

Silaheterocyclen

IV *. Erzeugung und [2 + 4]-Cycloadditionen des Dichlorneopentylsilaethens

N. Auner

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Wilhelm-Klemm-Str. 8, D 4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. März 1988)

Abstract

The reaction of equimolar amounts of ViSiCl_3 (**1**) and LiBu^t leads to the dichloroneopentylsilaethene $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ (**2**) which with cyclopentadiene, pentamethylcyclopentadiene, anthracene and 9,10-dimethylantracene gives high yields of the [2 + 4]-cycloadducts at temperatures higher than -20°C . The cyclo-dimerization of **2** and its butylated derivatives, which comprises the major reaction in the absence of suitable partners, is almost completely suppressed and is only observed, if the diene is added at temperatures higher than 0°C . The dienophilic character of the $\text{Si}=\text{C}$ double bond of **2** is stronger than that of the vinyl group of **1** as was shown from the competitive reaction with the above-mentioned dienes. The cycloaddition products were characterized by the usual spectroscopic methods (NMR, MS) and when the results of these were combined with GC-measurements the *exo/endo* isomer ratios of the silyl- and silanorbornene derivatives could be determined.

Zusammenfassung

Die Reaktion äquimolarer Mengen ViSiCl_3 (**1**) und LiBu^t führt zu Dichlorneopentylsilaethen $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ (**2**), das mit Cyclopentadien, Pentamethylcyclopentadien, Anthracen und 9,10-Dimethylantracen oberhalb -20°C in guten Ausbeuten zu den [2 + 4]-Cycloadditionsverbindungen abreagiert. Die Cyclodimerisierung von **2** und butylierter Spezies zu 1,3-Disilacyclobutanen, Hauptreaktion bei Abwesenheit geeigneter Partner, tritt dabei völlig zurück und spielt nur dann eine Rolle, wenn das Dien oberhalb 0°C zugegeben wird. Der dienophile Charakter der $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung von **2** ist stärker ausgeprägt als der der Vinylgruppe von **1**,

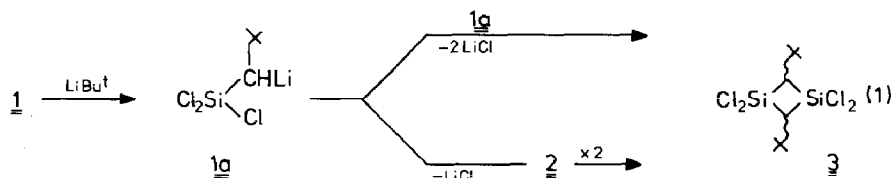
* III. Mitteilung siehe Lit. 1.

wie Vergleichsreaktionen mit den genannten Dienen zeigen. Die Cycloadditionsprodukte werden durch die üblichen spektroskopischen Methoden (NMR, MS) charakterisiert; in Kombination mit gaschromatographischen Untersuchungen werden die *exo/endo*-Isomerenverhältnisse der Silyl- und Sila-norbornenderivate ermittelt.

1. Einleitung

Bei der Reaktion von $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiCl}_3$ (**1**) mit LiBu^t konnte die Existenz von Neopentylsilaethenen als reaktive Zwischenstufen durch die Bildung von 2,4-Dineopentyl-1,3-disilacyclobutanen und von *trans*-Ethenverbindungen des Typs $\text{R}_3\text{SiCH}=\text{CHBu}^t$ wahrscheinlich gemacht werden [1]. Trotz dieser eindeutigen experimentellen Befunde wirft das Reaktionsgeschehen Fragen auf:

1. Wird Dichlorneopentylsilaethen, $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ (**2**), tatsächlich als reaktive $\text{Si}=\text{C}$ -Zwischenstufe durchlaufen, oder entsteht das entsprechende 1,3-Disilacyclobutan durch intermolekulare LiCl -Eliminierung aus dem α -Lithioaddukt **1a** nach Gl. 1?



Solche Prozesse erfolgen nach Arbeiten von Jones bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cl}$ mit LiBu^t bevorzugt in THF als Lösungsmittel [2,3,7], werden also offensichtlich in polaren Medien favorisiert.

2. Bilden sich die butylierten Silaethene $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}=\text{CHCH}_2\text{Bu}^t$ ($\text{R}^1 = \text{Bu}^t$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Bu}^t$) durch Substitution von $\text{Si}-\text{Cl}$ -Funktionen oder durch Addition von LiBu^t an $\text{Si}=\text{C}$ -Zwischenstufen und anschließende 1,2-Eliminierung von LiCl ?

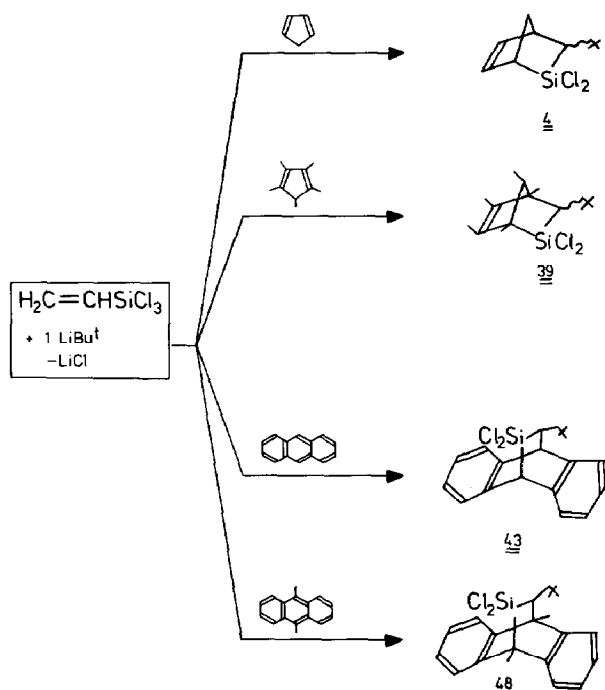
Zur Beantwortung dieser beiden Fragen haben wir das Cycloadditionsverhalten des Dienophils **2** gegenüber cyclischen Dienen untersucht; die vorliegende Arbeit berichtet über diese Experimente.

2. Cycloadditionsreaktionen von **1** und **2**

Bei der Verwendung von **1** in Kombination mit LiBu^t und Dienen sind prinzipiell zwei Reaktionswege in Betracht zu ziehen:

- (a) Die Diels–Alder-Reaktion des Vinyltrichlorsilans **1** mit 1,3-Dienen [4–6], gefolgt von der Substitution von Chlor gegen Bu^t .
- (b) Die intermediäre Bildung des elektrophilen Dienophils **2** und seine [2 + 4]-Cycloaddition mit 1,3-Dienen.

Im ersten Fall entstehen chlorsilylsubstituierte Carbocyclen, im zweiten Sila-Heterocyclen. Soweit möglich werden beide Reaktionswege überprüft, um produktspezifische spektroskopische Daten für die Aufklärung von Substanzgemischen zu gewinnen und Aufschluss über die relative Dienophilie von **1** und **2** zu erhalten.



Schema 1

Wird bei der Umsetzung von **1** mit LiBu^t im stöchiometrischen Verhältnis 1/1 nach Gl. 1 **2** als Primärprodukt gebildet, so sollte es sich als Si=C-(*p-p*) π -System wie andere Silaethene [3,7–10] mit 1,3-Dienen abfangen und so indirekt nachweisen lassen. Einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen und die erhaltenen Cycloaddukte gibt Reaktionsschema 1.

Durch Hydrierung der Cl₂Si-Derivate werden zusätzlich die H₂Si-Verbindungen synthetisiert, um

- die Identität der chlorierten Verbindungen durch Derivatisierung eindeutig abzusichern,
- durch Auswertung der ²⁹Si-NMR-Spektren die chemische Umgebung am Si näher zu charakterisieren und
- eine Serie von Cycloaddukten für die systematische Untersuchung der Retrodien-Spaltung [11,12] verfügbar zu machen.

2.1 Umsetzung von **1** mit LiBu^t und Cyclopentadien

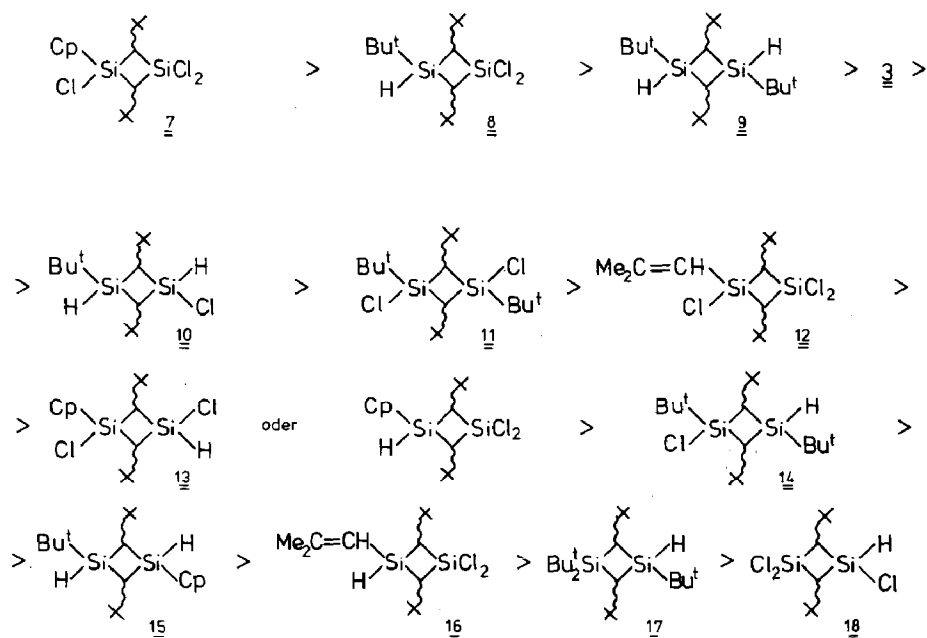
Um den Einfluss der Reaktionstemperatur und der Stöchiometrie auf die Bildung und Existenzfähigkeit von **2** zu untersuchen, werden verschiedene stöchiometrische Mischungen von **1** und LiBu^t in Gegenwart von überschüssigem monomeren Cyclopentadien unter Variation der Temperatur miteinander umgesetzt. Cyclopentadien besitzt für diese Experimente gegenüber anderen 1,3-Dienen den Vorteil, dass es das in situ gebildete Silaethen **2** unter milden Bedingungen (ab –20 °C) abzufangen und bei etwas höherer Temperatur LiBu^t als LiC₅H₅ zu inaktivieren und aus der Lösung zu entfernen vermag.

2.1.1 Umsetzung von **1 mit 1LiBu^t und Cyclopentadien.** Bringt man die drei Komponenten in *n*-Pentan bei –78 °C zusammen und lässt langsam erwärmen, so

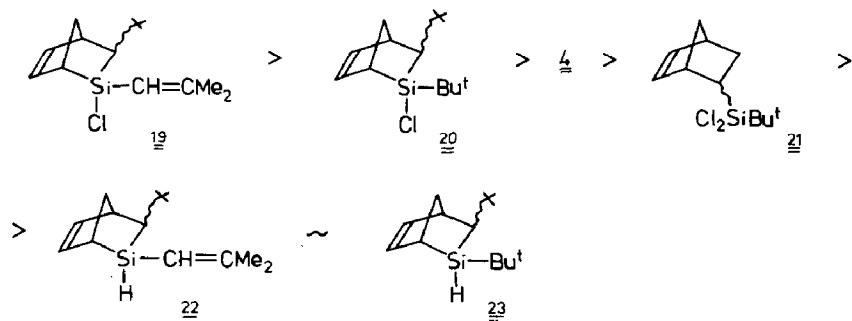
kommt es ab -20°C zur Reaktion, erkennbar an der Eliminierung von LiCl . Bei Erreichen von Raumtemperatur ist die Reaktion vollständig. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung isoliert man als [2 + 4]-Cycloadditionsprodukte die *exo(a)*-/*endo(b)*-Isomeren des 2,2-Dichlor-3-neopentyl-2-silanorborn-5-ens (**4**) in 85%iger Ausbeute neben 5-Trichlorsilylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**5a, b**) (12%) und Dicyclopentadienylvinylchlorsilan (**6**). Disilacyclobutane als Folgeprodukte von **2** sind unter diesen Bedingungen nicht nachzuweisen.

Ausserordentlich komplex ist das Produktspektrum, wenn man das Abfangreagenz C_5H_6 erst nach der Erwärmung der (1:1)-Mischung von **1** und LiBu^t von -78°C auf Raumtemperatur im Überschuss zufügt. Es fällt in geringer Menge LiC_3H_5 aus, und der Ablauf von Folgereaktionen wird durch Selbsterwärmung der Mischung angezeigt. Die GC/MS-analytische Untersuchung der Reaktionslösung erlaubt durch Vergleich mit authentischen Proben den Nachweis folgender Produkte:

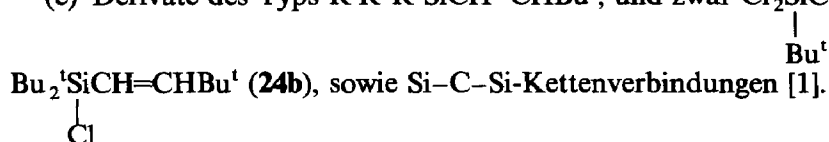
(a) 1,3-Disilacyclobutanderivate als Hauptanteil, qualitativ nach abnehmender Menge geordnet:



(b) Cycloadditionsverbindungen **19–23** in geringer Ausbeute:



(c) Derivate des Typs $R^1R^2R^3SiCH=CHBu^t$, und zwar $Cl_2SiCH=CHBu^t$ (**24a**) >



Für die Substanzklasse (a) ist das 1,3-Disilacyclobutan **3** als Primärprodukt der Umsetzung anzusehen. Durch Substitutionsreaktionen mit LiC_5H_5 , $LiBu^t$ oder LiH lässt sich die Mehrzahl der Derivate erklären. Als alternativer Bildungsweg ist für die Bu^t - und H-substituierten Verbindungen auch die [2 + 2]-Cyclodimerisierung entsprechender Silaethene zu diskutieren. Für die Entstehung der Cycloaditionsprodukte gibt es zwei Deutungsmöglichkeiten:

- Die entsprechenden Silaethene besitzen eine ausreichend lange Lebensdauer und werden bei der Zugabe von C_5H_6 abgefangen oder
- die Reaktionsmischung enthält zum Zeitpunkt der C_5H_6 -Zugabe noch unumgesetztes **1**/ $LiBu^t$ -Gemisch.

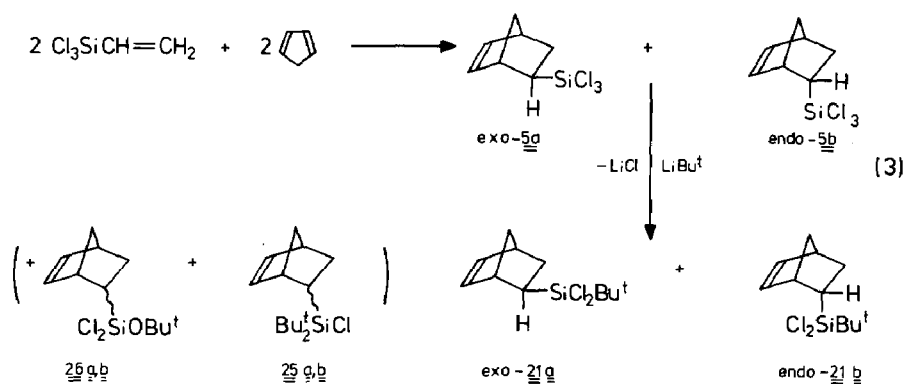
Für die zweite Möglichkeit spricht die Bildung geringer Mengen des Diels-Alder-Adduktes **21**. Deshalb lassen sich die Sila-Heterocyclus **19**, **20**, **22** und **23** durch Reaktionen von **4** mit $LiBu^t$ erklären.

2.1.2 Umsetzung von 1 mit $LiBu^t$ (1/2 bzw. 1/0.5) in Gegenwart von Cyclopentadien. Setzt man **1** mit $LiBu^t$ (1/2) in Gegenwart eines Überschusses C_5H_6 bei $-78^\circ C$ um, so wird bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur *exo/endo*-**4** in quantitativer Ausbeute erhalten. Eine Konkurrenz zwischen $>Si=C<$ und $>C=C<$ als Dienophil gegenüber Cyclopentadien wird nicht mehr beobachtet; auch das Substitutionsprodukt **20** entsteht nicht. Offensichtlich wird überschüssiges $LiBu^t$ mit C_5H_6 zu Bu^tH und LiC_3H_5 umgesetzt, das als Feststoff aus der Pentanlösung ausfällt und daher für Folgereaktionen kaum verfügbar ist. Die Konkurrenz der Dienophile $Cl_2Si=CHCH_2Bu^t$ (**2**) und $Cl_3SiCH=CH_2$ (**1**) gegenüber Cyclopentadien wird durch folgende Experimente bewiesen:

- (a) Die Reaktion von **1** mit $LiBu^t$ (1/0.5) führt in Gegenwart von C_5H_6 bereits bei Temperaturen ab $-20^\circ C$ zu **4** (54%) und **5** (46%). Dabei wird nach GC-Untersuchungen **4** zwischen -20 und $-10^\circ C$, **5** zwischen $0^\circ C$ und Raumtemperatur gebildet.
- (b) *exo/endo*-**5** lässt sich nach Literaturangaben [4] in ca. 80%iger Ausbeute aus **1** mit Cyclopentadien bei Temperaturen zwischen 20 und $100^\circ C$ darstellen. Die Umwandlung in die zu **4** isomere Verbindung 5-Dichlorbutylsilylbicyclo[2.2.1]-hept-2-en (**21**) nach Gl. 3 erfordert jedoch Temperaturen zwischen 70 und $100^\circ C$.

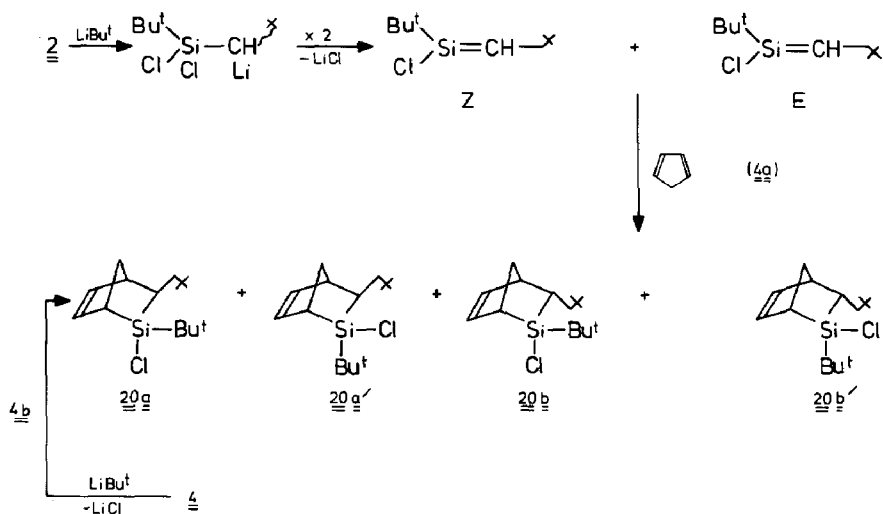
Als Nebenprodukte dieser Reaktion werden die beiden *exo/endo*-Verbindungen **25** und **26** in geringen Mengen GC/MS-analytisch identifiziert. Die Unterscheidung der isomeren Verbindungen **4** und **21** ist anhand der spektroskopischen Daten möglich (vgl. Kap. 3). Unterschiede ergeben sich auch für das *exo/endo*-Verhältnis, das bei **4** 60/40, bei **21** 37/63 (GC; ^{29}Si -NMR: 30/70) beträgt.

2.1.3 Umsetzung von 1 mit $LiBu^t$ (1/3) in Gegenwart von Cyclopentadien. Bei der Umsetzung von **1** mit $3LiBu^t$ in n-Pentan beginnt die Reaktion bei $-78^\circ C$, aber erst ab $-20^\circ C$ kommt es zu einer deutlich erkennbaren Ausfällung von $LiCl$. Tropft man bei dieser Temperatur einen hohen Überschuss C_5H_6 zu, so setzt eine heftige exotherme Reaktion unter Bildung von schwerlöslichem LiC_3H_5 ein. Nach



Aufarbeitung isoliert man die Cycloadditionsprodukte **5** und **4** im Verhältnis 1.2/1 bei insgesamt geringer Ausbeute. Im Wesentlichen wird **1** zurückerhalten. Führt man das gleiche Experiment durch, gibt allerdings C_5H_6 erst bei 0°C zu, so wird wesentlich mehr LiCl als LiC_5H_5 abgeschieden, und das Verhältnis von **5**/4 beträgt nach gaschromatographischen Untersuchungen 1/3. Dies zeigt deutlich, dass bei 0°C eine erhebliche Menge an **2** für die [2 + 4]-Cycloaddition mit C_5H_6 vorliegt. In etwa 1%igem Anteil wird das Cycloaddukt **20a, b** des *E/Z*-1-Butyl-1-chlor-2-neopentylsilaethens beobachtet, ein Befund, der für eine Bildung nach Gl. 4a spricht, da die Butylierung von **4** zu **20** (Gl. 4b) deutlich schärfere Reaktionsbedingungen erfordert.

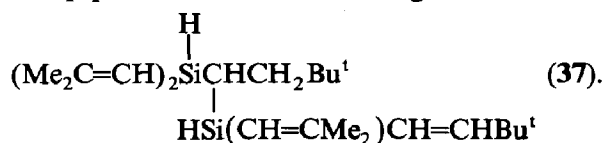
Als weitere Produkte werden in geringer Menge GC/MS-analytisch die Verbindungen $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Bu}^t$ (**27**), $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cp}$ (**28**), **6**, $\text{CpSiCl}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**29**) und $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Bu}^t$ (**30**) identifiziert. Daneben lassen sich noch die *exo* / *endo*-Cycloadditionsprodukte des *E/Z*-isomeren Silaethens $\text{Bu}^t\text{O}(\text{Cl})\text{Si}=\text{CH}-\text{X}$



CHCH₂Bu^t (**31a, b**) nachweisen, die ihre Entstehung wahrscheinlich der Reaktion von **2** mit LiOBu^t in Anlehnung an Gl. 4 verdanken. LiOBu^t wird als geringe Verunreinigung des LiBu^t in das Reaktionsgeschehen eingebracht. Das Reaktionsgemisch enthält keine Folgeprodukte des Dibutylneopentylsilaethens Bu₂^tSi=CH-CH₂Bu^t, so dass von einer extremen Reaktivität des Dienophils Cl₂Si=CHCH₂Bu^t gegenüber 1,3-Dienen auszugehen ist.

Bringt man eine Mischung aus **1** und 3LiBu^t in Pentan langsam von -78 auf 25°C, so ist die Umsetzung trotz erheblicher LiCl-Bildung noch nicht abgeschlossen. Die Zugabe von C₅H₆ im Überschuss löst eine stark exotherme Reaktion unter Ausfällung von LiC₅H₅ aus. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung lassen sich keine Cycloadditionsprodukte nachweisen. Die Zusammensetzung entspricht, wie sich durch Vergleich mit authentischen Proben und massenspektrometrischen Daten früherer Untersuchungen [1] ergibt, qualitativ den Produktgemischen aus **1** und LiBu^t ohne Zusatz eines Abfangreagenzes.

Selbst nach dreistündigem Rühren eines Reaktionsgemisches aus **1** mit 3LiBu^t bei Raumtemperatur erfolgt bei Zugabe von C₅H₆ noch eine exotherme Reaktion; es wird jedoch nur eine geringe Menge LiCp abgeschieden. Auch bei diesem Experiment lassen sich erwartungsgemäss keine [2 + 4]-Cycloadditionsprodukte von Silaethenen nachweisen. Die Produktpalette umfasst die 1,3-Disilacyclobutane R¹R²SiC(H)Np-SiR³R⁴C(H)Np [R¹ = Bu^t, R² = H, R^{3,4} = Cl (**8**); R^{1,4} = Bu^t, R² = Cl, R³ = H (**14**); R¹ = Bu^t, R^{2,3} = Cl, R⁴ = CH=CMe₂ (**32**); R^{1,4} = Bu^t, R^{2,3} = H (**9**); R^{1,4} = Bu^t, R^{2,3} = Cl (**11**); R^{1,2} = Bu^t, R³ = H, R⁴ = Bu^t (**17**) und R^{1,2,3} = Bu^t, R⁴ = Cl (**33**)] sowie die Ethenderivate R¹R²R³SiCH=CHBu^t [R¹ = Bu^t, R² = OBu^t, R³ = Cl (**34**); R¹ = Bu^t, R² = Bu^t, R³ = Cl (**35**) und R^{1,2} = Bu^t, R³ = H (**36**)]. Hauptprodukt dieser Umsetzung ist überraschenderweise



Bringt man eine Mischung von **1** und 3LiBu^t bereits bei -78°C mit einem Überschuss Cyclopentadien zusammen und lässt unter Rühren erwärmen, so setzt zwischen -20 und 0°C eine Reaktion ein, die über **2** praktisch ausschliesslich zu **4** führt. Ab 0°C reagiert überschüssiges Cyclopentadien mit LiBu^t zu LiCp ab, bevor Substitutionsreaktionen nach Gl. 4 erfolgen können.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe kann zusammenfassend festgestellt werden, dass die Umsetzung von **1** mit LiBu^t zu **2** führt, das bei etwa -20°C mit Cyclopentadien in sehr guter Ausbeute zum [2 + 4]-Cycloaddukt abgefangen werden kann. Bei Erhöhung der LiBu^t-Konzentrationen ergeben sich deutliche Hinweise auf die Bildung von Bu^t(Cl)Si=CHCH₂Bu^t, während Folgeprodukte des perbutylierten Silaethens Bu₂^tSi=CHCH₂Bu^t nicht auftreten. Ob dafür sterische Gründe ausschlaggebend sein können, wird derzeit untersucht; immerhin erweist es sich als unmöglich, in das Cycloaddukt **20** mit LiBu^t eine weitere *t*-Butylgruppe einzuführen. Selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen (*T* > 120°C) kommt es eher zur thermischen Zersetzung der lithiumorganischen Verbindung.

Hydriert man das [2 + 4]-Cycloaddukt **4** mit LiAlH₄, so erhält man das entsprechende 3-Neopentyl-2-silanorborn-5-en als *exo/endo*-Isomerengemisch (**38a/b**; 61/39) in etwa 50%iger Ausbeute.

2.4 Umsetzung von **2** mit Anthracen und 9,10-Dimethylanthracen

Die Erzeugung und Umsetzung von **2** erfolgt wegen der Schwerlöslichkeit des Anthracens und seines 9,10-Dimethylderivates in Anlehnung an die Arbeiten von Jones und Mitarbeitern [7] in Benzol als Lösungsmittel und bei Raumtemperatur. Man isoliert das [2 + 4]-Cycloadditionsprodukt 2,2-Dichlor-3-neopentyl-5,6:7,8-dibenzo-2-silabicyclo[2.2.2]octan (**43**) in 51%iger Ausbeute als hochviskose, farblose Flüssigkeit. Daneben bilden sich das 2-Butyl-2-hydrido [**44a**(*E*-Isomer), **b**(*Z*-Isomer), Ausbeute 18%]- und das 2-Butyl-2-chlor-3-neopentyl-dibenzosilabicyclooctan-cycloaddukt (**45a, b**, Anteil ca. 5%) sowie das Bu^tO(Cl)Si-Derivat (**46**, ~ 1%). Dieser Befund ist eine wertvolle Stütze für die intermediäre Bildung der Silaethene **2**, *E/Z*-Bu^tClSi=CHCH₂Bu^t und *E/Z*-Bu^t(H)Si=CHCH₂Bu^t bei der Umsetzung von **1** mit LiBu^t [1], denn zur Darstellung von **45** aus **43** durch Butylierung benötigt man derart drastische Reaktionsbedingungen, dass neben Zersetzungsprodukten nur geringe Mengen **45** GC/MS-analytisch nachgewiesen werden können. In Übereinstimmung mit dem von Jones [8] für das *E/Z*-Isomerenverhältnis von 2-Methyl-2-phenyl-3-neopentyl-5,6:7,8-dibenzo-2-silabicyclo-[2.2.2]-octan ermittelten Wert 71/29, ergibt sich durch Integration der GC-Peaks für *E/Z*-**44** das Verhältnis 72/28, für *E/Z*-**45** das Verhältnis 74/26.

Durch Hydrierung von **43** wird das H₂Si-Derivat **47** in guter Ausbeute als farblose kristalline Verbindung gewonnen; ihre Identität wurde kürzlich durch eine Röntgenbeugungsanalyse [15] gesichert. Ähnlich gut verläuft die Umsetzung von **2** mit 9,10-Dimethylanthracen. Man isoliert das [2 + 4]-Cycloaddukt **48** in 70%iger Ausbeute als gelbe hochviskose Verbindung.

Diese mit Erfolg durchgeführten [2 + 4]-Cycloadditionsreaktionen zeigen eindrucksvoll, dass bei der Umsetzung von **1** mit äquimolarer Menge LiBu^t das Silaethen **2** als bevorzugtes Primärprodukt entsteht.

3. Spektroskopischer Teil

3.1 Die Massenspektren

Die Spektren dienen der Identifizierung der erhaltenen Reaktionsprodukte. Besonders die Anwendung der GC/MS-Analysentechnik erlaubt wertvolle Aussagen über das Auftreten stereoisomerer Verbindungen. Die Massenspektren der Produkte **3**, **8–11**, **14**, **16–18**, **24**, **30** und **32–36** wurden bereits früher beschrieben [1]. Tabelle 1 enthält die Molekülionen, Basispeaks und jeweils die 6 intensivsten Fragmentationen der neuen Verbindungen; in einigen Fällen werden zusätzlich charakteristische Bruchstücke berücksichtigt.

3.2 Die NMR-Spektren

3.2.1 ¹H-NMR-Spektroskopie. Die ¹H-NMR-Spektren ähnlich gebauter Verbindungen werden in der Literatur ausführlich diskutiert [4–8,16–18]. Die ¹H-NMR-Daten der Silanorboren-derivate werden exemplarisch am Beispiel von **4** diskutiert, die von **20**, **23** und **38** werden im Vergleich zu den Parametern der Silylverbindungen **5**, **21** und **49** ohne weitere Erläuterungen in Tab. 2 zusammengefasst.

Zur Numerierung der H- und C-Atome vgl. Tab. 2 und 3.

4 ¹H-NMR-Daten: 5.98–5.71 (m, 4H, CH=CH); 2.61 (m, 1H, H⁴*endo*); 2.47 (m, 1H, H⁴*exo*); 2.20 (t, ³J 3.25 Hz, 1H, H¹*endo*); 2.09 (t, ³J 3.0 Hz, 1H, H¹*exo*);

Tabelle 1
Massenspektren der Reaktionsprodukte ^a

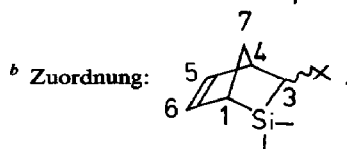
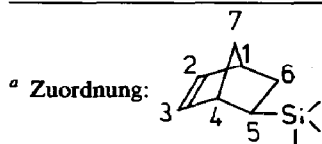
Verb. Nr.	M ⁺ (%)	Basis (100%)	m/z I (%)	125/20	191/19	164/18	155/12	181/10	198/ <1	189/ <1	162/ <1	Charakteristische Fragmentionen
4	248/13	57	66/38	163/22	191/19	164/18	155/12	181/10				
5	226/1	66	93/9	91/7	77/6	133/3						
6	220/9	155	63/60	129/24	119/9	142/4	192/3					
7	394/ <1	57	337/20	117/20	113/13	253/10	203/7					
12	384/2	57	300/19	117/19	63/14	126/12	167/12	329/6	202/9	245/8		
13	360/15	121	93/54	57/53	303/37	55/20	155/15	295/7	276/9			
15	348/33	291	93/92	57/75	59/74	53/73	207/46	333/2	179/20	177/26	85/37	
19	268/12	129	143/92	63/85	147/65	93/44	213/40	226/21	183/24	171/19		
20	270/13	57	147/92	93/82	105/62	213/40	204/5					
21	248/2	66	93/11	57/10	79/8	113/5	125/2	191/2	163/2	155/2		
22	234/7	95	93/46	85/41	113/29	109/17	137/15	149/12				
23	236/34	113	85/83	59/77	179/56	71/49	95/38	221/4	151/16	137/13	109/25	86/26 73/26
25	270/10	213	57/45	93/39	147/34	105/38	79/18	157/17				
26	264/1	66	57/20	93/8	249/7	115/5	207/4	183/3	171/2	125/4		
27	182/ <1	57	56/32	125/5	63/4	113/2	154/1					
28	190/16	125	92/82	91/58	63/40	65/30	99/22	163/27				
29	214/14	57	129/62	91/38	130/37	79/18	105/16	147/14				
31	286/3	107	57/98	163/62	56/49	95/22	221/12	220/6				
37	390/1	149	167/44	57/34	71/23	70/18	113/15	133/3	83/7			
38	180/28	95	57/69	96/50	123/35	41/20	113/18	66/16	152/2	138/10	110/10	82/11 55/12
39	318/53	136	135/94	57/28	134/25	105/21	261/17	303/2	233/8	219/6		
40A	318/50	135	136/96	121/24	119/22	41/17	105/15	303/4	233/9	219/8		
40B	318/23	135	136/22	119/10	105/7	91/4	303/3	261/2	219/3			
41	284/41	136	135/31	121/26	105/17	227/10	200/8	269/1				
42	250/100	250	136/78	165/53	135/42	166/35	59/23	235/5	193/17			
43	360/13	178	303/29	125/16	176/7	152/3	202/2					
44	348/22	178	113/29	85/24	71/18	57/10	291/7					
45	382/21	178	147/32	105/17	93/13	57/9	204/7	325/2				
46	398/31	178	163/60	107/58	341/21	220/8	285/6					
47	292/18	178	235/16	57/10	177/4	41/3	277/2	207/2				
48	388/8	206	205/15	191/13	331/6	57/3	127/3	373/2	316/ <1	125/2		

^a Massenspektren von 3, 8-11, 14, 16-18, 24, 30, 32, 33-36 s. Lit. 1.

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten der Silyl- und Silanornbornderivate

Verb.-Nr.	H ¹ /H ⁴	H ² /H ³	H ⁵ -H ⁷	weitere δ(H)
5 ^a	2.98; 3.20	6.02	1.02-1.57 (Max. 1.2; 1.32; 1.42) 1.7-2.22 (Max. 1.9)	
21 ^a	2.87; 3.12	6.04	0.92-1.65 (Max. 1.15; 1.4) 1.67-2.07 (Max. 1.8)	δ(SiBu ^t) 1.13
49 ^a	2.88; 3.18	6.11	0.87-1.95	δ(SiBu ^t) 1.12 δ(SiH) 4.40; 4.46
Verb.-Nr.	H ⁴ /H ¹	H ⁵ /H ⁶	H ³ /H ⁷	
20 ^b	2.70; 3.00	5.65-6.15	1.22-1.80 1.87-2.30	δ(CBu ^t) 1.03; 1.08(br) (<i>I</i> = 1/2) δ(SiBu ^t) 1.16; 1.21; 1.25 (<i>I</i> = 1/2/0.5) δ 0.5-1.02(2H) ^c
23 ^b	3.30; 3.51 2.72; 3.00	5.77-6.15	1.27-2.4	δ(CBu ^t) 1.07; 1.05; 1.02; 1.01 δ(SiBu ^t) 1.13; 1.12; 1.10 δ(SiH) 4.00; 3.97; 3.85 δ 0.22-0.77(2H) ^c
38 ^b	3.02; 3.22 2.47; 2.75	5.97	0.9-1.9	δ(CBu ^t) 1.03(<i>exo</i>); 1.02(<i>endo</i>) δ(SiH) 3.35-3.85 δ 0.35(1H?) ^c



^c Bezogen auf 2H für H⁵/H⁶.


1.87-1.58 (m, 4H, C⁷H₂); 1.54-1.16 (m, 2H, CH₂Bu^t*endo*); 1.10-0.92 (m, 2H, CH₂Bu^t*exo*); 0.85 (s, 9H, CBu^t*endo*); 0.83(s, 9H, CBu^t*exo*); 0.75 (m, 2H, CH-CH₂Bu^t)

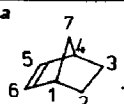
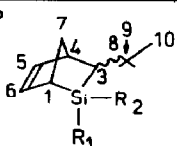
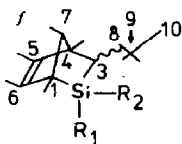
Als Strukturbeweis lassen sich die chem. Verschiebungen von H¹ und H⁴ heranziehen. In *exo*-4 wird H⁴ im Gegensatz zu *endo*-4 abgeschirmt; δ(H⁴)*exo* ist deshalb gegenüber δ(H⁴)*endo* hochfeldverschoben (δ(H⁴)*exo* 2.47m; δ(H⁴)*endo* 2.61m). In analoger Weise wird δ(H¹)*endo* bei tieferem Feld registriert als δ(H¹)*exo* (δ(H¹)*exo* 2.09t, ³J(H¹H⁷) 3.0 Hz; δ(H¹)*endo* 2.20 t, ³J(H¹H⁷) 3.25 Hz). Das Intensitätsverhältnis von H¹*exo*/*endo* bzw. H⁴*exo*/*endo* stimmt exakt mit dem gaschromatographisch ermittelten Isomerenverhältnis (60/40) überein. Diese Trends stehen in Übereinstimmung mit Aussagen von Davis und Van Auken [16] für ähnliche Norbornenderivate. Ein Vergleich der Daten zeigt darüber hinaus, dass die

(Fortsetzung s. S. 288)

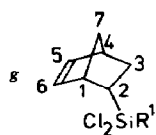
Tabelle 3

 ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten sowie *exo/endo*-Isomerenverhältnisse (I)

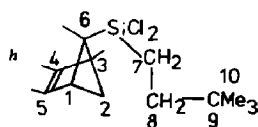
Verb.-Nr.		C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰
Norbornen ^a		41.8	24.6	24.6	41.8	135.2	135.2	48.5			
		31.9		21.7	51.0	134.7	133.8	42.4	44.8	31.7	30.1
	b	33.6		25.3	48.4	134.9	131.7	45.8	44.9	31.7	30.2
4 ^b	a	35.2		23.7	50.0	137.7	132.0	40.8	44.6	31.5	29.7
	b	37.0		27.3	47.4	135.4	132.0	42.9	44.0	31.3	29.9
38 ^b	a	35.2		23.6	49.9	135.5	131.8	40.7	44.5	31.4	29.6
	b	37.0		27.3	47.3	137.8	131.8	42.8	43.8	31.2	29.7
20 ^d		33.0		18.2	48.9	136.6	132.7	42.8	44.2	32.0	29.5
		31.7		21.1	45.7	134.9	132.7	43.6	43.7	32.2	29.9
		34.9		25.2	46.1	135.3	133.3	42.5	44.6	31.4	29.1
				50.0	135.0	133.0	43.3				
23 ^e		29.9		20.1	50.0	134.17	132.8	42.9	47.1	32.76	30.3
		30.3		18.3	45.2	134.22	133.7	43.6	46.5	32.8	30.6
		28.3		21.1	48.7	135.2	132.2	42.6	45.7	33.0	33.0
		31.7		24.7	47.0	135.9	133.9	43.1	45.3	–	30.5
39 ^f	a	45.8		29.0	54.7	138.0	131.2	56.5	39.6	30.8	29.74
	b	46.3		35.8	53.9	136.1	131.2	51.6	38.3	31.1	29.69
42 ^f	a	40.7		27.3	55.1	133.4	132.8	52.6	43.3	31.3	30.0
	b	41.8		33.5	55.8	135.1	133.1	58.8	41.6	31.4	30.1
5 ^g	a	33.6	42.8	27.0	44.3	137.6	135.8	51.1			
	b	33.8	43.0	27.2	45.4	137.2	132.8	50.9			
21 ^g	a	26.2	43.1	28.5	44.3	138.1	135.3	47.0			
	b	25.9	43.0	28.2	45.9	136.4	133.3	51.1			
40 ^h		46.6	36.9	46.2	137.2	134.4	58.3	14.9	40.2	31.1	28.8
		45.3	33.4							30.9	29.8

^a^b^c Nach Lit. [7] zu Vergleichszwecken synthetisiert.^d *E/Z/exo-endo*-Zuordnung unsicher weitere $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte nicht bestimmbar. ^e GC: 2 Peaks 1/1; ^{13}C : 4 Isomere, Verhältnis 30/27/24/19; ^{29}Si : 4 Isomere, Verhältnis s. Spalte I.Me : C¹¹ – C¹⁵ .

C ¹¹	C ¹²	C ¹³	C ¹⁴	C ¹⁵	R ¹	δ^1	R ²	δ^2	²⁹ Si	J(SiH)	I
					Me	-2.6	Me	-2.6	8.2		60
					Me	-2.7	Me	-2.7	8.2		40
					Cl		Cl		27.6		60
					Cl		Cl		25.9		40
					H		H		(3)	201	61
					H		H		-26.4		
									(3)	195	39
									-30.7		
					Cl		C	20.55	37.6		37.5
							Me ₃	27.7			
					Cl		C	20.6	37.6		24.5
							Me ₃	27.3			
					Cl		C	20.8	34.3		21
							Me ₃	27.8			
					Cl		C		32.6		17
							Me ₃				
					C	17.5	H		(3)	185	28
					Me ₃	29.2			16.1		
					C	18.0	H		(3)	198	26
					Me ₃	29.0			10.9		
					C	17.6	H		(3)	201	25
					Me ₃	28.6			1.0		
					C	-	H		(3)	192	21
					Me ₃	28.7			2.1		
7.7	9.78	10.3	11.9	16.2	Cl		Cl		24.5		58
7.6	9.84	11.9	13.1	16.3	Cl		Cl		22.2		42
8.0	10.6	12.8	12.9	16.4	H		H		(3)	185	58
									-18.2		
8.2	10.1	10.7	13.0	16.0	H		H		(3)	186	42
									-21.2		
					Cl				14.2		28
					Cl				15.9		72
					C	22.7			38.9		30
					Me ₃	25.6					
					C	23.0			38.5		70
					Me ₃	25.4					
12.8	13.2	13.5	14.0						3.0		42
									3.0		36



$\text{R}^1 = \text{Cl}$ (5); $\text{R}^1 = \text{Bu}^t$ (21).



Me: C¹¹—C¹⁴.

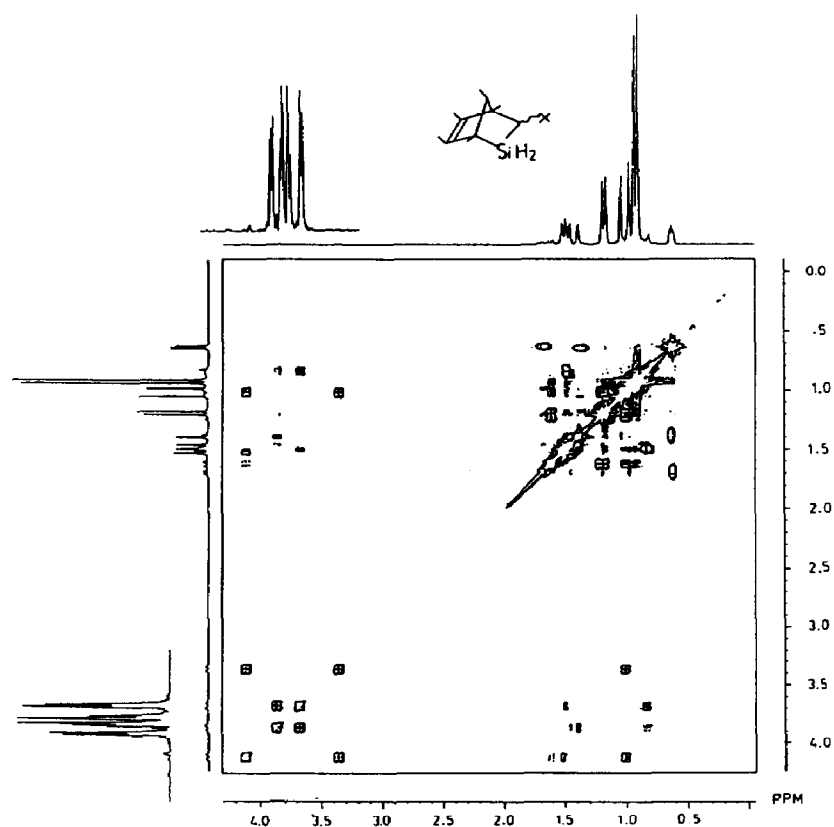


Fig. 1.

Lage von H^1 durch die benachbarte Cl_2Si -Gruppe um etwa 1 ppm tieffeldverschoben wird. Während H^1 mit H^7 zu einem charakteristischen Triplet und kaum auflösbar mit H^5H^6 (J 0.75 Hz) koppelt, erscheint H^4 durch Kopplungen mit H^7 und H^3 als Multiplett, in dem für das *endo*-Isomere ein Dublett ($^3J(H^4H^3)$ 3 Hz) erkennbar ist. Eine Unterscheidung der *syn*- und *anti*-ständigen Protonen an C^7 , für die ein Spektrum vom AB-Typ mit zusätzlichen kleinen Aufspaltungen durch andere Ringprotonen (bes. mit H^5 H^6 H^4 und H^1) zu erwarten ist, war nicht möglich.

Um die getroffenen Zuordnungen abzusichern, benötigt man eine zusätzliche Sonde am Si. Deshalb wird **4** mit Methylgrignardreagenz in das Dimethylderivat **7** überführt. Die 1H -NMR-Daten von **7** stimmen mit Literaturangaben überein [7].

Die Reaktion zwischen $Cl_2Si=CHCH_2Bu^t$ und C_5Me_5H führt in guter Ausbeute zu einem *exo/endo*-Isomerengemisch des [2 + 4]-Cycloadduktes **39**. (GC/GC-MS-Analyse: 2 Peaks (mit zwei Schultern) 58/42, $M^+ = 318$).

Da eine gaschromatographische Trennung der beiden Isomeren erfolglos bleibt, muss die NMR-spektroskopische Charakterisierung im Gemisch erfolgen. Dazu wird folgender Weg beschritten:

Um eine zusätzliche NMR-Sonde am Si einzubauen, wird **39** mit $LiAlH_4$ in **42** überführt. Mit der 2-D shift-korrelierten 1H -NMR-Messmethode werden die im 1H -NMR-Spektrum registrierten Signale mit den SiH_2 -Gruppierungen in *exo/endo*-**42** korreliert (vgl. Fig. 1). Durch eine ^{29}Si - 1H -Korrelation (Fig. 2) werden die

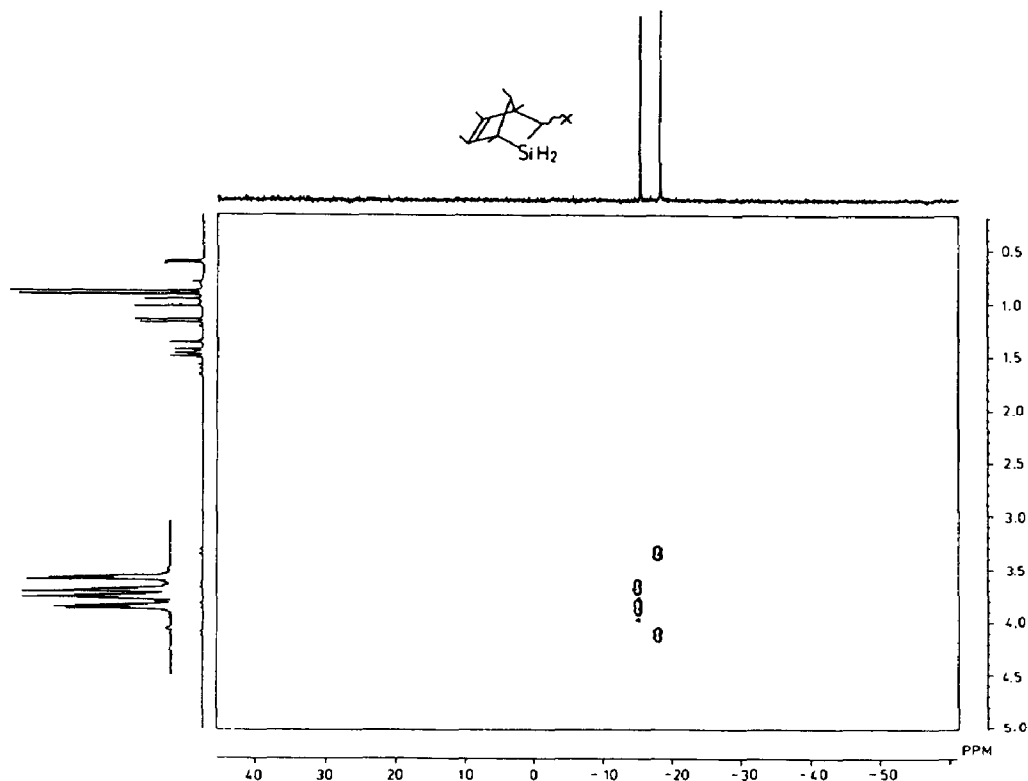


Fig. 2.

H-Kerne am Silicium dem *exo*- bzw. *endo*-Isomeren **42** zugeordnet, da die ^{29}Si -Absorption in *endo*-Norbornanderivaten nach dem Satz der "sterischen Wechselwirkungen" gegenüber $\delta(^{29}\text{Si})$ der *exo*-Verbindungen zu höherem Feld verschoben erscheint [17]. Somit wird durch die COSY-Messung eine zweifelsfreie Zuordnung der einzelnen Resonanzsignale im ^1H -NMR-Spektrum von **42** zu den beiden *exo*/*endo*-Isomeren ermöglicht.

Die Aufnahmen zeigen darüberhinaus, dass, in Übereinstimmung zu den ^{13}C -NMR-Spektren von **39** und **42** (vgl. Tab. 3) NMR-spektroskopisch nur 2 Isomere nachgewiesen werden können, eine *syn*- und *anti*-Position der Me-Gruppe an C^7 wird nicht beobachtet.

In *exo*-**42** wird *endo*- H_B am Si (*anti*-ständig zum Np-Rest) durch die π -Bindung beeinflusst, während *exo*- H_A (*syn*-ständig zu Np) durch die benachbarte Neopentylgruppe abgeschirmt wird ($\delta(\text{H}_\text{A})$ 3.85 ppm (d, 2J 13.6 Hz); $\delta(\text{H}_\text{B})$ 3.67 ppm (d, 2J 13.6 Hz)). Dagegen unterliegen die SiH_2 -Protonen in *endo*-**42** deutlich unterschiedlichen Abschirmungseffekten. *Exo*- H_A (*anti*-Position zu Np) wird durch den Neopentylrest nicht mehr abgeschirmt, *endo*- H_B (*syn*-Stellung zu Np) wird jedoch zusätzlich zur Abschirmung durch die $\text{CH}_2\text{-Bu}^t$ -Gruppe durch die π -Bindung beeinflusst. Als Folge resultiert eine grosse unterschiedliche chem. Verschiebung $\Delta\delta$ der beiden Protonen, angezeigt durch eine weite Aufspaltung des AB-Teilspektrums ($\delta(\text{H}_\text{A})$ 4.11 ppm (d, 2J 13.4 Hz); $\delta(\text{H}_\text{B})$ 3.36 ppm (d, 2J 13.4 Hz)).

Zusätzlich zur geminalen 2J -Kopplung werden die Linien durch Kopplungen mit den Protonen an C^3 und C^8 in ein Pseudotriplett über Dubletts aufgespalten, die

Kopplungskonstanten betragen hierfür ${}^3J(\text{CHSiH})$ 2.2–2.6 Hz und ${}^4J(\text{CH}_2\text{SiH}) \sim 0.8$ Hz. Diese Feinaufspaltungen sind besonders im B-Teil des Spektrums der beiden *exo/endo*-Isomeren ausgeprägt, im A-Teil wird eine weitere 4J - bzw. 5J -Kopplung mit den Methylprotonen an C^1 und C^4 registriert, die jedoch nicht mehr aufgelöst werden können.

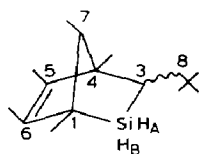
Die Methylgruppen an C^4 werden in *exo-42* im Gegensatz zu *endo-42* durch die Neopentylgruppe abgeschirmt: $\delta(\text{C}^4\text{CH}_3)$ *exo* ist deshalb gegenüber $\delta(\text{C}^4\text{CH}_3)$ *endo* hochfeldverschoben. Entsprechend wird $\delta(\text{C}^1\text{CH}_3)$ *endo* bei tieferem Feld registriert als $\delta(\text{C}^1\text{CH}_3)$ *exo*. Durch das Aufspaltungsmuster sind die Methylprotonen an C^1 und C^4 identifizierbar: Durch Kopplung mit den SiH_2 -Gruppen beobachtet man für den Methylrest an C^1 zwei Pseudotriplets, während die CH_3 -Protonen an C^4 zusätzlich mit C^3H zu einer komplexen Signalgruppe aufspalten, in der Dublettstrukturen erkennbar sind: $\delta(\text{C}^1\text{Me})$ 1.56 (t, ${}^4J(\text{CHSiH})$ 1 Hz, *endo-42*), 1.43 (t, ${}^4J(\text{CHSiH})$ 1 Hz, *exo-42*); $\delta(\text{C}^4\text{Me})$ 1.53 (m, *exo-42*), 1.60 ppm (d, ${}^4J(\text{CH}) \sim 1$ Hz, *endo-42*).

Die Methylprotonen an den ungesättigten C-Atomen 5 und 6 werden als vier Singulets registriert, wobei durch den elektronischen Einfluss des Si-Atoms $\delta(\text{C}^6\text{Me})$ gegenüber $\delta(\text{C}^5\text{Me})$ hochfeldverschoben sein sollte: $\delta(\text{C}^6\text{Me})$ 1.11 (*exo*), 1.04 (*endo*); $\delta(\text{C}^5\text{Me})$ 1.25 (*exo*), 1.21 ppm (*endo*).

Für die Methylgruppen an C^7 der beiden *exo/endo*-Isomeren werden durch Kopplung mit dem aus sterischen Gründen vermutlich *anti* zur C=C-Bindung stehenden benachbarten Proton zwei Dubletts beobachtet, wobei das bei tieferem Feld *endo-42* zugeordnet werden sollte; die stärkere sterische Abschirmung durch den Np-Rest in *exo-42* bewirkt eine geringe Hochfeldverschiebung: $\delta(\text{C}^7\text{Me})$ 0.70 (d, 3J 6.6 Hz, *endo*), 0.68 ppm (d, 3J 6.6 Hz, *exo*). Erwartungsgemäss finden sich für die beiden H-Kerne an C^7 durch die 3J -Kopplung mit C^7Me zwei Quartetts bei δ 1.72 (*endo*) und δ 1.43 ppm (*exo*), wobei die Kopplungskonstanten 3J 6.6 Hz betragen.

Überraschenderweise absorbiert das Proton an C^3 bei tieferem Feld als die Methylenprotonen an C^8 : $\delta(\text{C}^3\text{H})$ 1.68 (*exo*), 1.63 (*endo*) (Pseudo-t, ${}^3J = 1.2$ – 1.6 Hz, zusätzlich kompliziert durch 4J -Kopplung mit der SiH_2 -Gruppe). Die C^8 -Methylenprotonen werden zu einem breiten Multipllett von $\delta = 0.85$ bis 1.34 ppm, nicht näher auflösbar, aufgespalten.

Zusammenfassend ergibt sich damit folgendes Bild:



(42)

- endo-42*: 4.11 (d, 2J 13.4 Hz, H_A), 3.36 (d, 2J 13.4 Hz, H_B); 1.56 (t, ${}^4J(\text{CHSiH})$ 1 Hz, C^1Me); 1.60 (d, ${}^4J(\text{CH}) \sim 1$ Hz, C^4Me); 1.04 (s, C^6Me); 1.21 (s, C^5Me); 1.04 (s, C^6Me); 1.21 (s, C^5Me); 0.70 (d, 3J 6.6 Hz, C^7Me); 1.72 (q, 3J 6.6 Hz, C^7H); 1.63 (Pseudo-t, 3J 1.2–1.6 Hz, C^3H); 0.85–1.34 (m, C^8H_2); 0.96 (s, CBu^t).
- exo-42*: 3.85 (d, 2J 13.6 Hz, H_A); 3.67 (d, 2J 13.6 Hz, H_B); 1.43 (t, ${}^4J(\text{CHSiH})$ 1 Hz, C^1Me); 1.53 (m, C^4Me); 1.11 (s, C^6Me); 1.25 (s, C^5Me); 0.68 (d, 3J

6.6 Hz, C⁷Me); 1.43 (q, ³J 6.6 Hz, C⁷H); 1.68 (Pseudo-t, ³J 1.2–1.6 Hz, C³H); 0.85–1.34 (m, C⁸H₂); 0.99 (s, C¹Me).

Auf der Basis der vorstehend diskutierten NMR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse werden die Daten des [2 + 4]-Cycloadduktes **39** wie folgt zugeordnet:

endo-39: 1.82–1.69 (q, ³J 6.42 Hz, C⁷H); 1.49 (s, C¹Me), 1.45 (s, C⁴Me); 0.61 (d, ³J 6.42 Hz, C⁷Me); 1.04 (C⁶Me); 0.85 (s, C⁵Me); 0.86 (s, C¹Me); 1.57 (m, C³H); 1.18–1.33 (m, C⁸H₂).

exo-39: 1.82–1.69 (q, ³J 6.44 Hz, C⁷H); 1.45 (s, C¹Me); 1.39 (s, C⁴Me); 1.045 (s, C⁶Me); 0.92 (s, C⁵Me); 0.85 (s, C¹Me); 1.57 (m, C³H); 1.33 (m, C⁸H₂).

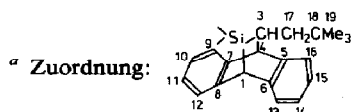
Die Parameter der übrigen Cycloaddukte finden sich im Exp. Teil.

3.2.2 ¹³C-NMR-Spektroskopie. Die Reaktionsprodukte werden in C₆D₆ als Lösungsmittel und internem Standard der ¹H-entkoppelten ¹³C-NMR-Messung unterzogen. Um die C-Atome eindeutig zu charakterisieren, kommen INEPT-Messverfahren zur Anwendung. Zur Interpretation der Daten werden Vergleiche mit der Literatur herangezogen. In Tab. 3 sind die ¹³C-NMR-Daten der 2-Silanorboren-derivate denen des Norbornens [19] und des nach Literaturvorschrift dargestellten

Tabelle 4

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten von **47**, **51** und **52**^a

Verb.-Nr.	C ¹	C ³	C ⁴	C ⁵ -C ⁸	C ⁹ -C ¹⁶	C ¹⁷	C ¹⁸	C ¹⁹	²⁹ Si
47	43.7	28.8	54.0	141.6 139.1 136.5 136.4	127.3 (2C) 127.0 126.8 126.7 (2C) 126.4 125.0	44.0	31.2	29.6	19.7
51	35.9	21.8	54.1	143.0 140.3 140.0 139.8	126.7 (2C) 126.65 125.7 125.3 125.1 124.7 124.6	47.8	31.5	29.8	-25.8 (3) 208 Hz
52 ^b	40.4	31.6	46.2	144.3 142.0 139.9 139.3	128.5 127.4 127.2 127.0 126.1 123.7 123.5 123.0	39.8	30.6	29.4	



^b δ(Me) = 11.8, 14.4(19.5?) eine geringe Verunreinigung (δ = 130.3, 126.6, 124.4, 125.0) ist auf Dimethylanthracen zurückzuführen (δ(Me) = 14.1 [26]).

2,2-Dimethyl-3-neopentyl-2-silanorborn-5-ens [7] gegenübergestellt. Die unterschiedlichen Intensitäten der ^{13}C -Resonanzen für die *exo/endo*-Isomeren erlauben eine eindeutige Zuordnung für die Verbindungen **4** und **38**. Bei **20** und **23** ist dies aufgrund der komplizierten Isomerenverhältnisse [8] nicht mehr zweifelsfrei möglich.

Die Zuordnung der $\delta(\text{C})$ -Werte erfolgt in Anlehnung an die Daten des Norbornens [19] und von 2-Silanorbornanderivaten [17]. Erwartungsgemäss ergeben sich grössere Verschiebungen gegenüber den Parametern des Norbornens unter dem Einfluss des Heteroatoms Si in 2-Stellung und seiner Substituenten sowie beim Übergang von den C_5H_6 - zu den $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ -Cycloaddukten. Wegen der Fülle der Daten (Tab. 3) sei auf eine detaillierte Diskussion verzichtet.

Die chemischen Verschiebungen der 2-Silylbicyclo[2.2.1]heptene unterscheiden sich von unsubstituierten Norbornenen erwartungsgemäss besonders stark an den Positionen C^1 ($\Delta\delta \sim 12$ ppm) und C^2 ($\Delta\delta = 18.4$ ppm), für die restlichen C-Atome bewegen sich die Abweichungen $\Delta\delta$ innerhalb von 3 ppm. Die $\Delta\delta$ -Werte zwischen zueinandergehörenden *exo/endo*-C-Atomen sind hier deutlich kleiner als für heterocyclische Derivate. Dieser Befund wird auch durch die ^{29}Si -Spektren bestätigt.

In Tab. 4 sind die ^{13}NMR -Daten der [2 + 4]-Cycloadditionsverbindungen von Anthracen und 9,10-Dimethylanthracen aufgeführt. Sie stehen in guter Übereinstimmung mit den Parametern des literaturbekannten Cycloaddukts des Methyl-phenylneopentyl-silaethens [8]; eine Zuordnung der aromatischen Ring-C-Atome erfolgt hier nicht.

3.2.3 ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. Die ^{29}Si -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte sind eine wertvolle Hilfe zur Aufklärung stereochemischer Aspekte, da *exo/endo*-Isomere unterschiedliche chemische Verschiebungen haben. Dabei gibt die Intensität der Signale das ungefähre Isomerenverhältnis wieder. Aus den Daten ergeben sich folgende Trends:

- (i) Die ^{29}Si -Resonanzen sind stark substituentenabhängig. Der Ersatz von H gegen Me-Gruppen bewirkt eine Tieffeld-, der Austausch gegen Chlor eine Hochfeldverschiebung [22].
- (ii) Zusätzlich bewirkt das Anwachsen der Ringspannung am Si durch Variation der Ringgrösse oder Substituenteneinfluss eine Verschiebung zu tieferem Feld [17,23]. Dies wird durch Vergleich der δ -Werte für **39** (cyclisches Si, $\delta = 24$ ppm) und **40** (exocyclisches Si, $\delta = 3$ ppm) besonders deutlich.
- (iii) Die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte von *endo*-Verbindungen sind gegenüber denen der entsprechenden *exo*-Derivate hochfeldverschoben, ein Effekt, der auf der Basis "sterischer Wechselwirkungen" interpretiert wird [20,21,25].

4. Experimenteller Teil

Bezüglich allgemeiner Untersuchungsmethoden wird auf frühere Arbeiten verwiesen [1].

4.1 Umsetzungen von **1** mit LiBu^t und Cyclopentadien in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen

In einem 250 ml-Dreihalskolben werden unter Inertgas 6 g (37.5 mmol) **1** in n-Pentan vorgelegt und die gewünschte Menge LiBu^t in n-Pentan (1.4 mmol/ml) bei -78°C zugetropft. Hat die Reaktionsmischung eine bestimmte Temperatur erreicht [$-20, 0, 20^\circ\text{C}$], wird ein 10facher Überschuss monomeres Cyclopentadien

in n-Pentan zügig zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch z. T. stark erwärmt und heftig unter Rückfluss siedet. Rühren über Nacht vervollständigt die Reaktion. Danach wird die Reaktionslösung mittels einer Schutzgasfritte von den Feststoffen (LiCl und LiCp) befreit, der GC/MS-analytischen Untersuchung zugeführt und anschliessend destillativ, z. T. im Hochvakuum, in ihre Komponenten aufgetrennt. Die bei diesen Reaktionen identifizierten Reaktionsprodukte sind Kap. 2.1 zu entnehmen.

4.2 Synthese der [2 + 4]-Cycloaddukte von **2**

4.2.1 2,2-Dichlor-3-neopentyl-2-silanorborn-5-en (4). 20 g (125 mmol) **1** werden mit 17 g monomerem C_5H_6 (250 mmol) in einem 1l-Dreihalskolben in 500 ml n-Pentan vorgelegt. Unter Kühlung auf $-78^\circ C$ ($CO_2/MeOH$) werden 90 ml $LiBu^t$ (1.4 mmol/ml n-Pentan) zugetropft. Unter Rühren lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei ab $-20^\circ C$ eine deutlich erkennbare Reaktion unter LiCl-Eliminierung eintritt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Mischung über Nacht gerührt. Anschliessend trennt man über eine Schutzgasfritte die ausgefallenen Salze von der Reaktionslösung ab. Unter Normaldruck wird das Lösungsmittel abdestilliert; der viskose Reaktionsrückstand wird unter reduziertem Druck fraktioniert. Dabei fällt **4** als farblose, ölige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $44-48^\circ C/10^{-2}$ mbar an. Ausbeute: 23 g (93 mmol) $\hat{=}$ 75% d. Th.

4.2.2 5-Dichlor-^tbutyl-silylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (21). Die Synthese von **5** erfolgt in Anlehnung an die Literatur [4] in 60%iger Ausbeute, Kp. $30^\circ C/10^{-2}$ mbar. 5 g (22 mmol) **5** werden in n-Pentan vorgelegt und mit der äquimolaren Menge $LiBu^t$ (15 ml) zur Reaktion gebracht. Dazu wird die Mischung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Unter LiCl-Eliminierung erfolgt die Substitutionsreaktion. Zur Vervollständigung der Umsetzung destilliert man das Lösungsmittel bei einer Ölbadtemperatur von $100^\circ C$ ab. Anschliessende Destillation im HV liefert **21** bei einem Siedepunkt von $42^\circ C/10^{-2}$ mbar in 78%iger Ausbeute: 3.9 g $\hat{=}$ 15.7 mmol. **21** ist bei $20^\circ C$ hochviskos und farblos, bei $0^\circ C$ kristallin.

4.2.3 2-^tButyl-2-chlor-3-neopentyl-2-silanorborn-5-en (20). Zu 12 g **4** (48 mmol) werden ohne Kühlung 35 ml $LiBu^t$ -Lösung rasch zugetropft, wobei die Reaktion unter gelinder Selbsterwärmung eintritt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Abtrennung des LiCl-Niederschlages und des Lösungsmittels liefert die HV-Destillation das Isomergemisch von **20** als farblose, hochviskose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $80^\circ C/10^{-2}$ mbar. Ausbeute: 10.5 g (39 mmol, 81% d. Th.). Verwendet man zur Reaktion einen ca. 30%igen Überschuss $LiBu^t$, so lässt sich die Ausbeute an **20** auf mehr als 90% steigern.

4.2.4 2,2-Dichlor-3-neopentyl-2-silabicyclo-[2.2.1]-pentamethylhept-5-en (39). C_5Me_5H wird nach Literaturvorschrift [24] dargestellt. 5 g **1** (31.25 mmol) werden mit der äquimolaren Menge C_5Me_5H (4.25 g) in etwa 300 ml n-Pentan zusammengegeben und bei $-78^\circ C$ mit 22.3 ml $LiBu^t$ -Lösung versetzt. Bei langsamem Erwärmen erfolgt die Reaktion zwischen $-20^\circ C$ und Raumtemperatur. Man rührt über Nacht und trennt LiCl von der Reaktionslösung ab. Das GC der Lösung zeigt die quantitative Bildung von **39** an. Die Destillation im HV liefert **39** in 82%iger Ausbeute (8 g $\hat{=}$ 25.3 mmol) als leicht gelbe, hochviskose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $88-90^\circ C/10^{-2}$ mbar. Als Destillationsrückstand verbleibt **40** (1.6 g; 5 mmol; 16% d. Th.)

40 $\delta(^1H)$: 2.62–3.02(m, 1H); 1.22–2.27(m, 4H[?]); 1.71, 1.52, 1.41(s, br, Me); 1.07, 1.04, 1.00, 0.95(s, Bu^t, $I = 2.3/2.9/1.7/3.1$); 0.65–0.90(m, 2H); 0.12–0.47(m, 1H).

4.2.5 2,2-Dichlor-3-neopentyl-5,6 : 7,8-dibenzo-2-silabicyclo-[2.2.2]-octan (43). Wegen der Schwerlöslichkeit des Anthracens in n-Pentan wird Benzol als Lösungsmittel verwendet; die Erzeugung und [2 + 4]-Cycloaddition von **2** erfolgt bei Raumtemperatur. In 1 l Benzol werden 7 g Anthracen (40 mmol) und 6 g **1** (37.5 mmol) vorgelegt. Dazu tropft man sehr langsam 27 ml LiBu^t-Lösung (37.5 mmol). Dabei erfolgt sofortige Reaktion ohne merkliche Erwärmung der Reaktionslösung. Nach beendeter Umsetzung wird das Benzol abdestilliert und der Reaktionsrückstand in 1 l n-Pentan aufgenommen. **43** geht im Gegensatz zu Anthracen in Lösung und kann über eine Schutzgasfritte weitgehend von LiCl und Anthracen abgetrennt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das verbleibende hochviskose Öl einer Destillation im HV unterworfen. Man isoliert **43** in 51%iger Ausbeute (6.9 g $\hat{=}$ 19 mmol) bei einem Siedepunkt von 120 °C/10⁻² mbar.

43 $\delta(^1H)$: 7.11(s, br, 8H, CH arom.); 4.16(d, 1H, ³J(HH) 2.4 Hz); 4.02(s, 1H, CH); 1.07 oder 0.87(m, 1H, CH); 1.38–1.52(m, 2H, CH₂); 0.87(s, 9H, Bu^t).

4.2.5.1 Synthese von 48. Die Umsetzung von **2** mit 9,10-Dimethylantracen erfolgt in Anlehnung an 4.2.5.

Dazu werden 300 mg (1.5 mmol) des Diens und 233 mg **1** in 200 ml Benzol gelöst und mit 1 ml LiBu^t-Lösung versetzt. Man destilliert anschliessend das Benzol ab und nimmt den Rückstand in 50 ml n-Pentan auf. Bei Abkühlung der Lösung auf 0 °C kristallisiert das überschüssige 9,10-Dimethylantracen aus, während das [2 + 4]-Cycloaddukt weitgehend in Lösung bleibt. Nach Abtrennung der Lösung wird das Pentan abkondensiert; **48** fällt als leicht gelbe Verbindung feinkristallin an. Ausbeute: 360 mg (0.93 mmol, 62% d. Th.).

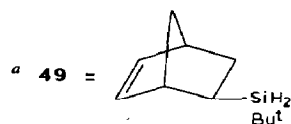
48 $\delta(^1H)$: 7.4(m, CH_{aromat}, 8H); 2.25, 2.1(je s, 3H, CH₃); 1.15(s, 9H Bu^t); 0.95–1.28(m, 3H, CHCH₂).

4.2.6 Hydrierungsreaktionen mit LiAlH₄. Die Hydrierungen der Chlorverbindungen **4**, **20**, **21**, **39** und **43** werden generell unter folgenden Bedingungen

Tabelle 5

Synthese der SiH-Verbindungen **23**, **42**, **46**, **51** und **53**^a

Chlorsilan	(g/mmol)	Et ₂ O (ml)	LiAlH ₄ ^b (g/mmol)	Produkt	Ausbeute (g/mmol/%)	K.p. (°C/mbar)
20	10/37	250	0.78/20.35	23	6.84/29/78	40/10 ⁻²
4	10/40	250	0.84/22.0	38	3.7/20.5/51	~ 20/10 ⁻²
39	5/15.72	250	0.33/8.65	42	3.2/12.9/82	83–85/10 ⁻²
43	5/13.9	250	0.29/7.65	47	3.3/11.3/81	^c
21	5/20.2	250	0.42/11.1	49	2.25/12.5/62	~ 20/10 ⁻²



^b 10%iger Überschuss. ^c Nach Abziehen des Lösungsmittels im HV verbleibt **51** als kristalliner Feststoff, der aus Pentan umkristallisiert wird.

Tabelle 6

C,H-Analysenwerte (%)

Verb.Nr.	C _{gef.}	C _{ber.}	H _{gef.}	H _{ber.}
4	53.51	53.23	7.06	7.26
39	60.05	60.38	8.89	8.81
42	76.37	76.80	12.43	12.00
43	67.32	66.67	6.32	6.11
47	82.37	82.19	8.51	8.22
48	70.31	68.04	6.75	6.70

durchgeführt: In eine Aufschlammung von LiAlH_4 in Ether wird die etherische Chlorsilanlösung bei 0°C eingetropft. Anschliessend lässt man langsam erwärmen und rührt über Nacht. Mittels einer Schutzgasfritte werden Feststoffe und Lösung voneinander getrennt. Da sich beträchtliche Anteile der Salze in Et_2O lösen, wird dieses Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen und durch Filtration erneut von den Feststoffen befreit. Durch Destillation im HV fallen die Reaktionsprodukte in guter Ausbeute und hoher Reinheit an. Tabelle 5 fasst die Reaktionsbedingungen zur Synthese von **23**, **38**, **42**, **47** und **49** zusammen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **23**, **38** und **49** sind in Tab. 1 aufgelistet, die von **42** finden sich unter Abschn. 3.2.1.

47 $\delta(^1\text{H})$: 7.05 (s, br, 8H, CH arom.); 4.11 (d, 1H, $^3J(\text{HH})$ 2.4 Hz), 3.89 (s, 1H, CH); 3.6, 3.43 (m, zus. 2H, SiH); 1.14–1.6 (m, 2H, CH_2); 0.75 (s, 9H, Bu^t); 0.8–1.00 (m, 1H, CH).

In Tab. 6 sind die C, H-Analysenwerte der neuen Cycloadditionsverbindungen angegeben.

Dank

Prof. Dr. J. Grobe danke ich für sein Interesse am Fortgang der Untersuchungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung und den Firmen Bayer AG und Wacker-Chemie GmbH für die Bereitstellung wertvoller Chemikalien. Die GC/MS-Analysen und die Heterokern-NMR-Spektren verdanke ich den entsprechenden Abteilungen des Organisch-Chemischen Institutes.

Literatur

- 1 N. Auner, Z. Anorg. Allg. Chem., 558 (1988) 87.
- 2 P.R. Jones und T.F.O. Lim, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2013.
- 3 P.R. Jones und T.F.O. Lim, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 8447.
- 4 R.F. Cunico, J. Org. Chem., 36 (1971) 929.
- 5 C. Minot, A. Laporterie und J. Dubac, Tetrahedron, 32 (1976) 1523.
- 6 H.G. Kuivila und C.R. Warner, J. Org. Chem., 29 (1964) 2845.
- 7 P.R. Jones, T.F.O. Lim und R.A. Pierce, J. Amer. Chem. Soc., 102 (1980) 4970.
- 8 P.R. Jones, M.E. Lee und L.T. Lin, Organometallics, 2 (1983) 1039.
- 9 N. Wiberg, (Review) J. Organomet. Chem., 273 (1984) 141; weitere Literatur dort.
- 10 N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, Chem. Ber., 119 (1986) 3498.
- 11 R.T. Conlin, M.P. Bessellieu, P.R. Jones und R.A. Pierce, Organometallics, 1 (1982) 396.
- 12 P.R. Jones und M.E. Lee, J. Organomet. Chem., 271 (1984) 299.
- 13 N. Auner, in Vorbereitung.

- 14 N. Wiberg und G. Wagner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1467.
- 15 G. Henkel und N. Auner, in Vorbereitung.
- 16 J.C. Davis und T.V. Van Auken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3900.
- 17 S.E. Cremer und C. Blankenship, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 1626.
- 18 J. Dubac, P. Mazerolles, A. Laporterie und P. Lix, *Bull. Soc. Chim. France*, 1 (1971) 125.
- 19 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- 20 G.C. Levy, R.L. Lichter und G.L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2. Ed.; Wiley, New York, 1980.
- 21 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- 22 R.K. Harris, J.D. Kennedy und W. McFarlane, in R.K. Harris, B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, 1978.
- 23 M.L. Filleux-Blanchard, N.D. An und G. Manuel, *Org. Magn. Reson.*, 11 (1978) 150.
- 24 R.S. Threlkel und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) 1.
- 25 G. Engelhardt und J. Schrame, *J. Org. Magn. Reson.*, 9 (1977) 239.
- 26 M.L. Caspar, J.B. Stothers und N.K. Wilson, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1958.