES (1Z, 4Z)1,5-DILITHIUM-1,4-PENTADIENS

PETER JUTZI*, JOSEF BAUMGARTNER und WERNER SCHRAUT

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Würzburg Am Hubland, D 8700 Würzburg (B R D)

(Eingegangen den 8 November 1976)

Summary

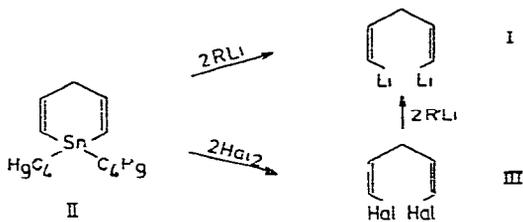
(1Z, 4Z)1,5-Dilithium-1,4-pentadiene (I) is synthesized by the reaction of (1Z, 4Z)1,5-diiodo-1,4-pentadiene (IIIb) with butyllithium. I reacts with trimethylchlorosilane to give the (1Z, 4Z)1,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadiene (IV) and with dimethyldichlorosilane to give the 1,1-dimethyl-1-silacyclohexadiene (V). The structures of I, III, IV and V are confirmed by ¹H NMR, IR, UV and mass spectra.

Zusammenfassung

(1Z, 4Z)1,5-Dilithium-1,4-pentadien (I) wird durch Umsetzung von (1Z, 4Z)-1,5-Dijod-1,4-pentadien (IIIb) mit Butyllithium dargestellt. I reagiert mit Trimethylchlorsilan zum (1Z, 4Z) 1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadien (IV), mit Dimethyldichlorsilan zum 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexadien (V). Die Struktur von I, III, IV und V wird durch ¹H-NMR-, IR-, UV- und Massenspektren bestätigt.

Lithiumorganische Verbindungen sind aufgrund ihres vielseitigen Einsatzes präparativ sehr wertvolle Agentien. Im Rahmen unserer Untersuchungen an Sila- und Germacyclohexadien-Systemen interessierten wir uns für das (1Z, 4Z)1,5-Dilithium-1,4-pentadien (I), von welchem wir die Darstellung und einige Eigenschaften im folgenden beschreiben.

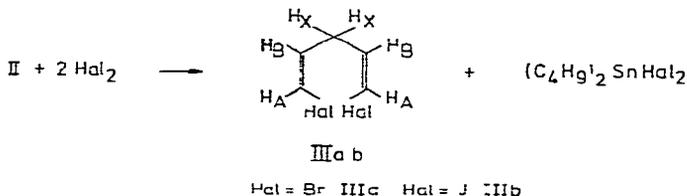
Ausgangspunkt unserer Arbeit war das von Ashe [1] erstmals dargestellte 1,1-Dibutyl-1-stanna-2,5-cyclohexadien (II). Aufgrund der bekannten Reaktivität von Zinn-Kohlenstoff-Bedingungen sollte die Synthese von I aus II prinzipiell auf zwei Wegen möglich sein: Einmal durch Reaktion von II mit zwei Äquivalenten einer Organolithiumverbindung [2,3], zum anderen durch Umsetzung von II mit zwei Äquivalenten eines Halogens zum (1Z, 4Z)1,5-Dihalogen-1,4-pentadien (III), welches durch anschließenden konfigurationserhaltenden Halogen-Lithium-Austausch [2] in I zu überführen wäre.



Wir konnten nun zeigen, dass bei der Umsetzung von II mit Lithiumorganyle jeweils nur eine Zinn—Kohlenstoff-Bindung gespalten wird. Auch der Ersatz von II gegen das am Zinnatom weniger abgeschirmte 1,1-Dimethyl-1-stanna-2,5-cyclohexadien bringt nicht den gewünschten Erfolg [4]. Die Synthese von I ist auf diesem Wege also nicht möglich.

Bei der nach dem zweiten Reaktionsweg notwendigen Spaltung der Zinn—Kohlenstoff-Bindung in II mit Halogenen mussten wir mit einer konkurrierenden Addition an die Doppelbindungen rechnen. Wir haben deshalb unsere Untersuchungen auf die Halogene Brom und Jod beschränkt, ihr Einbau sollte auch für den nachfolgenden Halogen—Metall-Austausch von Vorteil sein.

Durch Zugabe von Brom zu einer Lösung von II in Schwefelkohlenstoff bei -15°C gelingt die Synthese des (1*Z*, 4*Z*)-1,5-Dibrom-1,4-pentadiens (IIIa). Die geringe Ausbeute von 42% lässt allerdings auf unerwünschte Nebenreaktionen schließen.

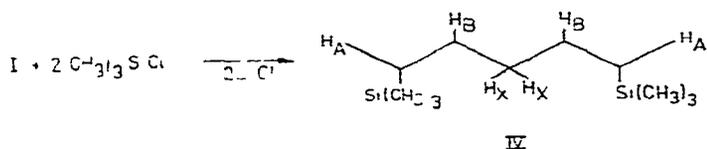


Zur Synthese des (1*Z*, 4*Z*)-1,5-Dijod-1,4-pentadiens (IIIb) haben wir II in Schwefelkohlenstoff mit Jod umgesetzt. Während das erste Äquivalent bei 0°C sofort abreagiert, setzt sich das zweite erst nach zehnstündigem Erhitzen am Rückfluss nahezu quantitativ um. Die Spaltung der zweiten Zinn—Kohlenstoff-Bindung gelingt demnach erst unter drastischeren Reaktionsbedingungen. Nach üblicher Aufarbeitung fällt IIIb in der sehr hohen Ausbeute von 96% an. Die Verbindungen IIIa und IIIb sind bei -20°C über Monate unzersetzt haltbar, ihre Struktur wird durch spektroskopische Daten bestätigt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIIa, b sind erwartungsgemäss vom AA'BB'X₂-Typ; Verb. IIIa: $\delta(\text{CH}_2)$ 3,28, $\delta(\text{H}_A)$ 6,54 und $\delta(\text{H}_B)$ 6,39 ppm; J_{AB} 8,2, J_{BX} 6,0 und J_{AX} 1,0 Hz, Verb. IIIb: $\delta(\text{CH}_2)$ 3,42, $\delta(\text{H}_A)$ 6,90 und $\delta(\text{H}_B)$ 6,76 ppm, J_{AB} 7,5, J_{BX} 6,4 und J_{AX} 1,0 Hz. Die Werte für die Kopplungskonstanten J_{AB} sind charakteristisch für *cis*-ständige olefinische Protonen [5]. Im Vergleich zu II sind die H_A-Protonen in IIIa, b durch den von den Halogenen ausgehenden Elektronenzug zu tieferem Feld verschoben.

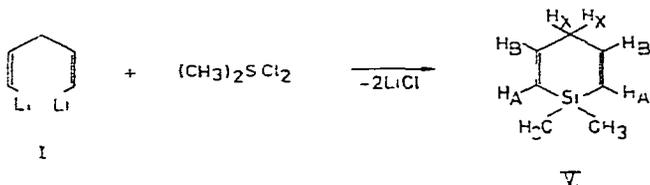
Auch die IR-Daten (siehe Versuchsteil) bestätigen die all-*cis*-Konfiguration von IIIa, b. So fehlen die für *trans*-substituierte Doppelbindungen charakteristischen C—H "out of plane"-Deformationsschwingungen bei $960\text{--}970\text{ cm}^{-1}$, dagegen sind die für *cis*-substituierte C=C-Systeme typischen Absorptionen im

chlorsilan in 84% Ausbeute das (1*Z*, 4*Z*)-1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadien (IV).



Verbindung IV zeigt die für ein AA'BB'X₂-System typischen ¹H-NMR-Signale δ(Si(CH₃)₃) 0,05, δ(CH₂) 2,84, δ(H_A) 5,40 und δ(H_B) 6,06 ppm; *J*_{AB} 13,9, *J*_{AX} 1,3 und *J*_{BX} 6,8 Hz. Im IR-Spektrum (siehe Versuchsteil) beobachtet man unter anderem charakteristische Absorptionen für die Trimethylsilylgruppen (δ sym CH 1255 rocking CH₃ 840 und ν SiC 765 cm⁻¹) und die C—H-“out of plane” Deformationsschwingung für *cis*-substituierte Doppelbindungen bei 690 cm⁻¹. Das UV-Spektrum bestätigt ebenfalls die unveränderte Lage der Doppelbindungen.

Die Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan zeigt, dass I auch in einer für Ringschlussreaktionen günstigen Konformation vorliegen kann. Hierbei entsteht in 50% Ausbeute das 1,1-Dimethyl-1-sila-2,5-cyclohexadien (V).



Das ¹H-NMR-Spektrum (δ(Si(CH₃)₃) 0,13, δ(CH₂) 2,92, δ(H_A) 5,79 und δ(H_B) 6,57 ppm, *J*_{AB} 15, *J*_{BX} 3,5 und *J*_{AX} 1,5 Hz), das IR-Spektrum (siehe Versuchsteil) sowie das UV-Spektrum (λ_{max} 227 mμ, ε 1450) bestätigen die Struktur von V. Weitere Cyclisierungsreaktionen mit Verbindung I sind im Gange.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N₂- bzw. Ar-Atmosphäre durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz). IR-Spektren: Perkin—Elmer 457, UV-Spektren: Beckman DB-GT, Massenspektren: Varian MAT, SM 1-BH (70 eV, 220 μA, 200°C), C,H-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts. Mol-Massen wurden massenspektrometrisch, Halogenwerte wurden nach Wuzschmittaufschluss durch Titration nach Volhard bestimmt.

(1*Z*, 4*Z*)-1,5-Dibrom-1,4-pentadien (IIIa)

Zu einer Lösung von 20,00 g (66,88 mmol) II [1] in 40 ml CS₂ gibt man unter Rühren und Kühlen auf -15°C langsam 18,80 g (117,63 mmol) Br₂, gelöst in 100 ml CS₂. Gegen Ende der Reaktion tritt die Entfärbung des Broms nur sehr langsam ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird IIIa als blassgelbe Flüssigkeit durch Vak.-Destillation isoliert. Kp. 43°C/2,0 Torr, Ausb. 5,6 g (42%). Analyse: Gef. C, 26,45; H, 2,51; Br, 69,9. C₅H₆Br₂ (225,92) ber.: C, 26,58; H, 2,68; Br, 70,74%. IR-Spektrum (Film, KBr): 3080w, 3000w, 2900w, 1620m, 1430w, 1330(sh), 1315s, 1290m, 1270m, 1240w, 1210w, 1150w,

1100w, 1030w, 935m, 890w, 720(sh), 700s, 665s, 640(sh) cm^{-1} . UV-Spektrum (in Cyclohexan) λ_{max} 215 $\text{m}\mu$ (ϵ 1700) Massenspektrum (% Intensität) 228 (2 4), 226 (4.8), 224 (2 6), 147 (17 6), 145 (19 0), 121 (3 4), 119 (4 8), 95 (3 3), 93 (3.6), 81 (3 3), 79 (3 5), 65 (100), 41 (26 2)

(1Z, 4Z)1,5-Dijod-1,4-pentadien (IIIb)

Zu einer Lösung von 16.00 g (53.51 mMol) II in 40 ml CS_2 gibt man unter Rühren 25.40 g (100.08 mMol) J_2 , gelöst in 200 ml CS_2 . Nach 10-stg Erhitzen am Rückfluss nimmt die Lösung eine hellbraune Farbe an. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird IIIb als schwach rotliche Flüssigkeit durch Vak.-Destillation isoliert. Kp. $51^\circ\text{C}/0.02$ Torr, Ausb. 14.9 g (93%) Analyse. Gef. C, 19.02, H, 2.00, J, 78.5. $\text{C}_5\text{H}_6\text{J}_2$ (319.90) ber. C, 18.77, H, 1.89, J, 79.34%. IR-Spektrum (Film, KBr). 3060m, 2985w, 2950w, 2915w, 1680w, 1610m, 1600(sh), 1420m, 1315s, 1300s, 1260s, 1200m, 1150w, 1100w, 1020w, 935w, 895w, 800w, 695(sh), 670s, 620s, 590m, 495w cm^{-1} . UV-Spektrum (in Cyclohexan) λ_{max} 227 $\text{m}\mu$ (ϵ 4300), 248 $\text{m}\mu$, 297 $\text{m}\mu$ (Schulter) Massenspektrum (% Intensität). 320 (100), 193 (15.6), 184 (3.1), 167 (2.3), 156 (12.5), 141 (18.8), 66 (14.8), 65 (10.2), 57 (6.25), 41 (10.9)

(1Z, 4Z)1,5-Bis(trimethylsilyl)-1,4-pentadien (IV)

Zu einer Lösung von 4.00 g (12.50 mMol) IIb in 15 ml Pentan gibt man bei -50°C unter Rühren 25.0 mMol einer Butyllithium/Hexan-Lösung. Nach kurzer Zeit fällt I als farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, bei Raumtemperatur mit Pentan gewaschen und anschließend getrocknet wird. Verbindung I wird in 25 ml Diäthyläther gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 4.00 ml (31.51 mMol) Trimethylchlorsilan versetzt. Das beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur ausfallende Lithiumchlorid wird abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man IV durch Vak.-Destillation. Kp. $41^\circ\text{C}/0.8$ Torr, Ausb. 2.2 g (84%) Analyse. Gef. C, 62.06, H, 11.14. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ (212.49) ber. C, 62.18, H, 11.38%. IR-Spektrum (Film, KBr). 3000(sh), 2960s, 2900m, 1595s, 1410w, 1365w, 1255s, 1100w, 1025w, 915w, 860s, 840s, 765s, 690m, 670(sh), 600w, 500w cm^{-1} . UV-Spektrum (in Cyclohexan) λ_{max} 219 $\text{m}\mu$ (ϵ 1700), λ 262 $\text{m}\mu$, (Schulter) Massenspektrum (% Intensität) 212(0.7), 197 (1.6), 139 (4.8), 124 (12.9), 109 (37.1), 73 (100), 59 (11.3), 45 (19.4).

1,1-Dimethyl-1-sila-2,5-cyclohexadien (V)

Zu einer Lösung von 4.00 g (12.50 mMol) IIIb in 25 ml Diäthyläther werden bei -40°C 25.0 mMol einer Methylithium/Diäthyläther-Lösung zugegeben. Anschließend wird 1 Stde gerührt, wobei sich die Lösung leicht gelb färbt. Zu 100 ml vorgelegtem, auf -40°C gekühltem Diäthyläther tropft man gleichzeitig und in äquivalenten Mengen die auf -50°C gehaltene Lösung von I und eine Lösung aus 1.52 ml (12.50 mMol) Dimethyldichlorsilan in 50 ml Diäthyläther. Nach 2-stg Rühren erwärmt man bis auf Raumtemperatur und filtriert das entstandene Lithiumchlorid ab. Verbindung V wird durch wiederholte fraktionierte Destillation isoliert. Kp. $128^\circ\text{C}/760$ Torr, Ausb. 0.8 g (50%) Analyse. Gef. C, 67.42, H, 9.81, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Si}$ (124.26) ber. C, 67.66, H, 9.73%. IR-Spektrum (in CCl_4) 2962s, 2875m, 1655m, 1613s, 1458w, 1405m, 1377m, 1261s, 1180s, 1082s, 924w, 843s, 804s, 777s, 711w, 606m, 465w cm^{-1} . UV-Spektrum (in Cyclohexan)

λ_{\max} 227 m μ (ϵ 1450) Massenspektrum (% Intensität): 124 (22), 109 (100), 93 (10), 59 (75), 45 (58).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. N. Pelz danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 A. J. Ashe III und P. Shu J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 1804
- 2 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 13/1, 127 ff, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1970
- 3 G. Markl und P. Hofmeister Tetrahedron Lett., 38 (1976) 3419
- 4 P. Jutz und J. Baumgärtner, unveröffentlicht
- 5 H. Friebolin, NMR-Spektroskopie Verlag Chemie 1974 S. 52
- 6 J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry Vol. 2, Pergamon Press Oxford, 1968
- 7 C. S. Johnson, M. A. Weiner, J. S. Waugh und D. Seyferth J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 1306
- 8 D. Seyferth und L. G. Vaughan J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 883