

Journal of Organometallic Chemistry, 398 (1990) 229-239
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21154

Synthese und Carben-Reaktionen von 1,2-Bis(1-diazo-2-oxoalkyl)disilanen *

Gerhard Maas * und Antonio Fronda

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)
 (Eingegangen den 30. Mai 1990)

Abstract

1,2-Bis(1-diazo-2-oxoalkyl)-1,1,2,2-tetramethyl-disilanen are obtained from (diazomethyl)ketones and 1,1,2,2-tetramethyl-disilandiyl-1,2-bis(trifluoromethanesulfonate). Decomposition of these novel bis(diazo) compounds by UV light or transition metal catalysts leads to 4,8-disubstituted 3,7-dioxa-2,6-disilabicyclo[3.3.0]octa-4,8-dienes in modest yield. Possible mechanisms for the formation of these rearranged, carbene-derived products are discussed.

Zusammenfassung

Die Titelverbindungen lassen sich aus Diazomethylketonen und 1,1,2,2-Tetramethyldisilandiyl-1,2-bis(trifluormethansulfonat) herstellen. Ihre Zersetzung durch UV-Licht oder unter Übergangsmetall-Katalyse führt in niedriger Ausbeute zu 4,8-disubstituierten 3,7-Dioxa-2,6-disilabicyclo[3.3.0]octa-4,8-dienen. Mögliche Bildungsmechanismen dieser umgelagerten Carben-Folgeprodukte werden diskutiert.

Einleitung

Die N_2 -Abspaltung aus Diazoverbindungen ist sicherlich der variationsfähigste und präparativ nützlichste Zugang zu einer Vielzahl von Carbenen [1,2]. Verbindungen, die zwei oder mehrere Diazogruppen im Molekül aufweisen, sind in dieser Hinsicht relativ wenig untersucht worden. Das Reaktionsverhalten der von ihnen abgeleiteten Carbene wird völlig von intramolekularen Folgereaktionen geprägt. Es ist z.B. über die alkalisch-thermische Spaltung der Bis-tosylhydrazone von 1,3-[3-5] und 1,4-Dicarbonylverbindungen [3,5] in aprotischen Lösungsmitteln berichtet worden, bei der intermediär die entsprechenden Bis(diazo)-Verbindungen gebildet

* Herrn Professor Dr. Wolfgang Kirmse mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

werden; die **aus** ihrem thermischen Zerfall resultierenden Carbene stabilisieren sich intramolekular unter Umlagerung, C/H-Insertion oder **formale Carbendimerisierung**. Die letztgenannte Reaktionsweise wird **auch bei** der Photolyse [6] bzw. Thermolyse [7] verschiedener **α, α' -Bis(diazo)ketone** beobachtet, wobei die so gebildeten Cyclopropenone bisweilen zu Alkinen decarbonylieren. **Auch bei** der Kupfer- oder Palladium-katalysierten Zersetzung von **Bis(diazocarbonyl)-Verbindungen** des Typs $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{COC}(\text{N}_2)\text{H}$ ($n = 3$ [8], 4, 6-16 [9]) und der Tris(diazocarbonyl)-Verbindung $\text{HC}[\text{COC}(\text{N}_2)\text{H}]_3$ [10] bilden sich die **formalen intramolekularen Carbendimeren**. **Bei** der Kupfer-katalysierten Zersetzung von **3,3-Bis(3-butenyl)-1,5-bis(diazo)-2,4-pentandion** finden an den beiden sich entwickelnden Carbenzentren **unabhängig** voneinander intramolekulare Cyclopropanierung und Carbonylylid-Bildung statt [11]. **Schließlich** beobachtet man **bei** manchen **1,3-** bzw. **1,4-Bis(diazo)-Verbindungen** **auch** den Zerfall zu einem Diazo-carben, das **anschließend** cyclisiert, z.B. **bei** der thermischen Umwandlung von **1,4-Bis(diazo)-1,4-diphenylbutan** in **3,6-Diphenylpyridazin** [3] oder von **Bis[diazo(trimethylsilyl)methyl]-phosphanen** in **4H-1,2,4-Diazaphosphole** [12].

Wir **haben kürzlich** mit dem Studium von solchen Bis(diazo)-Verbindungen begonnen, die zwischen **diesen** funktionellen Gruppen ein Siliciumatom tragen. **Nach** dem oben Gesagten sollte die intramolekulare Carben-Folgechemie einen neuen Zugang zu Sila-Heterocyclen **eröffnen**. In der Tat **erhält** man **nach** der **N_2 -Abspaltung** aus dem **Bis(1-diazo-2-oxoalkyl)silan** [**t-BuCOC(N₂)**]₂SiMe₂ ein **ungewöhnliches** [4] **Radialen**, das vermutlich **durch** Dimerisierung eines **1,3-Dioxa-2-sila-4,5,6-cycloheptatriens** entsteht [13]. In dieser Arbeit berichten wir nun über die Carben-Reaktionen von homologen **Bis(1-diazo-2-oxoalkyl)disilanen**.

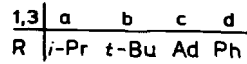
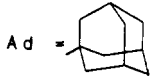
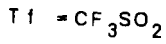
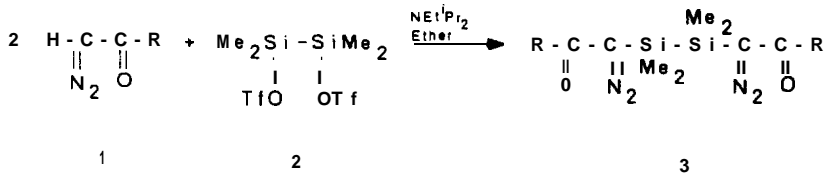
Ergebnisse

Die Synthese von (1-Diazo-2-oxoalkyl)silanen gelingt generell **durch** Umsetzung von Diazomethyl-ketonen mit Silyltriflaten in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin [14]. Im gleichen Sinne **lassen sich** die **Bis(1-diazo-2-oxoalkyl)disilane 3a-d** erhalten, wenn man die Diazomethylketone **la-d** mit **Tetramethyldisilan-1,2-diyl-1,2-ditriflat** (2) [15] im **Verhältnis** 2: 1 umsetzt. Die Diazoverbindung **1d** zersetzt sich in Substanz **schon bei** Raumtemperatur unspezifisch unter **N_2 -Abspaltung**; **auch** eine gezielte Thermolyse in siedendem **Benzol führt nicht** zu definierten Produkten.

Die UV-Bestimmung ($\lambda \geq 280$ nm) von **3a-c** in **Benzol** liefert neben **viel polymerem** Material in niedriger Ausbeute die **Bicyclen 4a-c** (Schema 1). Die **Konstitution** wurde **für 4b** exemplarisch **durch** eine Kristallstrukturanalyse abgesichert (siehe unten); **für 4a,c** ergibt sie **sich durch** die enge Übereinstimmung der **spektroskopischen** Daten mit **denen** von **4b** (Tab. 1).

Die Ausbeuten an **4a,b** **lassen sich** offensichtlich **nicht durch Übergangsmetall-katalysierte Zersetzung** der Diazoverbindungen **3a,b** steigern. **Bei** Verwendung von Palladium(II)acetat bzw. Kupfer(I)triflat sind die Ausbeuten **noch** geringer als **bei** der Photolyse. **Auch aus** der Zersetzung von **3c durch** katalytische Mengen von **$\text{Rh}_2(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_4$** konnte kein definiertes Produkt isoliert werden.

Die Diazoverbindung **2d** liefert, wie **schon bei** der Thermolyse, so **auch bei** der photolytischen oder **durch $\text{Rh}_2(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_4$** katalysierten Zersetzung keine **definierten Produkte**; die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deuten auf Oligo- und Polymeren-Bildung hin.



Bei der Photolyse von **3c** läßt sich neben **4c** und geringen Mengen einer nicht identifizierten siliciumfreien Verbindung-such em Feststoff isolieren, dem wir die Konstitution **5** zuordnen. Die Symmetrie dieser Verbindung ist in **Übereinstimmung** mit der Anzahl von **Signalen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum**. Der Vergleich relevanter spektroskopischer Daten von **5** und den literaturbekannten Silylenolethem

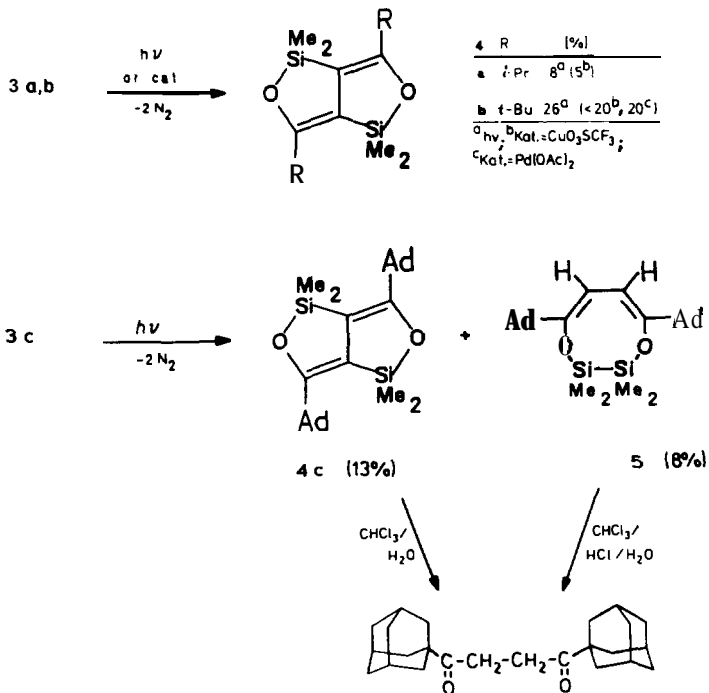


Tabelle 1

Spektroskopische Daten von **4a-c**

	¹ H-NMR ^a		¹³ C-NMR ^b				IR ^c
	SiMe ₂	Sonstige	c-1,5	C-4,8	SiMe ₂	Sonstige	
4a	0.47	1.18 (d, 12 H) 2.48 (sept, 2 H)	112.4	165.1	0.7	20.9 (CHMe ₂) 32.4 (CH)	1602, 1250, 1125,840, 820, 790, 775
4b	0.35	1.10 (18 H)	111.9	167.7	1.0	28.4 (CMe ₃) 35.6 (CMe ₃)	1590, 1250, 1110,845, 810,780
4c	0.42	1.55-2.17 (m, 30 H)	108.6	168.6	1.4	28.8 (d), 37.2 (t), 38.1 (s), 41.2 (t)	1595, 1245, 862, 815, 780

^a In CDCl₃, 90 MHz, δ in ppm. ^b CDCl₃ (**4a,b**) bzw. C₆D₆ (**4c**), 100.6 MHz, δ in ppm. ^c KBr-Preßling, cm⁻¹.

7 [16] sowie *Z, Z*- bzw. *Z, E*-**8** [16,17] unterstützt den Konstitutionsvorschlag (Tab. 2). So findet man zwischen **5** und **7** enge Parallelen im UV-Spektrum sowie für $\delta(=CH)$ im ¹H-NMR-Spektrum. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **5** überraschte zunächst die Lage des Signals für =CH (6 = 97.3 ppm), das bei höherem Feld erscheint als für typische einfache Silylenolether. Zu Vergleichszwecken wurde deswegen das bisher nicht beschriebene ¹³C-NMR-Spektrum des 1,4-Bis(siloxy)-butadiens **8** aufgenommen. Obwohl es bei der Synthese [17] als Isomerengemisch (*Z, Z*-**8**/*Z, E*-**8** = 1.2/1) anfällt, können die Signale wegen der symmetriebedingten höheren Intensität im *Z, Z*-Isomeren leicht zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung $\delta(=CH)$ wird für beide Isomere im Bereich 104.6-105.8 ppm registriert. Berücksichtigt man dann

Tabelle 2

Vergleich spektroskopischer Daten von **5**, **7** und **8**

Verbindung	¹ H-NMR $\delta(=CH)$	¹³ C-NMR $\delta(=CH)$	$\delta(DC=)$	u v $\lambda_{max} (\epsilon)$	IR $\nu(C=C)$ (cm ⁻¹)
5 ^a	4.87	97.3	160.1	254 (8600)	1621
7 ^b	4.70			248 (10500)	1650
<i>Z, Z</i> - 8 ^c	5.18	104.8	144.7		1615
<i>Z, E</i> - 8 ^c	4.98	104.6	144.7		1615
	5.38	105.8	147.0		

^a UV in CHCl₃, weitere Angaben siehe experimentellen Teil. ^b Daten aus Lit. [16]; NMR und IR in CCl₄, UV in Cyclohexan. ^c ¹H- und IR-Daten aus Lit. [16]; weitere ¹³C-NMR-Daten siehe experimentellen Teil.

Tabelle 3

Lagekoordinaten der Nicht-Wasserstoffatom in **4b**; Standardabweichungen stehen in Klammern

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Si(1)	0.5071(2)	0.1332(1)	0.4551(1)	C(7)	0.6855(6)	0.0424(2)	0.2662(2)
Si(2)	0.7735(2)	0.2506(1)	0.2716(1)	C(8)	0.7821(8)	0.0789(2)	0.1989(2)
O(1)	0.5561(4)	0.0689(1)	0.3887(1)	C(9)	0.4743(9)	0.0034(3)	0.2356(3)
O(2)	0.7240(4)	0.3154(1)	0.3375(1)	C(10)	0.8477(10)	-0.0141(3)	0.3058(3)
C(1)	0.6427(6)	0.1000(2)	0.3257(2)	C(11)	1.0666(6)	0.2549(3)	0.2622(2)
C(2)	0.6735(5)	0.1734(2)	0.3281(2)	C(12)	0.6124(7)	0.2732(2)	0.1770(2)
C(3)	0.6097(5)	0.2106(2)	0.3994(2)	C(13)	0.5962(6)	0.3427(2)	0.4597(2)
C(4)	0.6392(6)	0.2842(2)	0.4008(2)	C(14)	0.4265(8)	0.3968(2)	0.4205(3)
C(5)	0.2132(6)	0.1307(3)	0.4629(2)	C(15)	0.8072(8)	0.3844(3)	0.4873(3)
C(6)	0.6641(7)	0.1081(2)	0.5500(2)	C(16)	0.5108(9)	0.3059(3)	0.5295(2)

noch die Substituenteneffekte auf α - und β -Position einer C=C-Bindung, die sich beim Ersatz der Methyl- durch die Adamantyl-Gruppe ergeben, so werden die für 5 registrierten Werte für die olefinischen Kohlenstoffatome völlig plausibel.

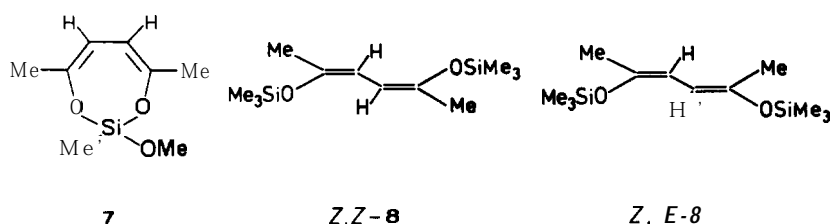


Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in **4b**

Bindungslängen			
Si(1)-O(1)	1.678(3)	Si(2)-O(2)	1.679(3)
Si(1)-C(3)	1.845(3)	Si(2)-C(2)	1.845(3)
Si(1)-C(5)	1.841(4)	Si(2)-C(11)	1.843(4)
Si(1)-C(6)	1.841(4)	Si(2)-C(12)	1.835(4)
O(1)-C(1)	1.386(4)	O(2)-C(4)	1.386(4)
C(1)-C(2)	1.331(5)	C(1)-C(7)	1.502(5)
C(2)-C(3)	1.493(5)	C(2)-C(3)	1.335(5)
C(3)-C(4)	1.335(5)	C(3)-C(4)	1.504(5)
C(4)-C(13)	1.504(5)		
Bindungswinkel			
O(1)-Si(1)-C(3)	93.5(1)	O(2)-Si(2)-C(2)	93.6(1)
O(1)-Si(1)-C(5)	107.5(2)	O(2)-Si(2)-C(11)	107.4(2)
O(1)-Si(1)-C(6)	108.2(2)	O(2)-Si(2)-C(12)	108.5(2)
C(3)-Si(1)-C(5)	117.8(2)	C(2)-Si(2)-C(11)	118.7(2)
C(3)-Si(1)-C(6)	117.8(2)	C(2)-Si(2)-C(12)	116.8(2)
C(5)-Si(1)-C(6)	109.9(2)	C(11)-Si(2)-C(12)	109.8(2)
Si(1)-O(1)-C(1)	112.1(2)	Si(2)-O(2)-C(4)	111.8(2)
O(1)-C(1)-C(2)	116.3(3)	O(2)-C(4)-C(3)	116.8(3)
O(1)-C(1)-C(7)	112.0(3)	O(2)-C(4)-C(13)	111.4(3)
C(2)-C(1)-C(7)	131.7(3)	C(3)-C(4)-C(13)	131.8(3)
Si(2)-C(2)-C(1)	141.6(3)	Si(1)-C(3)-C(4)	142.3(3)
Si(2)-C(2)-C(3)	103.8(2)	Si(1)-C(3)-C(2)	103.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	114.5(3)	C(2)-C(3)-C(4)	114.0(3)

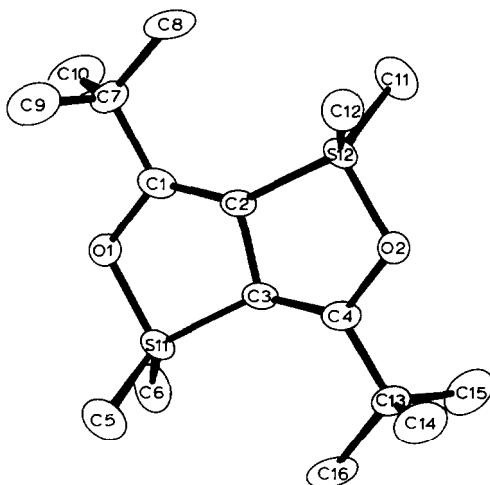


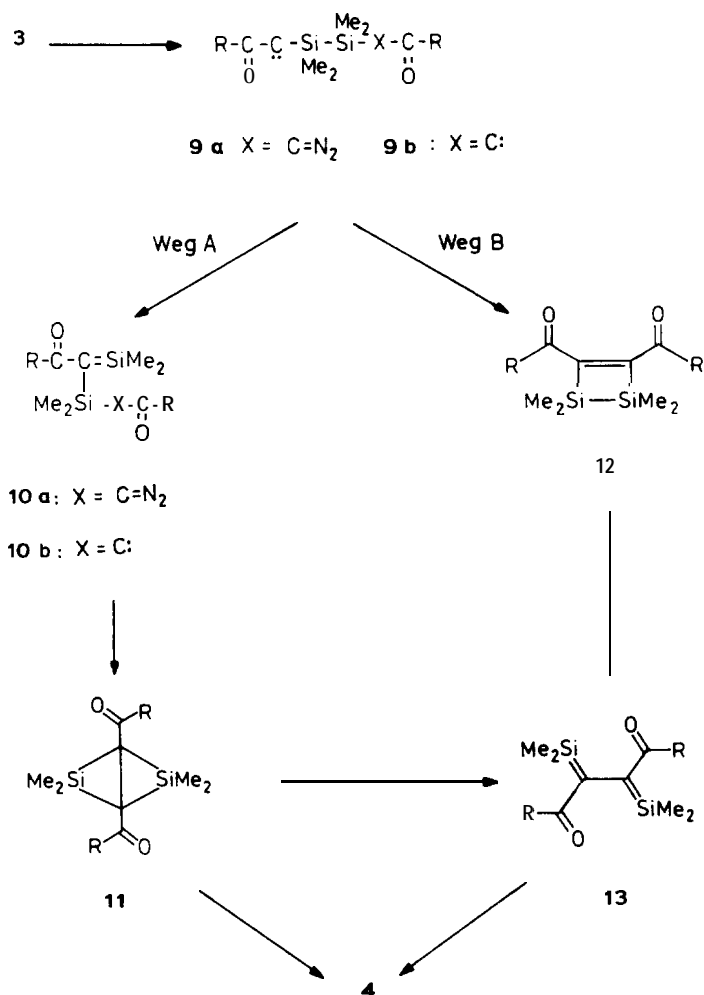
Fig. 1. ORTEP-Plot von 4b.

Ein chemischer Hinweis auf die Konstitution von 5 ergibt sich daraus, daß die sauer katalysierte Hydrolyse ebenso wie die von **4c** glatt zum 1,4-Diketon 6 führt (Schema 1); dies bedeutet, daß das Kohlenstoffgerüst beider Ringe identisch ist. Die cyclischen Silylenolether **4b,c** zeigen im übrigen eine unterschiedliche Hydrolyse-eignung. Während **4c** in feuchtem Chloroform glatt zum 1,4-Diketon 6 solvolysiert wird, bleibt 4b unter diesen Bedingungen unverändert.

Kristallstrukturanalyse von 4b. Die Lageparameter stehen in Tab. 3, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 4. Die Struktur ist in Fig. 1 dargestellt. Das bicyclische Gerüst ist innerhalb der zweifachen Standardabweichung planar. In den exocyclischen Winkeln an C(1), C(2), C(3) und C(4) macht sich die sterische Abstoßung zwischen *t*-Butyl- und SiMe₂-Gruppe bemerkbar.

Mechanismus der Carben-Reaktionen. Bei den bicyclischen Silylenolethern **4a-c** handelt es sich offensichtlich um umgelagerte Folgeprodukte einer intramolekularen Carben-Reaktion. Gleiches gilt für den monocyclischen Silylenolether 5, wobei hier entlang des Reaktionsweges noch zwei H-Atome eingebaut worden. Während über die Entstehung von 5 zur Zeit nur spekuliert werden kann, gehen mögliche Bildungsmechanismen für **4a-c** vom Diazocarben 9a oder vom Dicarben 9b aus (Schema 2). In Analogie zum bekannten Reaktionsverhalten von Acyl-disilanyl-carbenen [18,19] würde eine 1,2(Si → C)-Silyl-Verschiebung zum Silen 10 führen, das durch intramolekulare Cyclopropanierung der C=Si-Bindung zum 1,3-Diacyl-2,4-disilabicyclobutan 11 weiterreagieren könnte. Die Isomerisierung von 11 zum Endprodukt 4 könnte sowohl direkt, nämlich durch zweifache Ringerweiterung, wie auch über das 2,3-Diacyl-1,4-disila-1,3-butadien 13 erfolgen. Die spontane Ringerweiterung von Acylsiliranen haben wir schon in zwei anderen Fällen [13,20] postuliert.

Ein alternativer Weg zu 4 führt über das intramolekulare Carbendimere, das 1,2-Disila-3-cyclobuten 12. Solche Silaheterocyklen sind bereits bekannt, allerdings nicht mit Acyl-Substituenten. Die Ringöffnung von 12 zum Disilen 13, das anschließend zum bicyclischen Endprodukt 4 cyclisiert, ist unter den Photolysebedingungen nicht überraschend, wenn man die wohlbekannt photochemische elektro-



Schema 2

cyclische **Ringöffnung** von **1-Sila-2-cyclobutenen** [21–23] als Analogie heranzieht. **Nicht** klar ist, ob die **1,2-Disila-3-cyclobutene** **12** **auch** unter den Bedingungen der **Übergangsmetall-katalysierten** Zersetzung der Diazoketone **3** die **Ringöffnung** zu **13** eingehen **können**. Soweit bekannt, scheint eine rein thermische **Ringöffnung** erst **bei** wesentlich **höheren** Temperaturen zu erfolgen [24]. Die **Übergangsmetall-katalysierte Ringöffnung** **12** → **13** ist allerdings nicht von der Hand zu weisen, vgl. dazu die **Pd(II)-katalysierte** Insertion von Alkinen in die Si-Si-Bindung von **1,2-Disila-3-cyclobutenen** [25].

Zum **gegenwärtigen** Zeitpunkt **läßt sich** nicht zwischen den beiden in Schema 2 vorgeschlagenen Bildungswegen für die **Bicyclen** **4** unterscheiden. Wir favorisieren allerdings Weg A aufgrund der Tatsache, **daß** die Bildung von Cyclobutenen **aus** **1,4-Dicarbenen** bisher nicht beobachtet **worden** ist. Der Ersatz zweier C- **durch** **Si-Atome** im **1,4-Dicarbon** **macht** die **1,4-Cyclisierung** wegen der **größeren Bindungsabstände** eher **noch** unwahrscheinlicher.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen (außer den Hydrolysen) wurden in getrockneten Lösungsmitteln und in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Photolysen wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [Philips HPK 125 W (für 3b,c) bzw. Heraeus TQ 150W (für 3a)] in Bestrahlungsapparaturen aus Pyrex-Glas durchgeführt. Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 der Fa. Merck, Korngröße 0.063-0.2 mm, verwendet.

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturangaben erhalten: **1a** [26], **1b** [27], **1c** [28], **1d** [27], **2** [15], Cu(I)trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex (CuO₃SCF₃ · 0.5 C₆H₆) [29].

Bis(1-diazo-2-oxoalkyl)disilane 3a–d; allgemeine Vorschrift

Die Lösung von Diazoketon **1** (10 mmol) und Ethyldiisopropylamin (1.29 g, 1.74 ml, 10 mmol) in Ether (50 ml) wird bei 0°C mit **2** (2.07 g, 1.42 ml, 5 mmol) versetzt. Man rührt noch 3–4 h bei Raumtemperatur, filtriert vom ausgefallenen Ethyldiisopropylammonium-triflat ab und wäscht mit 3 × 10 ml Ether nach (für **3c**: 10 × 10 ml Ether). Die vereinigten Filtrate werden eingedampft. Die weitere Behandlung der Rohprodukte folgt nachstehend.

1,2-Bis(1-diazo-3-methyl-2-oxobutyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan (3a)

Die Verbindung ist ein gelbes Öl, welches destillativ und säulenchromatographisch nicht weiter gereinigt werden kann. IR (Film): 2060 (CN₂), 1625 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ 0.32 (12 H, SiMe), 1.13 (12 H, d, CHMe₂), 2.95 (2 H, sept, CH).

1,2-Bis(1-diazo-3,3-dimethyl-2-oxobutyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan (3b)

Durch Umkristallisieren aus Pentan erhält man gelbe Kristalle vom Schmp. 88°C; Ausb.: 1.37 g (75%). IR (KBr): 2060 (CN₂), 1610 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ 0.29 (12 H, SiMe), 1.27 (18 H, CMe₃), ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ -4.1 (SiMe), 26.6 (CMe₃), 45.4 (CMe₃), 49.2 (CN), 203.8 (C=O). Analyse: Gef.: C, 51.3; H, 8.08; N, 13.6; C₁₆H₃₀N₄O₂Si₂ (366.61) ber.: C, 52.42; H, 8.24; N, 15.28%.

1,2-Bis[2-(1-adamantyl)-1-diazo-2-oxoethyl]-1,1,2,2-tetramethyldisilan (3c)

Der feste Rückstand wird mit 3 × 5 ml Ether gewaschen. Es verbleiben 2.24 g (86%) **3c** als gelbes, hydrolyseempfindliches Pulver vom Schmp. 102°C. IR (CHCl₃): 2050 (CN₂), 1580 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ 0.27 (12 H, SiMe), 1.6–2.1 (m, 30 H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ -4.1 (SiMe), 28.0 (d), 36.4 (t), 38.8 (t), 48.1 (s), 49.1 (s), 202.7 (C=O). Die Substanz ist mit Spuren an **1c** verunreinigt, das durch Hydrolyse gebildet wird.

1,2-Bis(1-diazo-2-oxo-2-phenylethyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan (3d)

Durch Umkristallisieren aus Ether erhält man 1.13 g (56%) **3d** als gelbes Pulver. Die Verbindung zersetzt sich unter N₂-Abspaltung langsam bei Raumtemperatur und schnell oberhalb von ca. 60°C; sie kann jedoch bei -30°C aufbewahrt werden. IR (KBr): 2055 (CN₂), 1585 cm⁻¹ (br, C=O). ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ 0.58 (12 H, SiMe), 7.28–7.75 (10 H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ -4.0

(SiMe), 54.3 (CN), 126.8 (d), 128.5 (d), 131.4 (d), 138.0 (s), 193.3 (C=O). Analyse: Gef.: C, 57.9; H, 5.5; N, 13.2; $C_{20}H_{22}N_4O_2Si_2$ (406.09) ber.: C, 59.15; H, 5.46; N, 13.75%.

4,8-Diisopropyl-2,2,6,6-tetramethyl-3,7-dioxa-2,6-disilabicyclo[3.3.0]octa-4,8-dien (4a)

(a) Die Lösung von ungereinigtem **3a**, das aus 10 mmol **1a** hergestellt worden war (siehe oben), in 150 ml Benzol wird bis zum Aufhören der N_2 -Entwicklung bestrahlt (7 h, 75% des theoretischen Gasvolumens). Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Slige dunkelbraune Rickstand wird dreimal aus Pentan umkristallisiert. Man erhält 0.23 g **4a** (8%, bezogen auf **1a**) als farblose Nadeln vom Schmp. 81°C. Die Verbindung kann bei 120°C/0.01 Torr sublimiert werden. In Substanz geht **4a** bei Raumtemperatur unter Argon in ein Öl über. Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

(b) Die Lösung von **3a**, hergestellt aus 10 mmol **1a** (siehe oben), in 20 ml Toluol wird während 5 h zu 0.20 g (0.08 mmol) $CuO_3SCF_3 \cdot 0.5C_6H_6$ in 20 ml Toluol getropft. Dann wird das Solvens entfernt und der Rückstand an 50 g Kieselgel aufgetrennt (Laufmittel Chloroform). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pentan erhält man 0.14 g (5%) **4a**.

4,8-Di(t-butyl)-2,2,6,6-tetramethyl-3,7-dioxa-2,6-disilabicyclo[3.3.0]octa-4,8-dien (4b)

(a) Die Lösung von 2.00 g (5.4 mmol) **3b** in 45 ml Benzol wird bis zum Ende der N_2 -Entwicklung bestrahlt (2.75 h, 75% der berechneten Gasmenge). Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand zweimal aus Pentan umkristallisiert. Man erhält 0.47 g (26%) **4b** als farblose Nadeln vom Schmp. 163°C. Analyse: Gef.: C, 61.0; H, 9.63; $C_{16}H_{30}O_2Si_2$ (310.58) ber.: C, 61.87; H, 9.73%.

(b) Zur Lösung von 3.67 g (10 mmol) **3b** in 40 ml Ether gibt man 0.16 g (0.7 mmol) Palladium(II)acetat und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Man ersetzt das Solvens durch Chloroform, filtriert über 10 g Kieselgel, dampft ein und kristallisiert den Rückstand aus Pentan urn. Ausbeute: 0.62 g (20%) **4b**.

4,8-Di(1-adamantyl)-2,2,6,6-tetramethyl-3,7-dioxa-2,6-disilabicyclo[3.3.0]octa-4,8-dien (4c) und 5,8-Bis(1-adamantyl)-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-dioxa-2,3-disila-5,7-cyclooctadien (5)

Die Lösung von **3c** (2.61 g, 5.0 mmol) in 45 ml Benzol wird bis zum Ende der N_2 -Entwicklung bestrahlt (3 h, 80% der berechneten Gasmenge). Das Lösungsmittel wird bei 20°C/0.01 Torr entfernt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an 75 g Kieselgel aufgetrennt (Laufmittel: Chloroform). Die erste Fraktion wird vom Solvens befreit und der Rückstand mit 3 x 5 ml Pentan gewaschen. Es verbleiben 0.30 g (13%) **4c** als farbloses Pulver vom Schmp. 174°C. EI-MS (70 eV): *m/e* 467 (100%, $M^+ + 1$), 466 (79%, M^+). 135 (92%, $C_{10}H_{15}$). Analyse: Gef.: C, 69.6; H, 8.80; $C_{28}H_{42}O_2Si_2$ (466.83) ber.: C, 72.04; H, 9.06%.

Die vereinigten Pentan-Extrakte sowie die nachfolgenden beiden Fraktionen der Säulenchromatographie werden vereinigt. Eine erneute Säulenchromatographie (60 g Kieselgel, Petrolether-Ether, 9 : 1) liefert nacheinander 187 mg (8%) **5** und 55 mg eines siliciumfreien nichtidentifizierten Feststoffs. **5**: Schmp. 252°C. IR (KBr): 1621, 1250, 1200, 1125, 1042, 902, 798 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz): δ 0.28 (SiMe₂), 1.47-2.13 (m, Adamantyl), 4.87 (s, =CH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100.6 MHz): δ -1.7 (Me), 28.4 (d), 36.9 (t), 38.2 (s), 40.2 (t), 97.3 (=CH, J(C,H) = 154 Hz),

160.0 (OC=). EI-MS (70 eV): 410 ($M^+ - \text{SiMe}_2$, 100%). Analyse: Gef.: C, 72.0; H, 9.6; $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Si}_2$ (468.84) ber.: C, 71.73; H, 9.45%.

1,4-Bis(1-adamantyl)-1,4-butandion (6)

(a) Die Mischung von **4c** (0.29 g, 0.6 mmol) in 13 ml CHCl_3 und 0.1 ml Wasser wird 15 h gerührt. Die zunächst vorhandene Suspension verschwindet nach 3 h. Man dampft bei 20° C/0.1 Torr ein und reinigt den Rückstand durch Sgiulenchromatographie (40 g Kieselgel, Laufmittel Chloroform). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether erhält man 0.18 g (82%) **6** vom Schmp. 131° C (Lit. [30]: 132–133° C). IR (KBr): 1670 cm^{-1} (br, C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ 1.60–2.11 (m, 30 H), 2.70 (s, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ 27.9 (d), 29.9 (t, COCH₂), 36.5 (t), 38.3 (t), 46.1 (s), 214.5 (C=O). EI-MS (17 eV): m/e 354 (21% M^+), 219 (29%), 163 (5%), 135 (100%).

(b) Die Lösung von **5** (0.10 g) in CHCl_3 (10 ml) wird mit 0.5 ml konz. HCl versetzt. Nach 3 h wird aufgearbeitet wie vorstehend beschrieben: 50 mg (66%) **6**.

Z,Z- und Z,E-2,5-Bis(trimethylsiloxy)-2,4-hexadien (8)

Die Synthese nach Lit. [17] liefert ein destillativ und säulenchromatographisch nicht trennbares Isomerenmischung, Z, Z/Z, E = 1.2/1. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): Signale für Z,Z-8: δ 0.58 (SiMe_3), 22.78 (Me), 104.83 (=CH), 144.97 (OC=C); Signale für Z,E-8: δ 0.24 (SiMe_3), 18.16 und 22.78 (Me), 104.62 und 105.77 (=CH), 144.72 und 146.97 (OC=C).

Kristallstrukturanalyse von 4b

Kristalldaten. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_2$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 6.187(3)$, $b = 17.949(3)$, $c = 17.173(3)$ Å, $\beta = 97.58(2)^\circ$; $Z = 4$, $D_x = 1.09 \text{ g cm}^{-3}$; Kristallgröße 0.65 · 0.35 · 0.35 mm.

Datensammlung. Im Bereich $2.0 \leq \theta \leq 23.0^\circ$ wurden 2617 unabhängige Reflexe gemessen (Diffraktometer Enraf-Nonius-CAD4, monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung, $\theta/2\theta$ -Scan, Reflexbreite $0.85 + 0.35(\tan \theta)^\circ$). Ein Intensitätsverlust von maximal 2.9%, der an drei Kontrollreflexen ermittelt wurde, wurde linear korrigiert. Es wurde keine Absorptionskorrektur vorgenommen ($\mu = 1.82 \text{ cm}^{-1}$).

Strukturlösung und -verfeinerung. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit einer Full-matrix-Least-squares-Methode verfeinert. Die H-Atome wurden in einer ΔF -Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert (H10C wurde berechnet und nicht verfeinert). Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.043$, $R_w = (\sum \Delta^2 F / \sum F_0^2)^{1/2} = 0.046$ (2068 Reflexe mit $Z > 2\sigma(I)$), 301 Variable, Shift/Error-Verhältnis ≤ 1.29). Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SDP (Enraf-Nonius, Delft, Holland) durchgeführt [31*].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

* Die Literaturummex mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Literatur

- 1 Neueste **Übersicht**: M. Regitz (Hrsg.), **Methoden der Organischen Chemie** (Houben-Weyl), Band **E19b**, Teil 1 und 2, Thieme **Verlag**, Stuttgart, 1989.
- 2 W. Kirmse, **Carbene Chemistry**, 2. Auflage, Academic Press, New York, 1971.
- 3 R.K. Bartlett und T.S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, C, (1967) 1964.
- 4 W. Kirmse und H.-W. **Bücking**, *Liebigs Ann. Chem.*, 711 (**1968**) 31.
- 5 K. Geibel und H. **Mäder**, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1645.
- 6 B.M. Trost und P.J. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7421.
- 7 M. Regitz, H.J. Gelhaar und J. **Hocker**, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1743.
- 8 (a) I. Ernest und J. Hofman, *Chem. Listy*, 45 (1951) 261; *Chem. Abstr.*, 46 (1952) 7048. (b) J. Font, F. Serratosa und J. **Valls**, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, (1970) 721.
- 9 S. **Kulkowit** und M.A. **McKervey**, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, (1978) 1069.
- 10 J. Font, F. Loper und F. Serratosa, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 2589.
- 11 A. **Gillon**, D. **Ovadia**, M. Kapon und S. Bien, *Tetrahedron*, 38 (1982) 1477.
- 12 H. Keller und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 925.
- 13 A. **Fronda** und G. **Maas**, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1750; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1663.
- 14 G. **Maas** und R. Brückmann, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 2801.
- 15 K. **Matyaszewski** und Y.L. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 7.
- 16 M.E. Childs und W.P. Weber, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1799.
- 17 B. Rigo, D. Valligny, S. Taisne und D. Couturier, *Synth. Commun.*, 18 (1988) 167.
- 18 A. Sekiguchi, T. Sato und W. **Ando**, *Organometallics*, 6 (1987) 2337.
- 19 K. Schneider, B. Daucher, A. **Fronda** und G. **Maas**, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 587; sowie dort **zitierte** Arbeiten.
- 20 R. Brückmann, K. Schneider und G. **Maas**, *Tetrahedron*, 45 (1989) 5517.
- 21 D. **Tzeng**, R.H. **Fong**, H.S.D. **Soysa** und W.P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) 153.
- 22 M.G. Steinmetz, B.S. Udayakumar und M.S. Gordon, *Organometallics*, 8 (1989) 530.
- 23 R.T. **Conlin**, S. Zhang, M. Namavari, K.L. **Bobbitt** und M.J. Fink, *Organometallics*, 8 (1989) 571.
- 24 T.J. Barton und J.A. **Kilgour**, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7746.
- 25 H. **Sakurai**, T. Kobayashi und Y. Nakadaira, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) C43.
- 26 M. Regitz und F. **Menz**, *Chem. Ber.*, 101 (**1968**) 2662.
- 27 K.B. Wiberg und T.H. Hutton, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5367.
- 28 H. Stetter, M. **Schwarz** und A. **Hirschhorn**, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1629.
- 29 R.G. Salomon und J.K. **Kochi**, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3300.
- 30 H. Stetter und E. Rauscher, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2054.
- 31 Weitere **Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können** beim Fachinformationszentrum **Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH**, D-7514 **Eggenstein-Leopoldshafen 2**, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54573, der Autoren und des **Zeitschriftentitels** angefordert werden.