

JOM 24099PC

Preliminary Communication

Bildung und Umwandlung des instabilen 2-tert-Butyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-silens

Clemens Krempner und Hartmut Oehme

Fachbereich Chemie der Universität Rostock, D-18051 Rostock
(Deutschland)

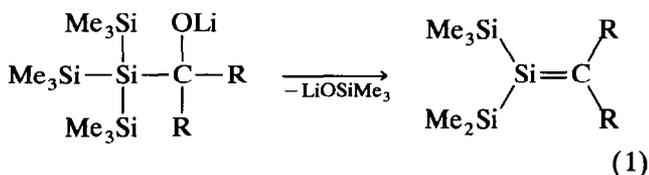
(Eingegangen den 20. Juli 1993)

Abstract

After deprotonation under elimination of trimethylsilylanolate 1-hydroxy-2,2-dimethyl-1-tris(trimethylsilyl)silyl-propane **3**, that can be made by interaction of tris(trimethylsilyl)silyl-magnesiumbromide with pivalinaldehyde, reacts according to a Peterson type mechanism to give the unstable 2-tert-butyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-silene **4**, that in absence of trapping agents dimerizes to 1,1,2,2-tetrakis(trimethylsilyl)-3,4-di-tert-butyl-1,2-disilacyclobutane **5**. Addition of tert-butyl-lithium or phenyllithium across the Si=C bond of the transient **4** results in formation of neopentyl-tert-butyl-bis(trimethylsilyl)-silane **6** and neopentyl-phenyl-bis(trimethylsilyl)-silane **7**, respectively; deprotonation of **3** in presence of 2,3-dimethylbutadiene leads to 3,4-dimethyl-6-tert-butyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-3-ene **8**.

Key words: Silene; Disilacyclobutane; Magnesium

Die Modifizierung der Peterson-Reaktion in dem Sinne, daß durch Eliminierung von Trimethylsilylanolat aus deprotonierten α -Hydroxyalkylpolysilanen Si=C-Systeme, Silene, gebildet werden (Gl. (1)), hat sich in jüngster Vergangenheit als aussichtsreicher Zugang zu dieser interessanten Verbindungsklasse erwiesen [1–3].



Wir haben unsere eigene diesbezügliche Konzeption [4,5], nach der wir Tris(trimethylsilyl)silyllithium **1** mit verschiedenen aliphatischen Ketonen umgesetzt und beobachtet hatten, daß dabei abhängig von den Reaktionsbedingungen Bis(trimethylsilyl)-trimethylsilyloxyalkane **A** oder die Polysilane **B** resultieren (Gl. (2)), weitergeführt und einem schrittweisen Vorgehen den Vorzug gegeben, indem die aus der Einwirkung von **1**

auf Carbonylverbindungen zunächst gebildeten α -Hydroxyalkylpolysilane isoliert und nachfolgend durch Deprotonierung in entspr. Silene bzw. deren Folgeprodukte umgewandelt werden. Der Einsatz isolierter reiner α -Hydroxyalkylpolysilane zur Synthese von Silenen nach dem Peterson-Mechanismus hat gegenüber einer *in-situ*-Gewinnung dieser Precursoren den entscheidenden Vorteil einer freien Wahl des Reaktionsmediums und der zur Deprotonierung einzusetzenden Base. Dies ist angesichts der bekannten Bedeutung des Lösungsmittels für die Bildung und die Folgeaktionen der Silene und des Umstands, daß bei *in-situ*-Umsetzungen genannten Typs Tetrahydrofuran praktisch unvermeidlich ist, besonders wichtig. In der vorliegenden Arbeit berichten wir beispielhaft über das Verhalten des aus Tris(trimethylsilyl)silyl-magnesiumbromid und Pivalinaldehyd zugänglichen 2,2-Dimethyl-1-hydroxy-1-tris(trimethylsilyl)-silyl-propans **3**.

In ähnlicher Weise, wie in der ursprünglichen Form der Peterson-Reaktion Silylmethyl-Lithium-Derivate mit Carbonylverbindungen bis zu Olefinen durchreagieren, während die Reaktion der Silylmethyl-Grignard-Reagenzien auf der Stufe der Carbonyladdition stehen bleibt und die Isolierung der β -Hydroxyalkylsilane gestattet [6], gelingt es durch Einsatz des Tris(trimethylsilyl)silyl-magnesiumbromids **2** anstelle von **1**, bei der Umsetzung mit Carbonylverbindungen die entspr. α -Hydroxyalkyltris(trimethylsilyl)-silane in akzeptablen Ausbeuten zu isolieren. Darüber hinaus reagiert **2** auch mit Aldehyden und aromatischen Carbonylverbindungen im Sinne einer Grignard-Reagenzien vergleichbaren Carbonyladdition [7], während im Verhalten von **1** gegenüber diesen Derivaten vor allem dessen Reduktionswirkung dominiert [4]. **2** wird aus $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}-\text{Li} \cdot 3\text{THF}$ [8] und wasserfreiem Magnesiumbromid in Diethylether gewonnen und *in situ* eingesetzt.

Die Umsetzung von **2** mit Pivalinaldehyd in Ether bei -70°C liefert nach wäßriger Aufarbeitung 1-Hydroxy-2,2-dimethyl-1-tris(trimethylsilyl)silyl-propan **3** in Form einer wachsartigen sublimierbaren Masse (Schmp. 165°C , Ausb. 71%). Die Struktur wird durch IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Untersuchungen sowie durch Massenspektren abgesichert [9*].

Correspondence to: Prof. Dr. H. Oehme.

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

Kopf-Kopf-Dimerisierung von **4**. Die chemischen Verschiebungen für die einzelnen Atomgruppen entsprechen weitgehend denen vergleichbar strukturierter 1,2-Disilacyclobutane; die relative Hochfeldlage von $-66,34$ ppm für das Ring-Silicium-Atom im ^{29}Si -NMR-Spektrum – gegenüber bislang beobachteten -37 bis -48 ppm [1,2,11] – ist sicher auf das Substitutionsmuster am Ring-C-Atom zurückzuführen. Dies wird deutlich, bezieht man in den Vergleich das kürzlich im Arbeitskreis von Apeloig untersuchte 4-Adamantyl-3-triethylgermoxy-1,1,2,2,3-pentakis(trimethylsilyl)-trisila-cyclobutan ein, das für das 1-Si-Atom, dessen Umgebung mit den Ring-Si-Atomen von **5** in hohem Maße übereinstimmt, eine Verschiebung von $-75,91$ ppm aufweist [12]. Auch die hohe Intensität des Fragmentions $m/e = 348$, entspr. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiSi}(\text{SiMe}_3)_2^+$, verweist auf eine Si-Si-Verknüpfung im Cyclodimeren. Die Frage nach der *E*- bzw. *Z*-Anordnung der beiden tert-Butylgruppierungen kann auf der Basis der vorliegenden Spektraldaten nicht beantwortet werden. Dazu befindet sich eine Röntgenstrukturanalyse in Vorbereitung, deren Ergebnisse an anderer Stelle mitgeteilt werden. Insgesamt zeigt **4** damit das typische Verhalten sterisch hoch belasteter Silene, die bevorzugt einer Kopf-Kopf-Dimerisierung zu 1,2-Disilacyclobutanen unterliegen [13], während sterisch weniger beanspruchte Silaalkene in einer Kopf-Schwanz-Reaktion zu 1,3-Disilacyclobutanen dimerisieren.

Die Einwirkung überschüssigen Lithium-tert-butyls oder Lithiumphenyls auf **3** (Molverh. 4:1) führt zur Bildung des Neopentyl-tert-butyl-bis(trimethylsilyl)silans **6** bzw. des Neopentyl-phenyl-bis(trimethylsilyl)silans **7**. Tropft man die etherische Lösung von **3** zu dem entspr. Lithiumorganyl, so erfolgt nach Deprotonierung die Trimethylsilanolateliminierung, und das so gebildete reaktive Silen **4** addiert das im Überschuß vorhandene Organolithiumreagens (Schema 1). Das zunächst resultierende Carbanion wird bei der wäßrigen Aufarbeitung protoniert; **6** und **7** werden durch Destillation bzw. Sublimation abgetrennt und gereinigt (Ausb. **6**: 67%, **7**: 89%). **6** wurde bereits durch Brook beschrieben [3]; die dort angeführten Spektraldaten haben wir im wesentlichen bestätigt. Die für **7** vorgeschlagene Struktur wird durch NMR- und MS-Untersuchungen belegt [14*]. Deprotoniert man **3** in Gegenwart von 2,3-Dimethylbutadien, so erhält man im Ergebnis einer Cycloaddition des Silens **4** mit dem Dien 3,4-Dimethyl-6-tert-butyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-3-en **8** (Ausb. 60%) [15*]. Dies entspricht einem für reaktive Silene durchaus erwarteten Cycloadditionsverhalten [16].

Die vorgestellten Ergebnisse belegen erneut die Möglichkeit, über einen modifizierten Peterson-Me-

chanismus Silaalkene aufzubauen und zeigen mit dem Einsatz des Tris(trimethylsilyl)silyl-magnesiumbromids und der so erreichbaren Isolierung der α -Hydroxyalkylpolysilane einen generellen Syntheseweg auf, dessen breite Nutzung Gegenstand laufender Untersuchungen ist.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung der Arbeit. Den Herren Dr. M. Michalik und Dr. N. Stoll danken wir für die Aufnahme der NMR- bzw. Massenspektren.

Literatur und Bemerkungen

- 1 J. Ohshita, Y. Masaoka und M. Ishikawa, *Organometallics*, **10** (1991) 3775; J. Ohshita, Y. Masaoka, M. Ishikawa und T. Takeuchi, *Organometallics*, **12** (1993) 876.
- 2 D. Bravo-Zhivotovskii, V. Brande, A. Stanger, M. Kapon und Y. Apeloig, *Organometallics*, **11** (1992) 2326.
- 3 A.G. Brook, P. Chiu, J. McClenaghan und A.L. Lough, *Organometallics*, **10** (1991) 3292.
- 4 R. Wustrack und H. Oehme, *J. Organomet. Chem.*, **352** (1988) 95.
- 5 H. Oehme, R. Wustrack, A. Heine, G.M. Sheldrick und D. Stalke, *J. Organomet. Chem.*, **452** (1993) 33.
- 6 I. Fleming, in D. Barton und W.D. Ollis (Hrsg.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1979, S. 643.
- 7 C. Krempner und H. Oehme, in Vorbereitung.
- 8 G. Gutekunst und A.G. Brook, *J. Organomet. Chem.*, **225** (1982) 1.
- 9 2,2-Dimethyl-1-hydroxy-1-tris(trimethylsilyl)silyl-propan **3**: IR (Nujol): 3615 und 3596 cm^{-1} (OH), 3476 cm^{-1} (OH ass.); ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 0,23 (s, SiMe_3 , 27H), 0,97 (s, CMe_3 , 9H), 3,68 (s, OCH, 1H); ^{13}C -NMR (62,9 MHz, CDCl_3 , Zuordnung nach DEPT-Exp.): δ 2,29 (SiMe_3), 27,86 (CCH_3), 36,17 (CCH_3), 77,82 (OCH); ^{29}Si -NMR (59,6 MHz, CDCl_3): δ $-12,47$ (SiMe_3), $-77,17$ (SiSiMe_3); MS (CI) m/e (Fragmentation, % rel. Int.): 333 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 0,8), 319 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100), 317 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 65), 261 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$, 8), 244 ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiCHC}_4\text{H}_9]$, 53)
- 10 1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyl)-3,4-di-tert-butyl-1,2-disilacyclobutan **5**: ^1H -NMR (CDCl_3): δ 0,21 u. 0,33 (2s, SiMe_3 , 36H), 1,01 (s, CMe_3 , 18H), 2,15 (s, CH, 2H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , Zuordnung nach DEPT-Exp.): δ 2,20 u. 3,24 (SiMe_3), 31,85 (CCH_3), 34,25 (CCH_3), 50,37 ($\text{C}-^1\text{Bu}$); ^{29}Si -NMR (CDCl_3): δ $-13,11$ und $-14,32$ (SiMe_3), $-66,34$ (Ring-Si); MS (CI) m/e (Fragmentation, % rel.Int.): 487 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 1,8), 473 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 4,5), 431 ($\text{M}^+ - \text{CMe}_3$, 4,0), 348 ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2^+$, 100), 333 ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2^+ - \text{CH}_3$, 52).
- 11 A.G. Brook, R.K.M.R. Kallury und Y.C. Poon, *Organometallics*, **1** (1982) 987; K.M. Baines und A.G. Brook, *Organometallics*, **6** (1987) 692; A.G. Brook, S.N. Nyburg, W.F. Reynolds, J.-M. Chang, J.-S. Lee und J.-P. Picard, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 6750.
- 12 D. Bravo-Zhivotovskii, Y. Apeloig, J. Ovchinnikov, V. Igonin und Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, **446** (1993) 123.
- 13 G. Raabe und J. Michl, in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organo Silicon Compounds*, Wiley, New-York, 1989, Chap. 17, S. 1100.

- 14 Neopentyl-phenyl-bis(trimethylsilyl)-silan **7**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 0,19 (s, SiMe_3 , 18H), 0,94 (s, CMe_3 , 9H), 1,24 (s, CH_2 , 2H) 7,23–7,52 (m, arom., 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Zuordnung nach DEPT-Exp.): δ 0,22 (SiMe_3), 28,83 (CH_2), 31,56 (CMe_3), 33,36 (CMe_3); 127,25, 127,46, 135,44 u. 138,18 (aromat.); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ -45,25 (SiSiMe_3), -15,95 (SiMe_3); MS (CI) m/e (Fragmentation, % rel. Int.): 322 (M^+ , 27), 307 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100).
- 15 3,4-Dimethyl-6-tert-butyl-1,1-bis(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-3-en **8**: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, Zuordnung nach H,H-COSY-Exp.): δ 0,26 und 0,31 (2s, SiMe_3 , 18H); 1,08 (s, CMe_3 , 9H); 1,264, 1,279, 1,305, 1,320 (dd, $J = 4,46$ Hz und $J = 12,23$ Hz, SiCH , 1H); 1,46 1,51, 1,59 1,64 (2d, $J = 16,07$ Hz, SiCH_2 , 2H); 177 (s, $\text{C}=\text{CCH}_3$, 3H); 1,86 (s, $\text{C}=\text{CCH}_3$, 3H); 2,03, 2,07, 2,12 (verbr. pseudo-t, $J = 12,4$ Hz) und 2,209, 2,224, 2,258 2,273 (dd, $J = 4,45$ Hz und $J = 14,75$ Hz, $^t\text{BuCCH}_2$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol): δ 0,04 und 0,95 (SiMe_3), 16,74 (SiCH_2), 20,50 und 22,40 ($\text{MeC}=\text{CMe}$), 30,69 (CMe_3), 32,65 (CMe_3), 35,31 ($^t\text{BuCCH}_2$), 39,05 (SiCH), 126,20 und 129,11 ($\text{MeC}=\text{CMe}$); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ 49,36 (SiSiMe_3), 15,35 und 15,16 (SiMe_3); MS (CI) m/e (Fragmentation, % rel. Int.): 327 ($\text{M}^+ + \text{H}$, 55), 311 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 95), 253 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$, 80).

16 Zit. 13, S. 1095.