

UNTERSUCHUNGEN ÜBER GESPANNTE CYCLISCHE ACETYLENE, VI¹⁾

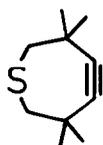
NACHWEIS DES 1,1-DIMETHYLSILA-4-CYCLOHEPTINS

S.F. Karaev und A. Krebs

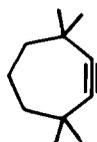
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 1 June 1973; received in UK for publication 18 June 1973)

Cyclooctin ist das kleinste in den α -Stellungen unsubstituierte Cycloalkin, das bisher isoliert wurde²⁾. Von den isolierbaren in den α -Stellungen substituierten Siebenring-Alkinen ist 1 wesentlich stabiler als 2³⁾; den Grund hierfür sehen wir in erster Linie in der größeren C-S-Bindungslänge (C-S: 1.81 Å; C-C 1.54 Å), die eine geringere Deformation der Winkel an der Dreifachbindung ermöglicht.



1

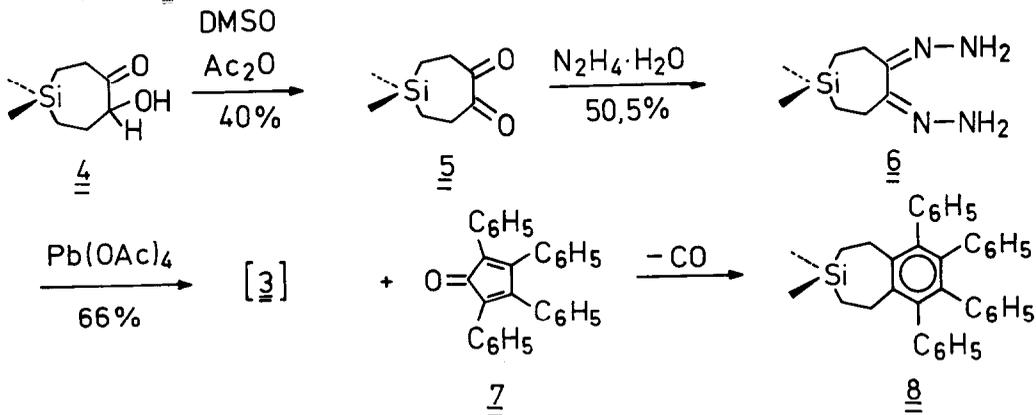


2



3

Daher stellten wir uns die Frage, ob- bei Fehlen des stabilisierenden Effekts der α -Methylgruppen- allein die größere C-S-Bindungslänge (1.88-1.92 Å) ausreicht, um 1,1-Dimethylsila-4-cycloheptin (3) isolierbar zu machen. Die Darstellung von 3 wurde analog zu der anderer Cycloalkine¹⁻³⁾ ausgehend vom Acyloin 4⁴⁾ auf folgendem Weg durchgeführt:



Bei der oxidativen Zersetzung von 6 mit Bleitetraacetat in Methylenchlorid ließ sich 3 nicht isolieren, da es zu reaktiv war. 3 ist aber in verdünnter (0.012 m) Methylenchlorid-Lösung bei + 4°C recht beständig; es hat unter diesen Bedingungen eine Halbwertszeit von 108 ± 3 Stunden, wie durch Abfangreaktionen mit 7 ermittelt wurde.

Aus diesen Untersuchungen kann man schließen, daß die größere C-Si-Bindungslänge in 3 zu einer erheblichen Stabilisierung im Vergleich zum unsubstituierten Cycloheptin⁵⁾ führt; sie reicht aber nicht aus, um 3 isolierbar zu machen. Diese Untersuchungen beweisen damit wieder den entscheidenden Einfluß der α -Methylgruppen für die Isolierbarkeit von 1.

Schmelz- bzw. Siedepunkte und wichtigste spektroskopische Daten

5: Sdp. 59-61°/0,1 Torr; MS: $m/e = 170$ (M^+); $^1\text{H-NMR}$ ⁶⁾: 0.17 (s, 6H, CH_3), 0.77-1.10 (AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 2.50-2.83 (BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, 4H, $\text{CH}_2\text{-C=O}$); IR: C=O 1720 cm^{-1} .

6: Schmp. 76-77° (Zers.); MS: $m/e = 198$ (M^+); $^1\text{H-NMR}$: 0.07 (s, 6H, CH_3), 0.60-0.96 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 2.32-2.78 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-C=N}$), zentriert um 5.55 (breites Signal, 4H, NH_2).

8: Schmp. 216-217°; MS: $m/e = 494$ (M^+); $^1\text{H-NMR}$: 0.02 (s, 6H, CH_3), 0.55-0.96 (AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, 4H, $\text{CH}_2\text{-Si}$), 2.62-3.03 (BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, 4H, benzyl.CH_2), 6.73 (s, 10H, arom.H.), 7.10 (s, 10H, arom.H.).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) V.Mitteilung: A.Krebs und G.Burgdörfer, Tetrahedron Lett. 1973, im Druck.
- 2) A.T.Blomquist und L.H.Liu, J.Am.Chem.Soc. 75, 2153 (1953).
- 3) A.Krebs und H.Kimling, Angew.Chem. 83, 540 (1971).
- 4) R.A.Benkeser und R.F.Cunico, J.Org.Chem. 32, 395 (1967); W.P.Weber, R.A. Felix, A.K.Willard und H.G.Boettger, J.Org.Chem. 36, 4060 (1971).
- 5) G.Wittig und J.Meske-Schüller, Liebigs Ann.Chem. 711, 68 (1968).
- 6) δ -Skala, 5 und 8 in CCl_4 , 6 in CDCl_3 , 40°C, Varian-A-60.