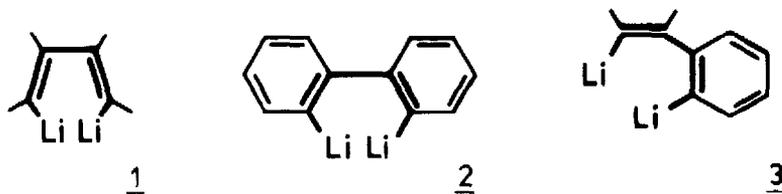


cis,cis-1.5-DILITHIUM-3-R-3-ALKOXY-PENTADIENE-1.4
SILACYCLOHEXADIENE-2.5

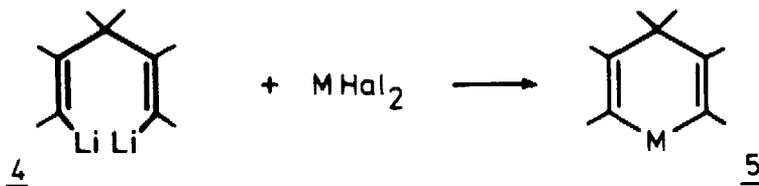
Von Gottfried Märkl und Peter Hofmeister
Institut für Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 15 July 1976; received in UK for publication 2 August 1976)

Im Gegensatz zu den zahlreichen Dilithiumalkanen [1] sind nur wenige für Ring-
schlußreaktionen geeignete, ungesättigte Dilithiumverbindungen bekannt. Es sind
dies hauptsächlich die für die Synthese von Heterocyclopentadienen geeigneten
Systeme vom cis,cis-1.4-Dilithiumbutadienotyp 1, z.B. 1.4-Dilithium-1.2.3.4-te-
traphenyl-butadien [2], die o.o'-Dilithiumdiphenyle 2 [3] und die 1.4-Dilithium-
vinylbenzole des Typs 3 (z.B. 2-Lithium-cis-1.2-diphenyl-1-(2-lithiumphenyl)-
äthylen [4] und 1-Lithium-1-phenyl-2-(2-lithiumphenyl)-hexen-1 [5]):

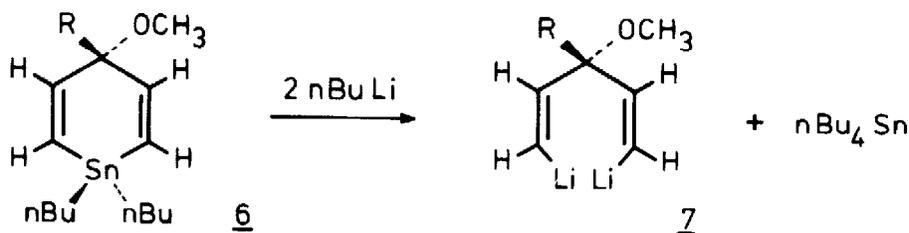


cis,cis-1.5-Dilithium-pentadiene-1.4 4 als geeignete bifunktionelle Metallorga-
nika für die Synthese von Heterocyclohexadienen 5 sind bislang nicht bekannt:



Wir berichten jetzt über einen einfachen Zugang zu Dilithiumverbindungen des
Typs 4. In Analogie zu der von D. Seyferth [6] beschriebenen Darstellung von
Vinylolithium durch die Spaltung von Tetravinylzinn mit Phenyllithium unterlie-
gen die von uns beschriebenen 1.1-Di-n-butyl-2-R-3-alkoxy-1.4-dihydrostannaben-
zole [7] (R=Aryl, Alkyl) 6 bei der Umsetzung mit nBuLi in Pentan bei 0°C glatt

der Spaltung zu den *cis,cis*-1.5-Dilithium-3-R-3-alkoxy-pentadienen 7 und Tetrabutylzinn:

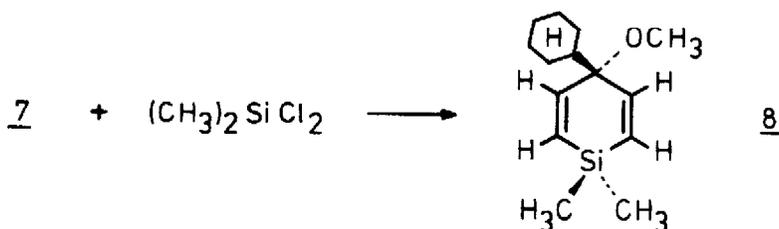


Die zunächst untersuchte Dilithiumverbindung 7, $R = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ scheidet sich als gelbes, in Pentan unlösliches Pulver ab, sie kann durch Filtration in der Umkehrfritte unter Reinststickstoff in Substanz isoliert und auf diese Weise gleichzeitig von der Hauptmenge des gebildeten Tetrabutylzinns abgetrennt werden. Die ungewöhnliche Stabilität von 7 läßt vermuten, daß die 3-Methoxygruppe durch Komplexbildung zu dieser Stabilisierung beiträgt.

Mit der leichten Zugänglichkeit der Dilithiumverbindungen 7 eröffnet sich eine sehr allgemeine und einfache Methode zur Darstellung von Heterocyclohexadienen-2.5 durch die Umsetzung von 7 mit Dihalogeniden der Elemente der 3., 4. und 5. Haupt- und möglicherweise Nebengruppen (orientierende Versuche liegen vor) entsprechend dem Formelbild 4 \rightarrow 5.

Da bislang nur wenige Silacyclohexadiene bekannt sind (1.1-Dichlor-1-sila-cyclohexadien-2.4 [8], 1-Chlor-1-methyl-2.3.4.5-tetraphenyl-1-silacyclohexadien-2.4 [9], 1.1-Dimethyl-2.3.4.5-tetraphenyl-1-silacyclohexadien-2.4 [10]), untersuchten wir zunächst die Umsetzung von Dihalogensilanen $R_1R_2\text{SiHal}_2$ mit 7.

Die ätherische Lösung von 7, $R = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ reagiert augenblicklich mit Dimethyldichlorsilan zum 1.1-Dimethyl-3-cyclohexyl-3-methoxy-silacyclohexadien-2.5 8:



Das Silacyclohexadien 8 wie die anderen hier beschriebenen Produkte werden zunächst im rotierenden Kugelrohr destilliert, da meist noch geringere Mengen von destillativ nicht abtrennbarem Tetrabutylzinn als Verunreinigung vorliegen, erfolgt die Feinreinigung durch präp. GC (Varian-Aerograph, Serie 1860-42, 3% SE-30 auf Varapost 60-80-mesh)*.

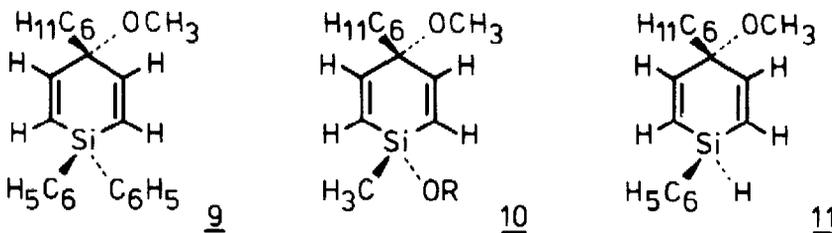
* von allen Produkten liegen richtige Elementaranalysen vor.

8, Ausb. 68% (bezogen auf den Sn-Ring); Destillation im Kugelrohr bei 75°C (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr; farbloses Öl;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); Si-CH₃: $\delta=0.12$ ppm (s); OCH₃: 3.14 ppm (s); Vinyl-H: AB-Spektrum, $Z=374$ Hz; $J_{AB}=15$ Hz; $f_1-f_3=20$ Hz;

MS (CH 7, 70 eV); [C₁₄H₂₄OSi]⁺, $m/e=236$ (rel.Int.26%); [M-CH₃]⁺, 221 (14%); [M-C₆H₁₁]⁺, 153 (100%); [153-CH₂]⁺, 139 (26%); [139-CH₄]⁺, 123 (51%);

Durch Umsetzung von 7 mit Diphenyldichlorsilan, Dichlor-*t*-butoxy-methylsilan [11], Dichlor-*i*-propoxy-methyl-silan [11] und mit Dibromphenylsilan [12] wurden die Silacyclohexadiene 9, 10 (a, R=-C(CH₃)₃; b, R=-CH(CH₃)₂) und 11 mit nucleofugen Abgangsgruppen am Silicium dargestellt.



9, Ausb.69%; Sdp. 160° (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr, farbloses, hochviskoses Öl, das nach einiger Zeit kristallin erstarbt, Schmp. 85°C (aus Petroläther (50-70)).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); OCH₃: $\delta=3.20$ ppm (s); Vinyl-H: AB-Spektrum, $Z=391$ Hz, $J_{AB}=15$ Hz; $f_1-f_3=18$ Hz; Phenyl-H: 7.15-7.65 ppm;

MS; [C₂₄H₂₈OSi]⁺, $m/e=360$ (rel.Int.4%); [M-C₆H₁₁]⁺, 277 (100%); [277-CH₃OH]⁺, 245 (29%);

Die am Silizium unsymmetrisch substituierten Silacyclohexadiene 10 und 11 liegen wie erwartet als cis/trans-Gemische vor, von denen ein Stereoisomeres zu etwas höheren Anteilen entsteht; eine gaschromatographische Trennung war bislang nicht möglich. Konfiguration und Konformation dieser erstmals dargestellten Silacyclohexadiene-2.5 bedürfen gesonderter Untersuchungen.

10a, R=C(CH₃)₃; Ausb. 49%; Sdp. $\sim 80^\circ\text{C}$ (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr, farbloses Öl;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) des Isomerengemisches (Werte des 2. Isomeren in Klammern);

Si-CH₃: $\delta=0.17$ (0.13) ppm (s); OC(CH₃)₃: 1.18 (1.18) ppm (s); Vinyl-H: AB-Spektrum, $Z=376$ (373) Hz, $J_{AB}=15$ (15) Hz; $f_1-f_3=18$ (18) Hz;

MS; [C₁₇H₃₀O₂Si]⁺, $m/e=294$ (rel.Int.< 1%); [M-C₆H₁₁]⁺, 211 (100%); [211-C₄H₈]⁺, 155 (59%); [M-CH₄]⁺, 278 (4%);

11, Ausb. 46%; Sdp. 110°C (Luftbadtemp.)/ 10^{-2} Torr, farbloses Öl;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) des Isomerengemisches (Werte des 2. Isomeren in Klammern); OCH₃:

$\delta=3.55$ (2.60) ppm (s); Si-H: 1.22 (1.12) ppm (s); Vinyl-H: AB-Spektrum, $Z=326$ (328) Hz,

$J_{AB}=14$ (14) Hz; $f_1-f_3=26$ (24) Hz; Phenyl-H: 7.60-8.00 (M);

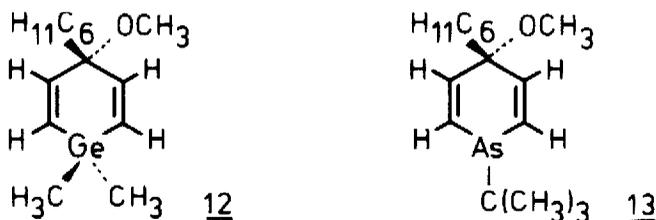
Die ebenso glatte Zugänglichkeit der Germacyclohexadiene-2.5 wird mit der Umsetzung von 7 mit Diphenylgermaniumdichlorid [13] zu 1.1-Diphenyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-germacyclohexadien-2.5 12 bewiesen.

12, Ausb. 76%; Sdp. 170°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr, farbloses Öl, das nach kurzer Zeit kristallin erstarzt; Schmp. 82°C (aus n-Pentan);

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃); OCH₃: δ=3.22 ppm (S); Vinyl-H: entartetes AB-Spektrum, δ= 6.53 ppm (S); Phenyl-H: 7.15-7.65 ppm (M);

MS; [C₂₄H₂₈⁷⁴GeO]⁺, m/e=406 (rel.Int. ~ 1%); [M-CH₃]⁺, 391 (27%) [M-C₆H₁₁]⁺, 323 (100%); [323-CH₃OH]⁺, 291 (10%);

Während die Umsetzung von 7 mit Dichlorphosphanen offensichtlich durch Halogen/Metallaustauschreaktionen gestört ist, reagieren die Dihalogenarsine glatt unter Bildung des - auf Grund der Inversionsstabilität des Arsens zu erwartenden - cis/trans-Isomerengemisches. Mit tert. Butyldichlorarsin entsteht das 1-tert. Butyl-4-cyclohexyl-4-methoxy-1.4-dihydroarsenin 13.



13, Ausb. 55%, Sdp. 80°C (Luftbadtemp.)/10⁻² Torr, farbloses Öl.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) cis/trans-Gemisch (Werte des 2. Isomeren in Klammern); C(CH₃)₃: 1.17 (1.15) ppm (S); OCH₃: 3.17 (3.00) ppm (S); Vinyl-H: AB-Spektrum, Z=375 (378) Hz, J_{AB}= 13 (13) Hz; f₁-f₃= 24 (35) Hz;

MS; [C₁₆H₂₇AsO]⁺, m/e=310 (rel.Int. 43%); [M-C₆H₁₁]⁺, 227 (100%); [297-C₄H₈]⁺, 171 (53%) ([4-Methoxyarsenin·H]⁺); [M-C₄H₉]⁺, 253 (40%); [253-OCH₃]⁺, 222 (25%) ([4-Cyclohexylarsenin]⁺);

Die 1.4-Dihydroarsenine vom Typ 13 wie die analogen Phosphorverbindungen sind auch durch direkte radikalische oder basenkatalysierte (LiNH₂/NH₃fl) Cycloaddition [14] von RAsH₂ (R=C₆H₅, C(CH₃)₃) an die 3-Alkoxy-3-R-pentadiene-1.4 zugänglich (z.B. 1.4-Diphenyl-4-methoxy-1.4-dihydroarsenin, Ausb. 45%, Schmp. 104-105°C (aus EtOH)), während die beschriebenen Sila- und Germanocyclohexadiene weder durch Cycloadditionsreaktionen noch durch Si/Sn-Austausch aus den entspr. 1.4-Dihydrostannabenzolen dargestellt werden können.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Bd.13/I, 97-170(1970); [2] L.I.Schmith u. H.H.Hoehn, J.Am.chem.Soc. 63, 1184(1941); [3] H.Gilman u. R.D. Gorsich, *ibid.* 77, 6380(1955); S.A.Kandil u. R.E.Dessy, *ibid.* 88, 3027(1966); [4] J.J.Eisch u. W.C.Kaska, *ibid.* 84, 1501(1962); [5] J.E.Mulvaney, Z.G.Gardlund, Sh.L.Gardlund u. D.J.Norton, *ibid.* 88, 476(1966); [6] D.Seyferth u. M.A.Werner, *ibid.* 83, 3583(1961); siehe auch: D.Seyferth u. J.F.Helling, Chem. and Ind. (London) 1961, 1568; D.Seyferth u. M.A.Weiner, J.Org.Chem. 26, 4797(1961); D.Seyferth u. M.A.Werner, J.Am.chem.Soc. 84, 361(1962); [7] G.Märkl u. F.Kneidl, Angew.Chem. 85, 990(1973); [8] R.A.Benkeseu u. R.F.Cunico, J.Organomet.Chem. 4, 284(1965); [9] V.Hagen u. K.Rühlmann, Zeitschr.f.Chemie 9, 309(1969); [10] G.Märkl u. P.L.Merz, Tetrahedron Letters 1971, 1303; [11] U.Wannagat u. P.Geymayer, Mh.Chem. 95, 1095(1964); [12] P.A. McCusker u. E.L.Reilly, J.Am.chem.Soc. 75, 1583(1953); [13] F.Rijkens u. G.J.M. van der Kerk, Rec.Trav.Chim. 83, 723(1964); [14] G.Märkl, D.Matthes, A.Donaubauer u. H.Baier, Tetrahedron Letters 1975, 3171;