

Journal of Organometallic Chemistry, 406 (1991) 303–308
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21447

Chemie der schweren Carben-Analogen R_2M , $M = Si, Ge, Sn$

XV *. Synthese neuer *Spiro*-Germanium-Verbindungen durch 1,4-Cycloaddition von cyclischem Diaminogermylen mit 1,3-Butadienen und Hetero-1,3-butadienen

G. Billeb **, K. Bootz **, W.P. Neumann * und G. Steinhoff **

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund, Otto-Hahn-Str. 6, W-4600 Dortmund 50 (Deutschland)

(Eingegangen den 27. September 1990)

Abstract

New 4-germa-*spiro*[3,4]oct-6-enes are formed under mild conditions by the cyclic diaminogermylene (1) [5] with 1,3-butadienes, 1-oxa- or 1-aza-1,3-butadienes, 1,2-diketones or 1,4-diaza-1,3-butadienes in high yields.

Zusammenfassung

Neue 4-Germa-*spiro*[3,4]oct-6-ene werden unter moderaten Reaktionsbedingungen aus dem cyclischen Diaminogermylen (1) [5] mit 1,3-Butadienen, 1-Oxa- bzw. 1-Aza-1,3-butadienen, 1,2-Diketonen und 1,4-Diaza-1,3-butadienen in hohen Ausbeuten gebildet.

Einleitung

Die Reaktionen von Butadienen bzw. Heterobutadienen mit freiem Singulett-Dimethylgermylen sind an zahlreichen Beispielen untersucht worden [1a,6]. Man erhält im allgemeinen die 1,4-Cycloaddukte oder Folgeprodukte einer—bisher nicht direkt nachgewiesen— 1,2-Cycloaddition. In Konkurrenz hierzu steht die sehr schnelle ($k \approx 2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) Polymerisation des Dimethylgermylens, sie unterbindet sicher manche möglichen, aber langsameren Cycloadditionen.

Zur Vermeidung dieser oft limitierenden Konkurrenzreaktion wird mit 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4-diazasilagermetidin (Veith's Germylen) $\text{Ge}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$

* Für XIII. und XIV. Mitt. siehe Lit. [1].

** Teile der Dissertationen, siehe Lit. [2–4].

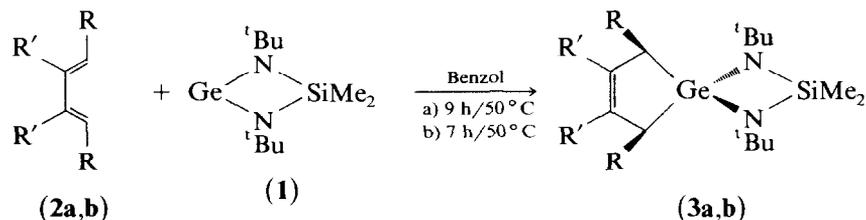
(1) [5] ein stabiles, in Lösung monomeres Germylen eingesetzt. Über dessen Verhalten bei Cycloadditionen ist bisher sehr wenig bekannt. Mit Alkyl-, Aryl- und Acyl-aziden entstehen interessante Bisspiro-tricyclo-heterodecane [7].

Dabei war auch die Frage zu klären, ob **1** sich gegenüber Dienen und Heterodienen als echtes Germylen verhält, also mit seinem Elektronenpaar am Ge reagiert, so wie z.B. Me_2Ge , oder ob andere Orbitalverhältnisse wirksam sind. So verhält sich **1** gegenüber Aziden eher als Lewis-Säure [7,8]. Bemerkenswert sei in diesem Zusammenhang auch, daß MO-Berechnungen für das analoge Diaminostannylene, $\text{Sn}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{SiMe}_2$, dessen HOMO nicht an das Sn, sondern an die N-Atome als einsame Elektronenpaare lokalisieren [9].

Daher berichten wir hier erstmals über Reaktionen des Diaminogermylens **1** mit 1,3-Butadienen und Hetero-1,3-butadienen.

Reaktionen mit 1,3-Dienen

Durch Umsetzung von **1** mit 1,3-Butadienen **2** erhält man Germacyclopenten-derivate **3**. So reagiert **1** mit 2,3-Dimethylbutadien glatt bei 50°C in 9 h zur erwarteten, überraschend stabilen *Spiro*-Verbindung **3a**. Sie ist z.B. an der Luft auch nach mehreren Stunden nicht sichtbar verändert.



(a: R = H, R' = Me; b: R = COOMe, R' = H)

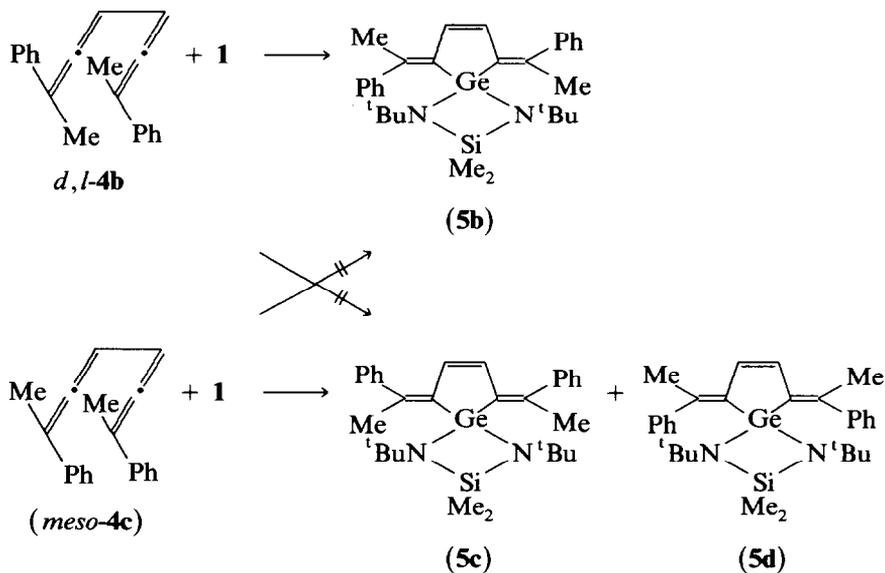
Das konjugierte Dien 2,7-Dimethyl-octa-2,3,5,6-tetraen **4a**, ein Diallylen, gibt das analysenreine, einwandfrei durch ^1H -, ^{13}C -NMR und MS identifizierte, zu **5b** analoge Diisopropylidenderivat **5a**.

Im Falle des Muconsäure-esters **2b**, der schon bei 25°C reagiert, erhält man ausschließlich das energetisch ungünstigere *syn*-Produkt **3b**, was auf einen konzertierten Mechanismus der Cycloaddition und auf den Singulett-Charakter des Diaminogermylens schließen läßt.

Der exakte chemische Beweis dafür wird durch die Reaktion mit der *d,l*- bzw. *meso*-Form des 2,7-Diphenyl-octa-2,3,5,6-tetraens **4b** bzw. **4c** [1a,10] geliefert. Man erhält in beiden Fällen ausschließlich die Produkte **5b** bzw. **5c** + **5d** aus einem disrotatorischen Ringschluß.

Der sechsfache Überschuß von **5c** im Verhältnis zu **5d** ist darauf zurückzuführen, daß **1** von der sterisch weniger gehinderten Seite, nämlich von der Seite der Methylgruppen, angreift.

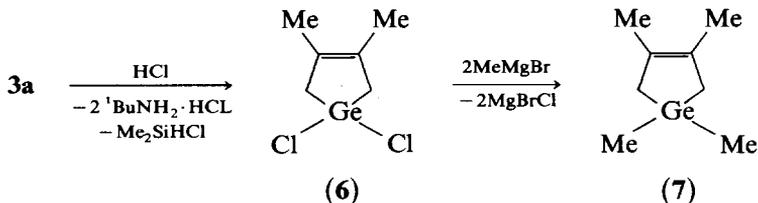
Gegenüber den genannten Dienen **2a-c**, **4a-c** verhält sich also **1** ganz analog wie Me_2Ge , demnach als echtes Germylen und schweres Carben-Analoges im Singulett-Zustand. Als Mechanismus der Cycloaddition darf daher eine konzertierte, thermisch erlaubte $[4+2]$ pericyclische, cheletrope Reaktion angenommen werden. Die rasche Reaktion des elektronenarmen Dien-Systems des Muconsäure-esters **2b** spricht dabei für ein nucleophiles Verhalten von **1**.



Überraschend war danach für uns das Verhalten von **1** gegenüber 1,4- und 2,3-Diphenyl-butadien. Letzteres ist ein sehr guter Fänger für Me_2Ge . Wir konnten jedoch keinerlei Cycloaddukte **3** nachweisen, vielmehr wird **1** schon bei $25^\circ C$ zersetzt, und das Dien polymerisiert. Größerer Dienüberschuß beschleunigt dies, z.B. bei 3 Mol 1,4-Diphenyl-butadien pro Mol **1** auf 1 h. tBuBr fing keine Ge-Radikale ab, lieferte aber viel Isobutan. Mit 2,3-Diphenyl-butadien fanden wir keine Polymere, wohl aber einen Abbau von **1** schon nach Minuten.

Hier verhält sich **1** jedenfalls nicht germylen-konform. Sein eingangs erwähnter ambivalenter Charakter, möglicherweise als Lewis-Säure, tritt hervor. Zur Klärung sind weitere Versuche und auch die Kenntnis der HOMO-LUMO-Beziehungen nötig.

Die Aminoreste der Germa-Spiro-Verbindungen **3,5** lassen sich z.B. durch Halogenwasserstoff in Benzol abspalten, und man erhält ein Dichlorgermacyclopenten-derivat, das durch $MeMgBr$ in die entsprechende Dialkylverbindung, das formale Additionsprodukt des Dimethylgermylens, überführt werden kann, z.B.:



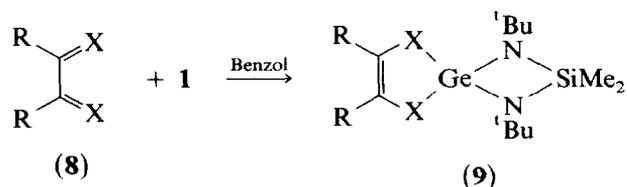
Ganz analog lassen sich auch die Addukte **5a-d** derivatisieren. Eine direkte Umsetzung der Diamino- zur Dimethylverbindung, analog wie bei den entsprechenden Stannyilverbindungen [1a], war nicht möglich.

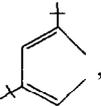
Das teilweise unterschiedliche Verhalten von **1** und Me_2Ge trat oben bereits hervor. Es wird weiterhin belegt durch Inertheit von **1** gegenüber Styrol und

α -Methylstyrol (Me_2Ge bildet hier glatt 3,4-Diphenyl-germa-cyclopentane [1a]) und Alkine wie Tolan, Phenylacetylen, ${}^t\text{BuC}\equiv\text{CCN}$, 1-Hexin (Me_2Ge bildet hier eine Vielzahl von Germa-heterocyclen [1a]).

Trans-Stilben und Allene $\text{HC}=\text{C}=\text{CHR}$, $\text{R} = \text{Cyclohexyl}$, ${}^t\text{Bu}$, CN , blieben ebenfalls, wie mit Me_2Ge , unverändert, sowie auch die Alkine $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OMe}$ und $(\text{MeOCH}_2)_2\text{C}_2$. Das gilt für Umsetzungen bei 25 und 75 °C sowie unter Belichtung. Es folgt, daß **1** in seiner Reaktivität häufig von Me_2Ge übertroffen wird.

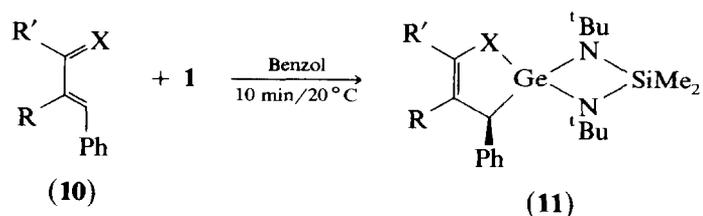
Dagegen lassen sich 5,8-Dioxa-1,3-diaza- bzw. 1,3,5,8-Tetraaza-2-sila-4-germa-*spiro*[3,4]-octene (**9**) leicht durch Umsetzung von **1** mit 1,2-Diketonen bzw. 1,4-Diazabutadienen **8** darstellen, z.B.:



(a: $\text{X} = \text{O}$, $\text{R} = \text{Ph}$, 6 h/70 °C; b: $\text{X} = \text{O}$, $\text{R}-\text{R} =$ , 30 min/20 °C; c: $\text{X} = \text{N}{}^t\text{Bu}$, $\text{R} = \text{H}$, 30 min/20 °C; d: $\text{X} = \text{NpTolyl}$, $\text{R} = \text{H}$; 30 min/20 °C)

Die Reaktionen verlaufen unter moderaten Bedingungen quantitativ, oftmals bereits bei Raumtemperatur.

Als weitere Heterobutadiene werden 1-Oxa- und 1-Aza-1,3-butadiene **10** (Vinylketone bzw. -aldehyde und Vinylimine) mit **1** umgesetzt. Auch hier erhält man bei Raumtemperatur spontan und quantitativ die entsprechenden 1,4-Cycloaddukte, 5-Oxa-1,3-diaza- bzw. 1,3,5-Triaza-2-sila-4-germa[3,4]-okt-6-ene **11**, z.B.:



(a: $\text{X} = \text{O}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$; b: $\text{X} = \text{O}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{H}$; c: $\text{X} = \text{NPh}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{H}$; d: $\text{X} = \text{NPh}$, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}$)

Die Auswahl der Heterodiene wird anscheinend nur durch sterische Faktoren eingeschränkt. So lassen sich z.B. 3,3-Diphenylpropenal oder 1,3,3-Triphenylpropenon nicht zur Reaktion bringen. Ebenso wird durch Donorsubstituenten (z.B. im Zimtaldehydphenylhydrazon) die Reaktivität des Heterodiens zu sehr herabgesetzt.

– 0.31 (s, 3 H, SiMe); 0.58 (s, 9 H, ¹Bu); 2.32 (s, 3 H, =C–Me); 7.2–7.33 (m, 5 H, Ph–H). ¹³C-NMR (CDCl₃) **5c**: 6.36 (SiMe); 24.97 (=C–Me); 33.92 (¹Bu); 50.87 (¹Bu_q); 126.81, 127.99, 133.21 (Ph, =CH); 136.74 (Ph); 143.17, 144.09 (C=C). **5d**: 4.03 (SiMe); 23.83 (=C–Me); 33.72 (¹Bu); 47.66 (¹Bu_q); 126.72, 126.81, 128.12, 128.62 (Ph, =CH); 136.74 (Ph_q); 144.09, 144.81 (C=C).

6: im Reaktionsgemisch: ¹H-NMR (C₆H₆): 0.33–0.44 (breit SiMe); 1.33 (breit N¹Bu); 1.75 (s, –CH, =C–Me).

7: Das Reaktionsgemisch mit **6** wird durch einen Ar-Strom von HCl-Gas befreit und bei 10 °C grignardiert. Ausbeute nach üblicher Aufarbeitung 65 mg (55%); ¹H-NMR (CCl₄): 0.3 (s, 6 H, GeMe); 1.5 (s, 4 H, –CH₂–); 1.7 (s, 6 H, =C–Me).

9a: ¹H-NMR (CDCl₃): 0.38 (s, 6 H, SiMe); 1.27 (s, 18 H, ¹Bu); 7.77 (m, 10 H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): 4.43 (SiMe); 34.15 (¹Bu); 51.27 (¹Bu_q); 127.09, 127.66, 128.00 (CH); 134.39, 136.48 (C_q).

9c: ¹H-NMR (CDCl₃): 0.03 (s, 6 H, SiMe); 1.21 (s, 18 H, ¹Bu); 1.44 (s, 18 H, ¹Bu), 5.87 (s, 2 H, =CH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 5.18 (SiMe); 30.77, 34.66 (¹Bu); 51.17, 53.65 (¹Bu_q); 109.34 (=CH).

11a: ¹H-NMR (CDCl₃): 0.33, 0.40 je (s, 3 H, SiMe); 0.70, 1.25 je (s, 9 H, ¹Bu); 3.97 (d, 1 H, GeCH, ³J = 3.6 Hz); 5.67 (d, 1 H, =CH); 7.0–8.0 (m, 10 H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): 5.38, 5.79 (SiMe); 33.75, 33.79 (¹Bu); 39.70 (GeCH); 50.09, 51.11 (¹Bu_q); 96.17 (=CH); 125.24–128.52 (CH); 135.70, 140.22, 158.00 (C_q).

11c: ¹H-NMR (CDCl₃): 0.33, 0.40 je (s, 3 H, SiMe); 0.47, 1.10 je (s, 9 H, ¹Bu); 3.80 (m, 1 H, GeCH); 5.10 (m, 1 H, =CH), 7.05–7.50 (m, 11 H, Ph und =CH–N). ¹³C-NMR (CDCl₃): 5.63, 5.90 (SiMe); 33.36, 34.36 (¹Bu); 38.76 (GeCH); 49.99, 51.24 (¹Bu_q); 100.70 (=CH); 116.86–128.81 (CH), 136.84 (=CHN), 140.78, 146.37 (C_q).

12: ¹H-NMR (CDCl₃): 3.90 (m, 2 H, CH); 4.23 (m, 1 H, CH); 7.30–8.25 (m, 10 H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): 39.22 (CH₃); 50.01 (CH); 128.15–134.07 (CH); 135.47, 135.62 (C_q); 196.22 (C=O).

Dank

Die Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- 1 (a) XIV. Mitt.: W.P. Neumann, Chem. Rev., im Druck; (b) XIII. Mitt.: G. Billeb, H. Brauer, S. Maslov und W.P. Neumann, J. Organomet. Chem., 373 (1989) 11.
- 2 G. Billeb, Dr. rer. nat. Dissertation Universität Dortmund, 1990.
- 3 K. Bootz, Dr. rer. nat. Dissertation Universität Dortmund, 1989.
- 4 G. Steinhoff, Dr. rer. nat. Dissertation Universität Dortmund, 1987.
- 5 (a) M. Veith und M. Grosser, Z. Naturforsch. B., 37 (1982) 1375; (b) Übersicht: M. Veith, Angew. Chem., 99 (1987) 1.
- 6 E. Michels und W.P. Neumann, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 2455; W.P. Neumann, H. Sakurai, G. Billeb, H. Brauer, J. Köcher und S. Viebahn, Angew. Chem., 101 (1989) 1074.
- 7 W.P. Neumann und R.C. Obloh, Bull. Soc. Chim. Belg., European Section, im Druck.
- 8 Zusammenfassend diskutiert bei Lit. 5b.
- 9 C. Glidewell, Chem. Scr., 27 (1987) 437.
- 10 M. Schriewer und W.P. Neumann, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 897.
- 11 E. Lukevics, L. Ignatovich, N. Porsirova und S. Germane, Appl. Organomet. Chem., (1988) 115.